

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF  
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

# MEMOIRE

Présenté par

SAADOUNE SOUHILA

En vue de l'obtention du diplôme de

# MAGISTER

Option : Electrochimie

Thème

*Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels :  
application à la corrosion des aciers de construction*

Soutenu le : 22 / 06 / 2010

Devant le jury :

Président :	A.OURARI	professeur	U.F.A.S. Sétif
Examineurs :	D.ABDI	Professeur	U.F.A.S. Sétif
	F.BENGHANEM	Maitre de conférences	U.F.A.S. Sétif
Rapporteur :	S.KERAGHEL	Maitre de conférences	U.F.A.S. Sétif

2009/2010

## *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'U.F.A de Sétif, sous la direction de Madame S. KERAGHEL, Maître de conférences à l'université Ferhat ABBAS, à qui j'exprime ma profonde reconnaissance pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de proposer et de diriger ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur A.OURARI pour sa disponibilité, ses orientations et pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté à examinateur et de présider le jury de ce travail.*

*Je remercie également les membres de jury : Dr. Dj.ABDI, Professeur à l'université Ferhat ABBAS et Dr. F.BENGHANEM, Maître de conférences à l'université Ferhat ABBAS de Sétif pour avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury.*

*Je voudrais exprimer tous mes remerciements au Dr. K.OUARI pour son aide et ses conseils précieux.*

*Je remercie avec une grande gratitude Monsieur H. DERAFA, pour l'aide qu'il m'a fournie.*

*En fin, je tiens à remercier mes amies et collègues de promotion, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation.*

*Je ne peux oublier mes parents qui ont tout fait pour moi pour que ce travail soit achevé avec succès .Qu'ils soient gracieusement et sincèrement remerciés pour leur dévouements.*

**Liste des figures**

**Fig.I.1 :** Diagramme de stabilité du fer dans l'eau.

**Fig. I.2 :** Evolution de la composition de la phase interstitielle aqueuse.

**Fig.I. 3 :** Dégradation due à la corrosion.

**Fig.I.4 :** Mécanisme de corrosion des aciers d'armatures

**Fig. I.5 :** Expansion selon le degré d'oxydation du fer

**Fig.I.6 :** Mécanisme de carbonatation du béton

**Fig.II.1:** Signal potentiel – temps, voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de tension...

**Fig. II.2 :** Voltampérométrie cyclique d'un couple réversible ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) en milieu  $H_2SO_4$  1M

**Fig.II.3 :** Courbe de polarisation dans la région anodique et cathodique

**Fig.II.4 :** Droites de Tafel

**Fig.II.5 :** Transitions électroniques

**Fig.II.6 :** Dispositif expérimentale utilisé pour les mesures

**Fig.III.1 :** Spectre UV-vis d'inhib

**Fig.III.2 :** Structure cristallographique d'inhib. 1

**Fig.III.3 :** Spectre UV-vis d'inhib. 2

**Fig.III.4 :** Spectre RMN  $^1H$  de inhib. 2

**Fig. III.5 :** Spectre RMN  $^{13}C$  d'inhib .2

**Fig. IV.1 :** Courbes de Tafel obtenues pour des solutions avec 0.8 M NaCl à différents temps d'immersion

**Fig.IV.2 :** Evolution de la résistance de polarisation en fonction de temps d'immersion en présence de 0.8 M NaCl

**Fig.IV.3 :** Courbe de polarisation de l'acier pour 0.8 NaCl à différents temps d'immersion

**Fig.IV.4 :** Micrographie de l'acier F10 immergé dans la solution électrolytique et son spectre EDX correspondant

**Fig.IV.5 :** Courbe de Tafel pour les différentes concentrations de inhib.1 en présence de 0.8 M NaCl

**Fig.IV.6:** Courbe de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations en inhib (1) et 0.8 M NaCl

**Fig.IV.7 :** Courbe de polarisation pour différentes concentrations de inhib.1 en présence de 0.8M NaCl

**Fig.IV.8 :** Evolution de taux d'inhibition en fonction de temps d'immersion

**Fig.IV.9 :** Micrographie de l'acier F10 immergé dans la solution électrolytique en présence de  $10^{-4}$ M d'inhib. 1 et son spectre EDX correspondant

**Fig.IV.10 :** Micrographie de l'acier F10 immergé dans la solution électrolytique en présence de  $10^{-3}$ M d'inhib .1 et son spectre EDX correspondant

**Fig.IV.11 :** Micrographie de l'acier F10 immergé dans la solution électrolytique en présence de  $5.10^{-5}$ M d'inhib .1 et son spectre EDX correspondant

**Fig.IV.12:** Courbe de Tafel pour différentes concentrations en inhib.2 en présence de 0.8NaCl

**Fig.IV.13:** Courbe de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations en inhib(2) et 0.8 M NaCl

**Fig.IV.14 :** Courbe de polarisation pour différentes concentrations de inhib.2 en présence de 0.8M NaCl

**Fig.IV.15:** Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion

**Fig.IV.16:** Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion

**Fig.IV.17:** Courbes de Tafel obtenues pour les différentes concentrations de inhib.1 dans la solution électrolytique chlorurée

**Fig.IV.18:** Courbes de Tafel obtenues pour les différentes concentrations de inhib.2 dans la solution électrolytique chloruré

**Fig.IV.19 :** Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de température pour différentes concentrations en inhib.1

**Fig.IV.20 :** Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de température pour différentes concentrations en inhib.2

**Fig.IV.21:** Evolution du taux d'inhibition en fonction de température pour différentes concentrations en inhib.1

**Fig.IV.22:** Evolution du taux d'inhibition en fonction de température pour différentes concentrations en inhib.2

**Fig.IV.23:** Droites d'Arrhenius tracées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour différentes concentrations de inhib.1

**Fig.IV.24:** Droites d'Arrhenius tracées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour différentes concentrations en inhib.2

**Fig.IV.25 :** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier de construction F10 en présence de de 0.8M NaCl en présence de inhib.1 et inhib.2 à 30°C

**Fig.IV.26:** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier de construction F10 en présence de de 0.8M NaCl en présence de inhib.1 et inhib.2 à 30°C

**Fig.IV.27:** Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier de construction F10 en présence de 0.8M NaCl et en présence de inhib.1 et inhib.2 à 30°C

**Fig.IV.28:** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans la solution électrolytique chloruré en présence inhib.1 à différentes températures

**Fig.IV.29:** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans la solution électrolytique chloruré en présence inhib.2 à différentes températures

**Fig.IV.30 :** Variation de  $\Delta G_{ads}^0$  en fonction de la température

**Liste des tableaux**

**Tableau I. 1 :** Différents types de corrosion

**Tableau II. 1 :** composition de l'acier de F10

**Tableau IV.1:** Caractéristiques électrochimiques relatives à l'oxydation de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8NaCl à différents temps d'immersion

**Tableau IV.2 :** Les paramètres de la corrosion de F10 en présence de différentes concentration en inhib. 1 pour différents temps d'immersion

**Tableau IV.3 :** Les paramètres de la corrosion de F10 en présence de différentes concentration en inhib. 2 pour différents temps d'immersion

**Tableau IV.4 :** Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M NaCl et en présence de différentes concentrations en inhib. 1

**Tableau IV.5 :** Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M NaCl et en présence de différentes concentrations en inhib. 2

**Tableau IV.6 :** les énergies d'activation  $E_a$  pour l'acier de construction F10 en absence et en présence diférntes concentrations de inhib. 1 et (inhib. 2

**Tableau IV.7 :** Paramètres thermodynamiques de inhib. 1 et inhib. 2 en milieu corrosif pour différentes températures

# SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

## CHAPITRE I : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUES

<i>I.1-Notions théoriques sur la corrosion.....</i>	<i>3</i>
<i>I.1.1-Définition de la corrosion.....</i>	<i>3</i>
<i>I.1.2-Types de corrosion .....</i>	<i>3</i>
<i>I.1.3- Corrosion de l'acier.....</i>	<i>3</i>
<i>I.1.4-Application de diagramme potentiel-pH. ....</i>	<i>5</i>
<i>I.2- Notions sur le béton et la corrosion de l'acier dans le béton armé.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.1-Aspect historique.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.2- Notions sur le béton.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.2.1- Le béton.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.2.2- Le béton armé.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.2.3-Granulats.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.2.4- Le ciment.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.2.5- Eau de gâchage.....</i>	<i>7</i>
<i>I.2.2.6- L'eau interstitielle du béton.....</i>	<i>7</i>
<i>I.2.3-Corrosion de l'acier dans le béton .....</i>	<i>7</i>
<i>I.2.3.1- Les phases de dégradation du béton .....</i>	<i>8</i>
<i>I.2.3.2 processus de corrosion.....</i>	<i>9</i>
<i>I.2.3.3- Natures des produits de corrosion.....</i>	<i>11</i>

<i>I.2.3.4 Les facteurs influents sur la corrosion des armatures du béton.....</i>	<i>12</i>
<i>I.2.3.4.1- Influence de la carbonatation.....</i>	<i>12</i>
<i>I.2.3.4.2- influence de la teneur en chlorures.....</i>	<i>13</i>
<i>I.2.3. 4.3- Influence de l'oxygène.....</i>	<i>15</i>
<i>I.2.3. 4.4- Influence des fissures.....</i>	<i>15</i>
<i>I.2.3. 4.5- Influence de l'humidité.....</i>	<i>15</i>
<i>I.2.3.4.6- Différence de potentiel.....</i>	<i>16</i>
<i>I.3-La protection contre la corrosion.....</i>	<i>16</i>
<i>1.3.1-Moyens de lutte contre la corrosion .....</i>	<i>16</i>
<i>I.3.2-Généralités sur les inhibiteurs de corrosion.....</i>	<i>17</i>
<i>I.3.2.1-Définition.....</i>	<i>17</i>
<i>I.3.2.2- Propriétés et classes d'inhibiteurs.....</i>	<i>17</i>
<i>I.3.2.3-Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....</i>	<i>19</i>
<i>I.4- Protection contre la corrosion des armatures dans le béton.....</i>	<i>20</i>
<i>I.4.1- couverture des armatures.....</i>	<i>20</i>
<i>I.4.2- revêtements anticorrosion .....</i>	<i>21</i>
<i>I.4.3- Protection cathodique.....</i>	<i>21</i>
<i>I.4.4- Protection des armatures par les inhibiteurs de corrosion.....</i>	<i>21</i>
<i>I.4.4.1- Amines et aminoalcools.....</i>	<i>22</i>
<i>I.4.4.2- Monofluorophosphates.....</i>	<i>24</i>
<i>I.4.4.3-Nitrite de calcium.....</i>	<i>24</i>
<i>I.5- Bases de schiff.....</i>	<i>29</i>

## CHAPITRE II :

<i>A-Méthodes d'études</i> .....	31
<i>II.1-Méthode électrochimique</i> .....	31
<i>II.1.1-Introduction</i> .....	31
<i>II.1.2- La voltampérométrie cyclique (VC)</i> .....	31
<i>II.2-Méthodes d'analyse physico-chimique</i> .....	34
<i>II.2.1-La microscopie électronique à balayage(MEB)</i> .....	34
<i>II.2.2-Spectroscopie infra rouge</i> .....	35
<i>II.2.3-Spectrophotométrie ultraviolet visible UV vis</i> .....	35
<i>II.2.4- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN</i> .....	36
<i>II.2.5-Spectroscopie par diffraction des rayons X</i> .....	36
<i>II.3-Conditions opératoires</i> .....	36
<i>II.3.1- Introduction</i> .....	36
<i>II.3.2- Matériau étudié</i> .....	37
<i>II.3.3- Chaine de mesure électrochimique</i> .....	37
<i>II.3.4- Préparation des échantillons</i> .....	37
<i>II.3.5- Electrolyte</i> .....	38
<i>I.3.6- Conditions de travail</i> .....	38

## CHAPITRE III :

<i>III.1- Synthèse chimique des composés organiques</i> .....	39
<i>III.1.1-Synthèse chimique de 1-(3-methyl-4H-1,4-benzothiazin-2-yl)ethanone (inhib.1)</i> ...	39

III.1.2- Synthèse chimique de 2-Oxo-4-pentylidene-3'-iminophenol ( <i>Inhib.2</i> ).....	39
III.1.3-Caractérisation des produits synthétisés .....	40
III.1.3.1-méthodes d'identification.....	40
III.1.3.2-Caractérisation de <i>inhib. 1</i> .....	41
III.1.3.3-Caractérisation de <i>inhib. 2</i> .....	44

## CHAPITRE IV : ETUDE DE L'INHIBITION, INTERPRETATION DES RESULTATS

IV. I- comportement électrochimique de l'acier F10 en absence d'inhibiteur de corrosion..	48
IV.I.1-Effet du temps d'immersion sur le comportement électrochimique de l'acier F10 en présence des ions chlorure.....	48
IV.I.2- comportement électrochimique de l'acier F10 en présence d' <i>inhib. 1</i> .....	52
Etude de pouvoir inhibiteur du <i>inhib. 1</i> en présence de chlorures en fonction du concentration et du temps d'immersion.....	52
IV.I.3- comportement électrochimique de l'acier F10 en présence d' <i>inhib. 2</i> .....	59
Etude de pouvoir inhibiteur de <i>inhib. 2</i> en présence de chlorures en fonction de la concentration et du temps d'immersion.....	59
IV.II- Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés.....	64
Conclusion.....	28
References bibliographiques	

La corrosion des armatures est une des causes majeures de dégradation des structures et ouvrages en béton armé. La durée de vie de ces structures en béton armé est conditionnée par la réponse aux agressions physiques et chimiques de l'environnement, ainsi que par la capacité des matériaux constitutifs à se protéger contre ces attaques. Pour optimiser le dimensionnement et réaliser des ouvrages plus résistants et plus durables, les concepteurs ont besoin de connaître le processus de corrosion et ses interactions environnementales et structurelles. La corrosion se développe principalement suite à deux processus: la carbonatation du béton et l'attaque par les chlorures qui, lorsqu'ils se trouvent en quantité suffisante à la surface de l'armature, génèrent des piqûres de corrosion. Ce processus est rapide en terme cinétique et fortement localisé. Quand la corrosion devient importante, le comportement mécanique de la structure change. Ceci est essentiellement dû à la diminution de la section d'armature corrodée. Le volume de l'acier corrodé est nettement plus important que celui de l'acier sain. Cette augmentation volumétrique génère des pressions sur le béton et des fissurations. Ce qui rend facile la diffusion de l'oxygène et du milieu agressif.

En raison de l'importance des dommages causés par la corrosion, de nouveaux défis se présentent aujourd'hui, à savoir le développement de technologie de protection plus sûre non nuisible à l'environnement et économiquement rentable.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. L'emploi de ces derniers est conditionné par certains paramètres comme la non toxicité, l'efficacité à faible concentration, la stabilité en présence des autres constituants du milieu à la température d'utilisation, l'adhérence du film protecteur et leur homogénéité à la surface.

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif de ce travail qui consiste à étudier la protection de l'acier de construction F10, dans un milieu chloruré simulant l'interface (armature / béton) par deux nouveaux composés organiques : une amine hétérocyclique et une base de Schiff nommées respectivement :

2-Acetyl-3-methyl-4H-1,4-benzothiazine (inhib. 1)

2-Oxo-4-pentylidene-3'-iminophenol (inhib.2)

La démarche adoptée pour mener à bien ce travail, se résume en une étude électrochimique par voltampérométrie cyclique pour la détermination des paramètres de corrosion de l'acier F10 dans le milieu d'étude et l'efficacité inhibitrice des deux composés organiques.

L'influence de la température sur la corrosion et son inhibition est étudiée dans le but de comprendre et proposer le mécanisme mis en jeu lors de cette corrosion. L'étude est complétée par des examens au microscope à balayage électronique afin de confirmer les résultats électrochimiques.

La synthèse des deux composés organiques est effectuée par collaboration avec le professeur *OURARI* directeur de recherche au laboratoire d'électrochimie d'ingénierie, moléculaire et catalyse redox (*L.E.I.M.C.R*) de l'UFA de Sétif.

Le mémoire est composé de quatre chapitres :

*Le chapitre I* résume des notions générales sur le béton, la corrosion des aciers dans ce milieu, les inhibiteurs de corrosion et les principaux travaux bibliographiques concernant la lutte contre le phénomène de corrosion des armatures du béton par différents inhibiteurs.

*Le chapitre II* présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

*Le chapitre III* explicite le mode de synthèse des inhibiteurs étudiés et leurs caractéristiques physico-chimiques obtenues par les différentes méthodes spectroscopiques d'analyse (*UV - vis, IR, RMN, RX*).

*Le chapitre IV* regroupe les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations .Il est divisé en deux parties essentielles :

- ✓ L'étude du comportement électrochimique de l'acier F10 en présence et en absence des deux inhibiteurs en fonction du temps d'immersion et l'influence de la concentration de ces derniers dans le milieu agressif.
- ✓ L'étude de l'effet de la température sur les paramètres de corrosion de l'acier F10 et son inhibition par inhib. 1 et inhib. 2.

***1.1-Notions théoriques sur la corrosion***

***1.1.1-Définition de la corrosion***

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui même.

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [1,2].

***1.1.2-Types de corrosion***

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion dans lesquelles cinq types principaux ont été identifiés ( *Tableau 1* ).

***1.1.3- Corrosion de l'acier***

La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante :



Quand le fer se corrode, la vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui en principe est beaucoup plus lente (contrôle cathodique).

En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques.

La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante: (processus appelé dépoliarisation)



En ajoutant les équations (I-1) et (I-3) qui font intervenir la réaction:



On obtient l'équation (I-5)

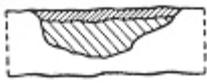


L'hydroxyde ferreux, Fe(OH)<sub>2</sub> compose la barrière de diffusion à l'interface métal solution à travers la quelle l'O<sub>2</sub> doit diffuser. Le pH de Fe(OH)<sub>2</sub> saturé est d'environ 9.5. La couleur de Fe(OH)<sub>2</sub> bien que blanche quant il est pur, et normalement verte ou noir-vert à cause d'un début d'oxydation à l'air. La surface extérieure du film d'oxyde exposée à l'oxygène dissous, se transforme d'hydroxyde ferreux en hydroxyde ferrique hydraté ou en hydroxyde ferrique :



L'hydroxyde ferrique hydraté de couleur orange à brun-rouge compose la plus grande partie de la rouille ordinaire. Le Fe(OH)<sub>3</sub> saturé a un pH presque neutre [4].

**Tableau 1. Différents types de corrosion [3]**

<i>Types</i>	<i>Caractéristiques</i>	<i>Exemples</i>
 1.uniforme	Attaque de toute la surface du métal. C'est la forme la plus courante.	Oxydation; dissolution active dans l'acide; oxydation et passivité anodiques; polissage chimique et électrochimique; corrosion atmosphérique.
 2.localisée	Certains secteurs de la surface du métal se corrodent à des taux plus élevés que d'autres dus à l'hétérogénéité de surface dans le métal, l'environnement ou dans la géométrie de la structure dans l'ensemble.	Corrosion par crevasse; corrosion bimétallique ; corrosion intergranulaire.
 3.corrosion par piqûres	Attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation	Corrosion par Piqûre des métaux passifs tels que les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, etc., en présence des ions spécifiques, par exemple ions Cl <sup>-</sup> .
 4.dissolution sélective	Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage	Dézincification des laitons (Cu-Zn).
5. Corrosion sous contrainte	Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique	Corrosion- Érosion, corrosion sous tension, corrosion par fatigue

1.1.4-Application de diagramme potentiel - pH

- ❖ En milieu acide ( $\text{pH} < 4$ ) ; la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  est élevée ; l’hydroxyde ferreux est dissous. Le taux de corrosion est important et ne dépend pratiquement que de la vitesse de diffusion de l’hydrogène et de l’oxygène.
- ❖ En milieu neutre ( $4 < \text{pH} < 10$ ) le taux de corrosion est pratiquement indépendant du pH car il se forme en surface de l’hydroxyde ferreux, soluble mais continuellement renouvelable par la corrosion sous – jacente. La surface du fer est donc toujours en contact avec un film de solution alcaline saturée d’hydroxyde ferreux hydraté dont le pH est environ 9.5 quel que soit le pH du milieu.
- ❖ En milieu basique ( $\text{pH} > 10$ ) le fer se passive surtout en présence d’oxygène et la vitesse de corrosion diminue.

Le professeur **Pourbaix** à établi pour nombreux métaux des diagrammes basés sur les tensions d’équilibre des réactions électrochimiques en fonction du pH de la solution. Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, en fonction du pH et de la tension. Ces diagrammes, sont établis généralement à 25°C.

Dans le cas du fer, il apparaît trois domaines distincts(Fig.1.1) [5,6].

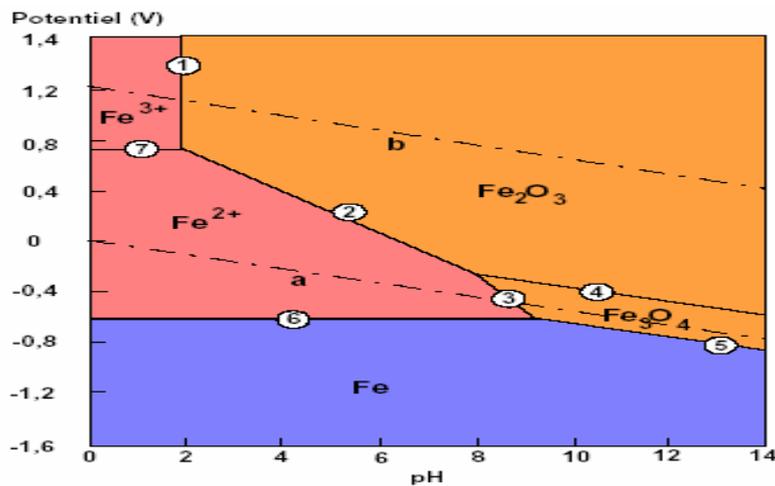


Fig.1.1: Diagramme de stabilité du fer dans l'eau [6].

## *1.2- Notions sur le béton et la corrosion de l'acier dans le béton armé*

### *1.2.1-Aspect historique*

L'apparition des premiers bétons se situe à la fin de **XIX** ème siècle lorsque la chaux hydraulique liant utilisé jusqu'alors, est remplacée par le ciment portland. C'est vers **1870** que l'on introduit des barres d'acier dans le béton afin de compenser sa faible résistance à la déformation et plus particulièrement à la traction. Le béton armé est né. Ce n'est ce pendant que vers **1900** que le béton armé remplace peu à peu les structures métalliques dans la construction d'ouvrage de génie civil. Les premières théories des calculs statiques apparaissent **30** ans plus tard.

### *1.2.2- Notions sur le béton*

#### *1.2.2.1- Le béton*

Le béton est un assemblage de granulats, par un mélange de ciment, éventuellement d'additions minérales et / ou d'adjuvants organiques, et d'eau (*Fig.I. 2*)

#### *1.2.2.2- Le béton armé*

Le béton armé est l'intime assemblage de barres d'acier et de béton afin de compenser la mauvaise tenue de ce dernier à la traction

#### *1.2.2.3-Granulats*

Les granulats constituent la phase dominante du béton, (**70%** du volume). La sélection et le dosage constituent un aspect essentiel pour l'obtention d'un béton satisfaisant

#### *1.2.2.4- Le ciment*

Le ciment est la partie « noble » du béton au sens où c'est son développement qui a rendu possible la construction en béton. Son rôle est en fait celui d'une « colle à cailloux ».

Il existe plusieurs sorte de ciment qui offrent des caractéristiques différentes, le plus usuel est le ciment dit «**portland** ».

Le ciment Portland est obtenu après traitement thermique à 1450 °C d'un mélange d'argile et de calcaire. Le produit obtenu après calcination et broyage est le Clinker auquel on rajoute une faible quantité de gypse pour retarder la prise lors de l'hydratation assurant ainsi une meilleure maniabilité [7-9].

1.2.2.5- 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.

1.2.2.6- 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 (Fig.I. 2).

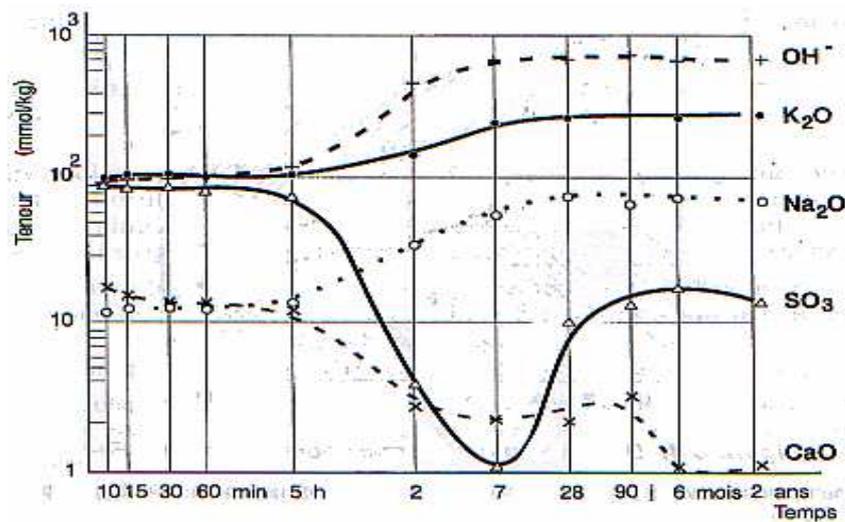


Fig.I. 2: Evolution de la composition de la phase interstitielle aqueuse [10].

1.2.3-Corrosion de l'acier dans le béton

Lorsque les aciers sont noyés dans le béton frais, la solution alcaline des pores du béton produit une oxydation rapide en surface de l'acier pour former une couche d'oxyde, appelé film passif. Ce phénomène, appelé passivation, n'arrête pas la réaction de corrosion, mais la limite à quelques microns par année [11].

Cependant, les structures sont soumises à des conditions environnementales qui impliquent la pénétration d'agents agressifs tels que les ions chlorures et sulfates [12,13].

La présence de ces ions, particulièrement les ions chlorures, au voisinage de l'armature compromet la stabilité du film passif et accélère la réaction de corrosion.

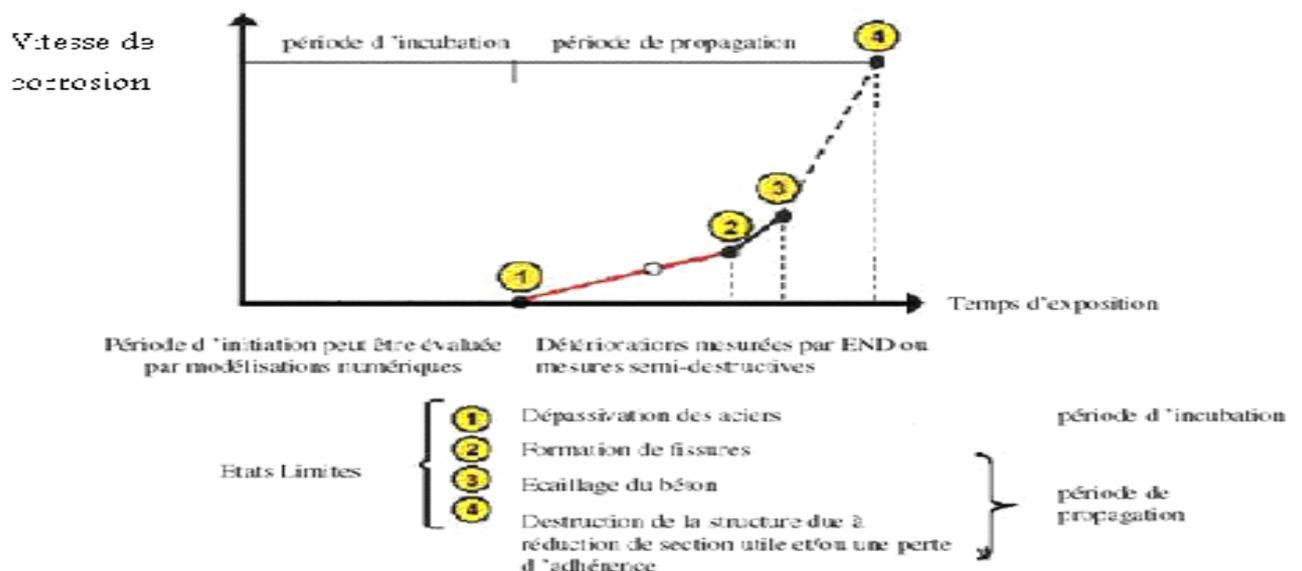
**1.2.3.1- Les phases de dégradation du béton**

La dégradation du béton armé comporte deux phases successives :

- ❖ Une phase d'incubation : elle correspond à la durée pendant laquelle les agents agressifs (dioxyde de carbone, chlorures) pénètrent dans l'enrobage du béton, sans corroder les armatures. Cette phase s'arrête lorsqu'au niveau de ces dernières, la teneur en agents agressifs atteint un certain seuil.
- ❖ Une phase de développement (dite parfois de croissance) des dégradations du matériau.

La phase de développement est celle où les dégradations sont visibles. A ce stade les réparations deviennent lourdes et coûteuses.

La *figure (I.3)* illustre ces stades de dégradation par corrosion due à des agents agressifs venant du milieu environnant.



**Fig.I. 3: Dégradation due à la corrosion [14].**

Cette dégradation procède par étape : dans le béton sain (1), un agent agressif pénètre progressivement (2), lorsque sa teneur est assez forte, l'armature commence à se corroder (3) et la rouille peut faire éclater l'enrobage (4) [14].

**1.2.3.2 Processus de corrosion**

Le béton en général, assure la protection de l'acier contre la corrosion, cette protection est liée à deux processus:

- ❖ Chimique, par l'alcalinité produite lors de l'hydratation du ciment.
- ❖ Physique, par l'enrobage agissant comme une barrière vis-à-vis de l'environnement.

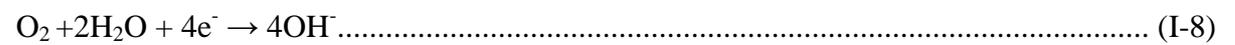
Immédiatement après sa mise en place, le béton jeune entourant les armatures constitue une barrière protectrice. Il se produit à la surface de l'acier une fine couche dite de passivation qui protège l'armature. Ce film protecteur est constitué d'oxyde ou d'hydroxyde. D'après les diagrammes tension-pH fondamentaux la composition de cette pellicule protectrice comprend soit du Fe (OH)<sub>2</sub>, du Fe (OH)<sub>3</sub>, du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou FeOOH selon les oxydes pris en compte.

En fait la nature exacte du film passif dépend du pH, du potentiel de l'acier et de la teneur en oxygène du milieu. Son épaisseur est très faible (quelques nanomètres) [15].

Une fois que la couche passive se décompose, les secteurs de la rouille commencent à apparaître sur la surface de l'acier. Les réactions chimiques sont identiques si la corrosion se produit par une attaque de chlorure ou par carbonatation. L'acier se dissout dans l'eau interstitielle suivant la réaction anodique (I-7) :

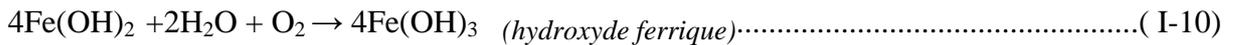
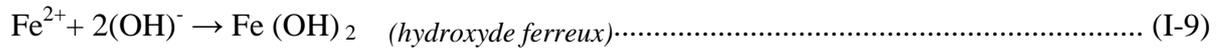


Les deux électrons libérés par la réaction anodique doivent être consommés ailleurs sur la surface d'acier pour préserver la neutralité électrique. En d'autres termes, il n'est pas possible que les grandes quantités de charge électrique s'accumulent à un endroit sur l'acier; une autre réaction chimique doit consommer les électrons. C'est une réaction qui consomme l'eau et l'oxygène (la réaction cathodique)

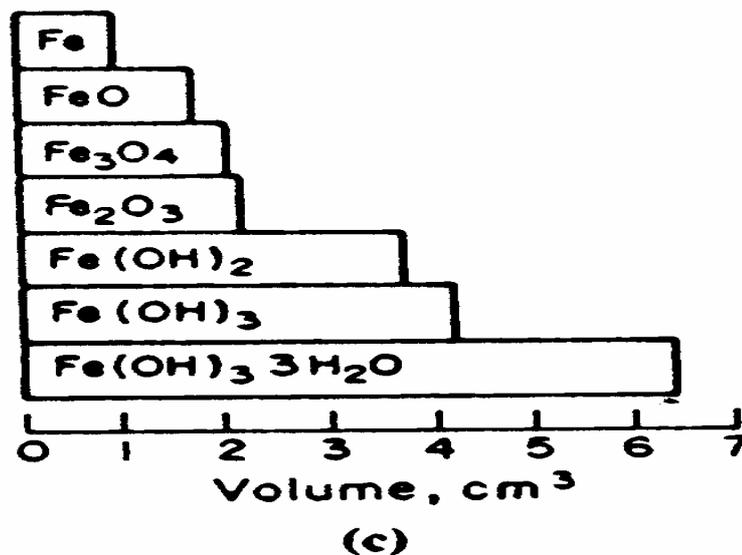


Noter que l'eau et l'oxygène sont nécessaires à la cathode pour que la corrosion se produise. La réaction anodique et cathodique (I-7 et I-8) sont les premières étapes pour créer la rouille. Plusieurs étapes doivent se produire. Ceci peut être exprimé en plusieurs manières.

Un exemple est montré ci-dessous où l'hydroxyde ferreux devient hydroxyde ferrique qui donne l'oxyde ferrique hydraté.



Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou rouille rouge, est le produit de corrosion dont le volume est approximativement quatre fois plus grand que le volume d'acier avec la même masse *figure (I.4)* [16,17].



**Fig.I. 4:** Expansion de la rouille selon le degré d'oxydation du fer [17].

Bien que les réactions additionnelles autres que celles données dans les équations précédentes puissent avoir lieu pendant le procédé de corrosion, (par exemple l'évolution d'hydrogène due à la décomposition de l'eau aux endroits extrêmement actifs sur la surface d'acier, ou la formation de la rouille noire), la corrosion de l'acier dans le béton est définie par ces mêmes réactions. Le procédé de corrosion est illustré sur la *figure (I.5)*.

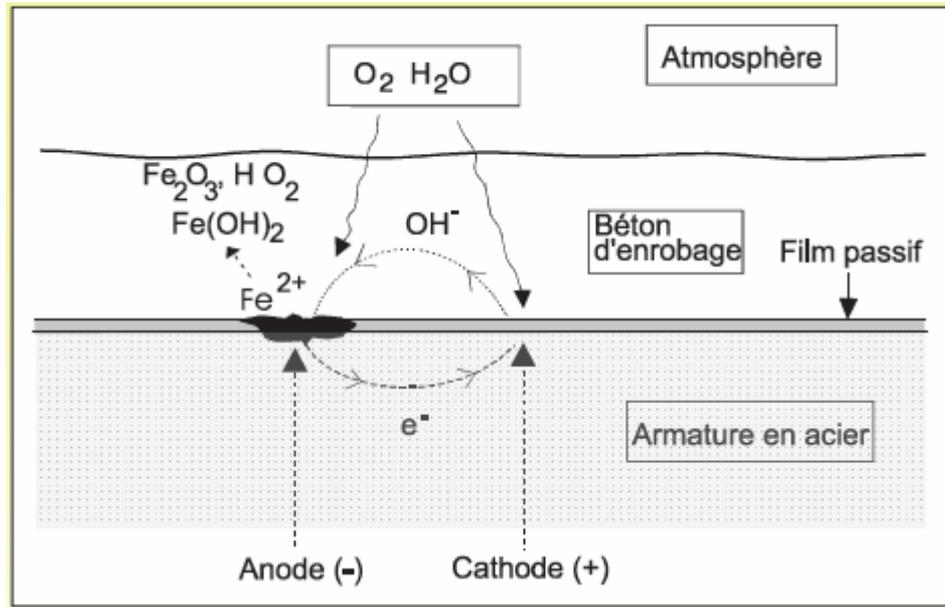


Fig.I.5.:Mécanisme de corrosion des aciers d'armatures [16].

### 1.2.3.3- Natures des produits de corrosion

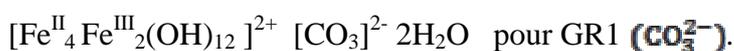
Deux méthodes sont principalement utilisées et très souvent couplées pour analyser la nature des oxydes formés sur des armatures enrobées de béton: les mesures électrochimiques et les analyses de surface.

Les conditions environnementales ont une grande influence sur la formation et la transformation des produits de corrosion.

Il est possible de répertorier les oxydes de fer selon la valence de l'atome de fer dans le réseau cristallin.

- ❖ Les oxydes de fer de valence II: selon la nature du milieu l'hydroxyde ferreux [Fe (OH)<sub>2</sub>] ou la sidérite (FeCO<sub>3</sub>) sont identifiées.
- ❖ Les rouilles vertes (GR), oxyde de fer de valence II/I sont des espèces intermédiaires qui interviennent dans l'oxydation des oxydes de fer de valence II. Ces espèces sont synthétisées en solution de carbonate faiblement alcaline (pH 8 à 9) et désaérée.

Selon la nature des espèces en solution aqueuse, différentes rouilles verte (GR1 et GR2) carbonatées sulfatées peuvent se former:



$[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} [\text{SO}_4]^{2-}$  pour GR2 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

$[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^{+} \text{Cl}^{-}$  pour GR1 (Cl).

Deux formes de rouille verte existent selon leur réseau de cristallisation : la rouille verte

I (GR1) et la rouille verte II (GR2).

La stabilité de ces rouilles vertes dépend des concentrations relatives en ions chlorures, sulfates ou carbonates dans la solution. Les rouilles vertes sont très réactives et peuvent s'oxyder très facilement par l'oxygène à l'interface en oxyde de valence plus élevée, comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ou la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), selon les conditions de potentiel imposé.

La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et les oxydes de fer de valence III sont les produits d'oxydation de rouille verte. La nature de l'oxyde formé sera principalement fonction du potentiel redox de la solution mais également des espèces aqueuses en solution, par exemple l'akaganeite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) se forme de manière privilégiée dans les milieux chlorurés [18].

***1.2.3.4 Les facteurs influents sur la corrosion des armatures du béton***

***1.2.3.4.1- Influence de la carbonatation***

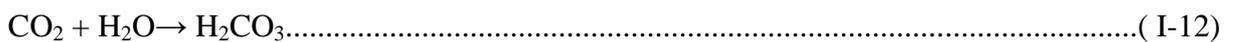
La carbonatation du béton désigne la neutralisation de l'eau dans les pores du béton. Elle est causée (à partir de la surface) par l'acide de l'air ( $\text{CO}_2$ ) [19].

Pendant le durcissement du béton, de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se forme. Avec le temps, celle-ci associée au dioxyde de carbone crée du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ).

Cette carbonatation a pour conséquence une modification lente de la structure du matériau et un changement de son comportement.

Le mécanisme de carbonatation suit les étapes suivantes :

L'eau chargée de gaz carbonique donne naissance à un acide faible ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )

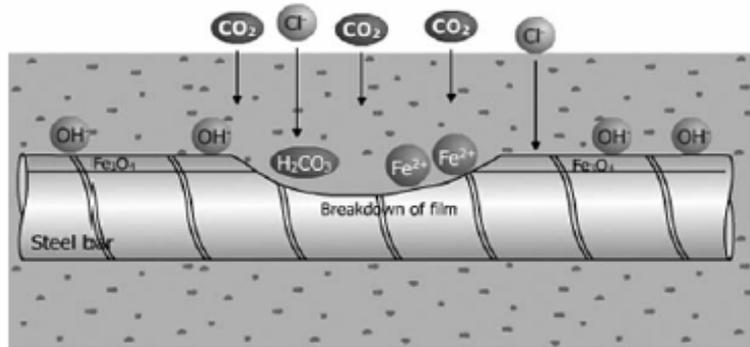


(diminution du pH)



Dès que  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  réagisse, le pH chute de 14,0 à 8,0 c'est pour cette raison que la protection des armatures devient moins bonne lorsque la couverture en béton se carbonate, le carbonate de calcium n'est plus protecteur [20,21].

Le mécanisme est illustré dans *figure (I.6)*.



**Fig.I.6:** Mécanisme de carbonatation du béton [21].

Bien que la carbonatation protège physiquement l'armature en réduisant la migration de l'humidité et de l'oxygène, cette transformation est néfaste du point de vue chimique car l'alcalinité du ciment est neutralisée.

Les principaux paramètres qui déterminent l'avancement du front de carbonatation sont :

Au niveau du matériau : la porosité et la quantité de minéraux susceptible de réagir avec le  $\text{CO}_2$

Au niveau des conditions aux limites: la concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère, l'humidité relative, la température.

**L'humidité:** La carbonatation procède plus rapidement en conditions humides comparées aux conditions sèches. Les taux de corrosion sont généralement inférieurs au –dessous de 75% en humidité relative.

**La température:** Le procédé de carbonatation se fait plus rapidement à température ambiante de 40-60  $^{\circ}\text{C}$  [22-24] .

#### ***1.2.3.4.2-Influence de la teneur en chlorures***

Les chlorures présentés dans le béton peuvent être introduits soit lors du gâchage, soit provenir du milieu environnant [25] .

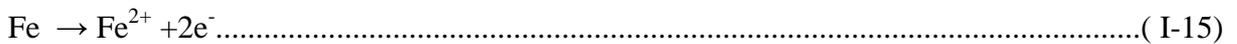
Dans le cas de la corrosion induite par les chlorures, la réaction débute lorsque la concentration en chlorures près des armatures atteint un seuil critique. Cette concentration critique nécessaire pour initier la réaction de corrosion a été investiguée dans les dernières décennies. Dans la littérature, la concentration critique de chlorures est habituellement exprimée en pourcentage de masse du liant ou en pourcentage de la masse totale de béton. Dans les deux cas, la masse de chlorures considérés dans les calculs correspond à la masse totale de chlorures trouvée dans le matériau. D'autres auteurs préfèrent exprimer la concentration limite comme un rapport entre la concentration en chlorure libre (trouvé dans la solution) et les ions hydroxydes (OH<sup>-</sup>) [25]. Cette dernière méthode semble plus précise, considérant que la réaction de corrosion est sensible au pH de la solution des pores autour des armatures.

Les travaux récents suggèrent que la concentration critique est influencée par la qualité de l'acier (acier standard, acier avec époxy, acier inoxydable). De plus pour tout type d'acier, la concentration critique varie significativement selon les auteurs [26].

Les principaux effets de chlorures sur la corrosion d'acier sont :

(a) Les chlorures sont adsorbés dans la couche protectrice d'oxyde.

(b) Le fer oxydé réagit en complexe soluble



(c) Le complexe réagit avec l'humidité pour former Fe (OH)<sub>2</sub>



Le pH est abaissé et la concentration du chlorure est augmentée. Le cycle répété impliquant la réaction de Fe<sup>2+</sup> avec les ions Cl<sup>-</sup>, la formation de Fe(OH)<sub>2</sub> et la libération des ions de H<sup>+</sup> et de Cl<sup>-</sup>, continuent jusqu'à ce que la couche protectrice de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est complètement détruite. Une des formes principales de corrosion provoquées par l'ion chlorure est la corrosion par piqûres. La migration des ions chlorures vers le fond d'une piqure, sous l'effet du champ électrique augmente la concentration d'anions agressifs dans la cavité. C'est un phénomène autocatalytique, une fois formée, la piqûre crée des conditions favorables à sa croissance.

#### ***1.2.3.4.3- Influence de l'oxygène***

L'oxygène est essentiel pour débiter la corrosion de l'acier. Les pores du béton contiennent l'eau, la vapeur d'eau et l'air. L'eau en contact avec l'air est saturée avec l'oxygène et le taux total de l'oxygène dépendrait de tous les solides dissous et de la solubilité de l'oxygène.

La solubilité de l'oxygène est une fonction de la température, de pression et des teneurs en sel dissouts. La solubilité de l'oxygène diminue au delà de 80 °C avec une diminution du taux de corrosion. Les zones du béton non saturées en eau acquéraient une concentration d'oxygène plus élevée. La réduction cathodique de l'oxygène se produirait sur les emplacements couverts par le béton poreux qui offrent plus d'accès d'oxygène. Les différences de concentration de l'oxygène sont responsables de la formation des cellules d'aération différentielles qui favorisent la corrosion sur la surface en acier [16].

#### ***1.2.3.4.4- Influence des fissures***

Les fissures jouent un rôle très important dans la cinétique de corrosion puisqu'elles facilitent la pénétration d'agent agressif. La fissuration transversale (fissure de flexion, de retrait ou de variation thermique) est le principal moteur pour l'initiation de la corrosion des armatures en formant un chemin privilégié favorisant le transport des ions chlorures. La rouille formée exerce alors une pression sur le béton qui engendre une fissuration longitudinale. Cette fissuration donne aux agents agressifs un accès important aux armatures favorisant ainsi la propagation de la corrosion. Par ailleurs, certains auteurs [27-30] soutiennent que des bouchons de rouille peuvent se former en fond de fissures. Ces bouchons limitent la pénétration des agents agressifs et l'oxygène diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Toutefois, les chargements dynamiques semblent limiter la formation de ces bouchons [31,32]. Enfin, plusieurs hypothèses sont évoquées concernant l'influence des fissures sur la cinétique de corrosion, mais très peu de données quantitatives sont disponibles.

#### ***1.2.3.4.5- Influence de l'humidité***

Les réactions de corrosion (dissolution métallique ou passivation) ne se produisent qu'en présence d'une solution qui est ici contenue dans les pores des ciments durcis. Cette solution peut s'évaporer puis rentrer dans le béton dans les zones proche de la surface. Par contre, au cœur (à une profondeur supérieur à 35 mm en général), le béton reste saturé d'eau.

Par ailleurs, la composition de cette solution dépend fortement des agents qui ont pu entrer dans le béton et l'altérer. La pénétration des gaz (dioxyde de carbone, etc.) est plus rapide si le béton n'est pas saturé de liquide (eau).

Ainsi, l'humidité du béton influe de deux façons sur la corrosion ou la passivation des armatures. En premier lieu, si l'humidité du béton est faible, la pénétration de certains gaz est facilitée. Par contre la corrosion des armatures ne se produit qu'en présence de liquide [33].

#### ***1.2.3.4.6- Différence de potentiel***

En règle générale, plus la différence du potentiel entre deux emplacements sur une surface en métal est grande, plus la force d'entraînement de la corrosion est grande.

Les différences de potentiel sur la surface métallique peuvent avoir des causes différentes :

- 1- contact de métaux différents.
- 2- structures différentes dans le métal.
- 3- états de surface différents (couches d'oxyde, couches passives).
- 4- différences dans la concentration en oxygène de l'électrolyte (élément de concentration en oxygène) [34].

### ***1.3-La protection contre la corrosion***

#### ***1.3.1-Moyens de lutte contre la corrosion***

Compte tenu, en particulier, des impératifs de sécurité et d'économie, les problèmes de la corrosion sont souvent délicats à résoudre. Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé.

Nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion [35].

##### ***1.3.1.1-Protection par revêtements***

###### ***A- Revêtements non métalliques***

- ❖ Peintures.
- ❖ Matières plastiques.

###### ***B- Revêtements métalliques***

- ❖ Immersion dans un bain fondu.
- ❖ Electrolyse.
- ❖ Métallisation au pistolet.
- ❖ Métallisation sous vide.
- ❖ PVD (dépôt en phase vapeur).

- ❖ CVD (dépôt en phase chimique).

### ***1.3.1.2- Protection électrochimique***

- Protection anodique.
- Protection cathodique.

### ***1.3.1.3- protection par inhibition.***

- Les inhibiteurs organiques.
- Les inhibiteurs minéraux.

## ***1.3.2-Généralités sur les inhibiteurs de corrosion***

### ***1.3.2.1-Définition***

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [39].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par l'association américaine "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante: "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [40].

### ***1.3.2.2- Propriétés et classes d'inhibiteurs***

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales: abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier; être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides; être stable dans le domaine de température utilisé; être efficace à faible concentration; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur

organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [36-40]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement. Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux.

Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant des pressions de vapeur élevées sont souvent utilisés [38].

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux. Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels: *amine* (-NH<sub>2</sub>), *hydroxyle* (-OH), *mercapto* (-SH), *phosphonate* (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), *sulfonate* (-SO<sub>3</sub>H), *carboxyle* (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal). Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc. et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>.

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [37-39].

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité

de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Finalement, les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [38].

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs: ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation. Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons. Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [38-40].

### ***1.3.2.3-Composés utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide***

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- l'étude des isothermes d'adsorption.
- l'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques: la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

Des composés contenant les hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion..Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice [41]. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieux acides. L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 90% pour des concentrations égales à  $10^{-3}$  M.

#### ***1.4- Protection contre la corrosion des armatures dans le béton***

##### ***1.4.1- Couverture des armatures***

Les essais de laboratoire et l'examen de bétons détériorés montrent qu'un facteur essentiel pour la durabilité est l'épaisseur du recouvrement des armatures. La norme SIA 162 prévoit, que la couverture doit être de 1.5 cm au moins pour les constructions à l'abri des intempéries et de 2.5cm si elles ne sont pas à l'abri. Le recouvrement est à augmenter jusqu'à un maximum de 5cm dans les milieux agressifs. Rappelons que pour même béton le temps pour la carbonatation atteignant une armature située à 4cm de la surface sera quatre fois plus long pour une armature située à 2 cm. On constate que sur ce plan les normes ne sont trop souvent pas respectées et que de nombreux ouvrages se dégradent déjà quelques années après leur construction.

La même norme admet une couverture de 1 cm pour les pièces préfabriquées et pour lesquelles on peut assurer un béton de haute qualité. Cette couverture est en réalité insuffisante et conduit fréquemment à des dégâts à court terme. La couche superficielle contient toujours un excès de sable, car les gros granulats n'ont pas de place entre le coffrage et l'armature. Cette couche est donc plus poreuse et se carbonate plus rapidement que le béton normal.

***1.4.2- Revêtements anticorrosion***

Les revêtements anticorrosion peuvent être classés en différentes catégories :

- I- Imprégnation en profondeur (résines en solution ou en émulsion aqueuse).
- II- Revêtements pelliculaires non armés (résines époxydes, polyuréthanes).
- III- Revêtement armé (1à3 mm d'épaisseur, résines époxydes et polyuréthanes).
- IV- Mortiers de résines (3 à 20 mm d'épaisseur, résines époxydes et polyuréthanes chargés).

Pour protéger le béton de la carbonatation et de la pénétration des chlorures, on utilise un revêtement constitué d'une couche d'accrochage en résine époxydes sans solvant et de deux couches de résines époxydes souples.

***1.4.3- Protection cathodique***

La protection cathodique des armatures consiste à leur imposer un potentiel électrique suffisamment négatif pour que le fer ne puisse pas se dissoudre. C'est une méthode qui n'est que peu employée et qui est appliquée à des ouvrages particuliers (ponts, plates-formes pétrolières) [42].

***1.4.4- Protection des armatures par les inhibiteurs de corrosion***

Les inhibiteurs de corrosions sont utilisés avec succès dans les canalisations, les réservoirs en acier etc, pendant beaucoup de décennies. Leur utilisation dans le béton a un intérêt croissant puisqu'il peut considérer comme technique prometteuse offrant une pratique facile avec des coûts réduits. Pour cette raison, une gamme étendue des inhibiteurs est, de nos jours, disponible pour le client [43].

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classifiés dans différentes manières: selon leurs méthodes d'application, selon leur mécanisme de la protection, ou leur contenu. Les méthodes principales d'application pour des inhibiteurs de corrosion sont:

- ❖ ajoutés comme mélange au béton frais
- ❖ appliqué sur la surface du béton durci

Les inhibiteurs peuvent aussi être ajoutés

- ❖ soient aux mortiers de réparation
- ❖ utilisés comme traitement extérieur sur les barres d'acier.

Selon les différents mécanismes de la protection, l'inhibiteur de corrosion peut être :

**a. Anodique :**

L'action anodique d'inhibiteurs sur la dissolution de l'acier et de réduire le taux de corrosion par une augmentation du potentiel de corrosion de l'acier. L'inhibiteur anodique le plus généralement utilisé est le nitrite de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ ). Le nitrite de sodium, le benzoate de sodium et le chromate de sodium ont été également employés.

**b. Cathodique:**

Les inhibiteurs cathodiques agissent sur la réaction de l'oxygène sur la surface en acier et ils réduisent le taux de corrosion par une diminution de potentiel de corrosion. Les inhibiteurs cathodiques les plus généralement utilisés sont l'hydroxyde de sodium et carbonate de sodium, qui est censé à augmenter le pH près de l'acier, et réduire le transport de l'oxygène en couvrant la surface en acier. Des phosphates, le silicate et les polyphosphates sont également employés.

**b. Mixte :**

Les inhibiteurs mixtes agissent sur les sites anodiques et cathodiques en même temps. Ils réduisent le taux de corrosion sans changement du potentiel de corrosion. Généralement ils agissent par l'adsorption extérieure au-dessus de la surface de l'acier en contact avec l'inhibiteur et forment par conséquent une couche protectrice mince. Les inhibiteurs mixtes, avec les groupements hydrophobes qui ont les groupes polaires tels que N, S, OH sont efficaces. Des composés organiques de polymère tels que l'amine et l'aminoalcool (AMA) sont également employés [44].

***1.4.4.1- Amines et aminoalcools***

Les inhibiteurs organiques utilisés pour la protection de l'acier dans le béton sont souvent des amines, des aminoalcools (AMA), et leurs sels avec des acides organiques et inorganiques.

Les études (en utilisant la spectroscopie de masse ionique) [ 45,46 ] rapportent que les aminoalcools et les radicaux associés forment une couche sur la surface de l'acier, qui couvre complètement tout les sites anodiques et les sites cathodiques et donc ils sont des inhibiteurs mixtes. D'autres études (par polarisation potentiodynamique) [47,48] suggèrent que les inhibiteurs d'AMA agissent principalement sur la réaction anodique et causent une augmentation du potentiel de corrosion même si cette augmentation n'est pas très marquée. Gaidis [49], rapporte que les éthanolamines ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ) et le

dimethylethanolamine ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH) peuvent commander la corrosion en attaquant les sites cathodiques, où l'oxygène est réduit en hydroxyle.

Cependant, il y a beaucoup de résultats au sujet du film formé par des inhibiteurs organiques: l'épaisseur et la composition du film protecteur dépend de la concentration de l'inhibiteur [50,51]. On a rapporté que l'inhibiteur DMEA (dimethylethanolamine) composant principal des inhibiteurs d'AMA est adsorbé sur l'acier doux dans les couches d'épaisseur de 2–10 nm [52]. Selon d'autres études, qui ont employé la spectroscopie d'impédance électrochimique, une concentration limite de 0.5–1.0% (dans une solution extraite à partir du béton) serait nécessaire pour que l'inhibiteur d'AMA forme un film protecteur. Des concentrations plus élevées d'inhibiteur (2% et 4%) et des taux plus élevés de chlorure (de 2% à 4%) n'ont aucun effet sur le film protecteur [46-51]. Ce résultat a été confirmé par une autre étude de recherche effectuée par spectroscopie de photoélectron de rayon- X. Il en découle que la couche constituée par DMEA est par adsorption chimique plutôt que par adsorption physique [53].

Les inhibiteurs organiques d'amine-ester ont des effets filmogènes. Le composant filmogène est un groupe d'amine. Les esters ont un effet d'imperméabilisation [54,55]. Les esters hydrolysés par l'eau alcaline forment l'acide carboxylique et son alcool correspondant. La réaction est présentée dans l'équation (I-26), où R et R' représentent différentes molécules d'hydrocarbures:



L'anion carboxylique est rapidement converti dans le béton en sel insoluble de calcium d'acide gras. Les acides gras créés et leurs sels de calcium fournissent un enduit hydrophobe dans les pores. Cependant, une autre étude de recherche par Elsener et coll. [56]. a indiqué que la perméabilité des chlorures n'est pas affectée par l'acide carboxylique.

Les inhibiteurs à base d'AMA ont deux composants. Comme les inhibiteurs amine-ester: le composant principal est aminoalcool volatil et l'autre composant est un acide, qui forme un sel avec de l' aminoalcool [57]. Un inhibiteur organique appliqué sur la surface examinée dans une étude de recherche [56] se compose de ~95% d'une hydroxylamine volatile (principalement DMEA), et d'acides carboniques (principalement acide benzoïque [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH], partie non-volatile). L'efficacité d'inhibition de ces deux composants s'est avérée très basse quand ils ont été examinés séparément. La pénétration insuffisante du composant non-volatile peut réduire l'efficacité de l'inhibiteur, qui peut être un grand problème quand l'inhibiteur est appliqué sur la surface du béton durci. Après la précipitation

des acides carboxyliques carboxylates de calcium. L'inhibition est impossible [56]. L'évaporation de la partie volatile peut également être un facteur pour réduire l'efficacité. L'inhibition insuffisante par un composé à base d'AMA est attribuée à la présence de chlore et l'oxygène en sa composition [58]. Une conclusion intéressante prouve que pour le béton de mauvaise qualité E/C(250; 0,6) la résistance de polarisation (déterminée par la spectroscopie d'impédance) augmente avec AMA contenue (0, 3,6 et 9 l/m<sup>3</sup>). Ce qui est interprété par la formation d'un film autour de l'acier. Mais la concentration plus élevée que 6 l/m<sup>3</sup> n'est pas efficace (ou inutile). Cependant, pour le béton dense (400; 0,4), la résistance de polarisation diminue avec la quantité d'AMA, ceci est attribué à la formation d'un film non-stable dans le béton en raison de son épaisseur élevée [59].

**1.4.4.2- Monofluorophosphates :**

Le Monofluorophosphate Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F hydrolyse dans les milieux aqueux et neutres pour former l'orthophosphate et le fluorure par un processus comme celui indiqué dans l'équation suivante:



L'action inhibitrice de Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F peut être attribuée à la formation des phosphates, et ainsi à la formation anodique d'une couche passive de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et FePO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O [60]. Cependant, comme PO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et OH<sup>-</sup> sont tous des inhibiteurs de corrosion, il est difficile de dire quels sont de ces ions qui peuvent être responsables de l'inhibition de corrosion induite par Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F [61-63]. La conclusion d'une autre étude de recherche confirme cet effet des phosphates: aux valeurs basses du rapport de l'inhibiteur et d'ion chlorures, le phosphate (phosphate de sodium) agit en tant qu'inhibiteur cathodique, tandis qu'à des rapports plus élevés, il devient un inhibiteur mixte.

**1.4.4.3-Nitrite de calcium**

Le nitrite de calcium est le premier mélange d'inhibiteur de corrosion commercialisé sur une grande échelle pour le béton armé. Le nitrite de calcium empêche la corrosion par la réaction avec les ions ferreux pour former un film protecteur d'oxyde ferrique. Craig et Wood [64] ont étudié le nitrite de sodium, le chromate de potassium et le benzoate de sodium en utilisant la technique de polarisation et ont constaté que le nitrite de sodium était l'inhibiteur de corrosion le plus efficace, mais il a des effets nocifs sur le béton. Des résultats semblables ont été également rapportés par Treadaway et Russel [65], et ont constaté que le nitrite de sodium a empêché la corrosion des barres en acier en présence des chlorures, tandis que le benzoate de sodium n'avait pas d'effet. Rosenberg et autres [66] ont étudié l'effet du nitrite de calcium

comme inhibiteur en béton armé. Ils ont employé des techniques de polarisation pour l'évaluation des inhibiteurs et ont rapporté que les taux relatifs de corrosion pour des échantillons imbibés dans la solution saturée de chlorure de sodium pendant 90 jours avec 2% et 4% de nitrite de calcium mélangé avec quoi étaient au sujet d'un facteur 15 fois de plus bas que ceux sans mélange de nitrite de calcium. Berke [67] a signalé qu'après 4 ans de corrosion accélérée avec des chlorures, les seuls des échantillons non corrodés étaient ceux avec le nitrite de calcium. Berke et Sundberg [68] ont prouvé que l'utilisation du nitrite de calcium devrait de manière significative améliorer la longévité du béton armé dans l'environnement marin. Les études ont également montré que le nitrite de calcium, est un inhibiteur anodique. Il modifie le film d'oxyde sur la barre en acier pour être plus protecteur que le film formé naturellement dans le béton.

L'action inhibitrice du nitrite de calcium dépend de sa réaction avec ions  $Fe^{+2}$  selon la réaction suivante :



Ces réactions sont beaucoup plus rapides que le transport des ions ferreux par l'intermédiaire de la formation de complexe d'ions de chlorures. Ainsi les ions de nitrite facilitent la formation d'une couche passive stable même en présence des ions chlorures (avec  $\gamma FeOOH$  étant l'oxyde plus stable en présence de chlorures). Cependant, la pleine protection dépend considérablement de la concentration des ions agressifs tels que l'ion chlorure. Une grave piqûre peut se produire quand la quantité insuffisante d'inhibiteur comparée au taux de chlorure dans le béton est employée [69].

Récemment des travaux de recherches ont été effectués pour évaluer l'efficacité inhibitrice des produits chimiques contre la corrosion des armatures.

Pedro Montes et coll. [70] ont étudié les effets à la fois des cendres volantes et de l'inhibiteur nitrite de calcium (CNI) sur la corrosion des armatures du béton armé. Les facteurs considérés ont été: le rapport eau/ciment, la fraction volumique de cendres volantes, la concentration du CNI et la fissuration. La perte de poids calculée à partir des mesures de la résistance de polarisation linéaire et de la profondeur de piqûres des barres d'acier immergées dans le béton est signifiante. Les dalles de béton à petite échelle contenant l'armature d'acier, avec 20 mm d'enrobage ont été exposées à un environnement marin simulé par deux cycles de mouillage et de séchage quotidiens pendant une année. Après ce délai, les dalles ont été

cassées, les barres nettoyées et la profondeur de piqûres est mesurée en utilisant le MEB. Dans ces conditions, ils ont observé que le CNI, par lui-même, n'apporte pas de protection contre la corrosion des aciers d'armature et ceci même, pour un béton non fissuré (rapport  $e/c = 0.45$ ) et contenant de la fumée de silice; néanmoins, la combinaison de CNI et de cendres volantes peut s'utiliser pour surmonter ce problème. Ils ont trouvé que dans un béton de rapport 0.45 la combinaison de CNI et de cendres volantes fait réduire le taux de corrosion. Le meilleur résultat a été enregistré pour un échantillon qui contenait  $251/m^3$  de CNI et 40% de cendres volantes.

Dans le but de protéger l'acier d'armatures, plusieurs chercheurs ont proposé l'injection de certains types d'inhibiteurs organiques dans le béton armé.

L'injection de l'ethanolamine ( $HO-CH_2-CH_2-NH_2$ ) et guanidine ( $HN=C(NH_2)_2$ ) était étudiée par S. Sawada et all. KUBO [71]. Ils ont utilisé un béton de rapport  $e/c=0.6$ , un acier de type 316. Les  $pK_a$  d'acide conjugué de l'ethanolamine et du guanidine avaient les valeurs de 9.5 et 13.6 respectivement. Les deux inhibiteurs ont été injectés dans le ciment carbonaté aux profondeurs correspondant aux épaisseurs normales de couverture d'acier par un béton armé.

L'électrolyte utilisé était 1M de nitrate d'ethanolamine à pH8.0 (produit en mélangeant des volumes égaux d'ethanolamine 2 M et d'acide nitrique 1.97 M) et carbonate de guanidine 0.5 M à pH 11.7.

Les traitements électrochimiques ont été appliqués pendant une semaine à forte densité de courant ( $5A/cm^2$ ). Les profils de pénétration d'inhibiteur observés étaient explicables en termes de degrés d'ionisation de l'ethanolamine ( $pK_a$  9.5) et de la guanidine ( $pK_a$  13.6) dans la pâte de ciment carbonatée.

Les résultats expérimentaux montrent que la distribution des concentrations d'un certain nombre d'anions dans la solution des pores du béton, notamment sulfate et carbonate/bicarbonate, ont été sensiblement changées en raison des traitements électrochimiques appliqués.

Ils ont trouvé que la concentration d'ions d'hydroxyles dans la solution des pores près de la cathode (acier) a été reconstituée à des valeurs élevées ( $pH > 13$ ) dans le cas du traitement pendant une semaine à  $5A/cm^2$  avec la solution de carbonate de guanidine. La restauration de l'alcalinité près de la cathode était plus modérée dans le cas du traitement semblable avec la solution de nitrate d'ethanolamine ( $pH < 12$ ).

Un autre type d'inhibiteur était examiné par M.M. Mennucci et coll.[72]. Le composé chimique examiné était le benzotriazole (BTAH), un inhibiteur bien connu pour les aciers inoxydables et pour le cuivre dans les milieux acides. Cette recherche évalue l'effet de ce composé sur la corrosion d'acier du carbone (CA-50) dans un milieu alcalin simulant l'eau interstitielle du béton, auxquels des chlorures ont été ajoutés. Les résultats pour des solutions contenant BTAH ont été comparés à ceux obtenus dans une solution semblable avec des nitrites.

Les courbes de polarisation montrent l'effet de l'électrolyte sur le comportement de l'acier CA-50. Un état passif est montré aux potentiels de corrosion ( $E_{corr}$ ). Les valeurs du potentiel de corrosion pour les échantillons immergés dans la solution II (avec 1.5% de BTAH) étaient plus nobles et les valeurs de vitesses de corrosion étaient inférieures par rapport à celles obtenues pour des échantillons immergés dans la solution I (avec 1.5 % de nitrite).

Les micrographies des échantillons immergés dans des électrolytes contenant 1.5% de BTAH après 1 jour, 6 jours, 15 jours et 30 jours d'immersion montrent le dépôt d'une couche de produits sur la surface d'acier. Cette couche se trouve seulement sur peu de secteurs sur la surface mais elle se développe avec la période de l'immersion. Après 30 jours d'immersion la majorité de la surface était couverte par cette couche. La couche formée sur la surface d'acier CA-50 était caractérisée par spectroscopie Raman et spectroscopie infrarouge. Les spectres ont été comparés aux résultats étudiés dans la littérature et ils ont proposé la présence d'un film complexe ( $Fe_n BTA_m$ ) constitué suite à l'immersion dans la solution II. Il est possible que les ions chlorures participent à la composition du complexe comme  $[Fe_n (Cl)_p (BTA)_m]$  et leur adsorption pourrait se produire par la coordination des paires d'électrons libres des atomes d'azote avec le fer.

Des polluants agressifs d'air sont connus par leur agressivité vis à vis du béton en diminuant la valeur de son pH. L'effet du nitrite de sodium et du molybdate de sodium comme inhibiteurs de corrosion a été donc analysé dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium polluée avec des acides sulfuriques et nitriques (l'atmosphère acide).

Il y a quelques études concernant l'utilisation des inhibiteurs de corrosion afin de se protéger contre les agents agressifs trouvés sous les pluies acides, telles que les acides sulfuriques et nitriques.

M.A.Tommaselli et Mariano [73] ont effectué une étude sur l'efficacité de deux inhibiteurs : nitrite de sodium et du molybdate de sodium. Le comportement électrochimique a été analysé

dans une solution saturée en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  préparée avec de l'eau distillée à une concentration 1,2g/l, avec le pH de 12,5. Cette solution a été acidifiée avec l'acide sulfurique et nitrique dans rapport molaire 2:1 pour abaisser le pH (pH 8) simulé une attaque de pluies acides sur l'acier. Les inhibiteurs (nitrite de sodium et molybdate de sodium) ont été ajoutés en solution acidifiée dans les concentrations de 0 %; 11 %; 16 %; 22 %; 33 % et 38 % pour effectuer des mesures de polarisation anodique.

Le comportement anodique exprimé par les courbes de polarisation est fortement modifié par la variation du pH. Une solution avec un pH 8 cause une augmentation significative de densité de courant anodique associée à une perte marquée de passivité. En conséquence, la région passive est remplacée par une gamme de potentiels caractérisée par la dissolution active forte. Ainsi, à pH faible la région de passivation disparaît et l'acier subit une dissolution active grave.

Le molybdate de sodium dans la basse concentration a montré une efficacité approximativement de 67 % tandis que le nitrite de sodium dans la même concentration montrait l'efficacité de 52 %. Les deux composés ont montré des effets inhibiteurs semblables.

Il est connu que les composés polymères adsorbent plus fortement sur la surface d'un métal comparé à leurs analogues monomères. Par conséquent, on s'attend à ce que les polymères soient de meilleurs inhibiteurs de corrosion. Stefan Fassbender et coll. [74] ont utilisé le polyéthylèneimine (PEI) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier inoxydable d'ASTM 420 dans des milieux alcalins avec 3% de NaCl, la présence de PEI dans une solution de NaCl de 3% mène à une augmentation de résistance de polarisation indiquant les propriétés inhibitrice de l'inhibiteur choisi. L'efficacité d'inhibition calculée (IE) à la concentration de 10 ppm est seulement 13.5 % ; cependant, elle augmente jusqu'à 81.9 % pour 1000 ppm de PEI. Les courbes de polarisation montrent un décalage du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  vers des valeurs positives et une diminution remarquable de densité de courant anodique suggérant ainsi que le PEI agit principalement comme un inhibiteur anodique en couvrant sélectivement les sites anodiques sur la surface du métal. Les essais d'immersion à long terme ont montré l'efficacité élevée d'inhibition par PEI. À la concentration de 1000 ppm ceci a atteint 90.9% après 1 mois d'immersion. À la base des mesures de diffraction de rayons X, le PEI est probablement physiquement adsorbé sur la surface de l'échantillon (interaction électrostatique entre PEI et le substrat). Ce qui est étonnant, parce qu'on le sait que d'une part la physisorption habituellement ne contribue pas à une efficacité d'inhibition élevée. D'autre part la molécule

de PEI a de nombreux centres actifs, qui peuvent agir ensemble et former une couche protectrice très efficace. Une couche dense de PEI pourrait agir en tant que barrière de diffusion pour des espèces ioniques du métal à l'électrolyte et empêcher l'attaque des chlorures de l'eau salée.

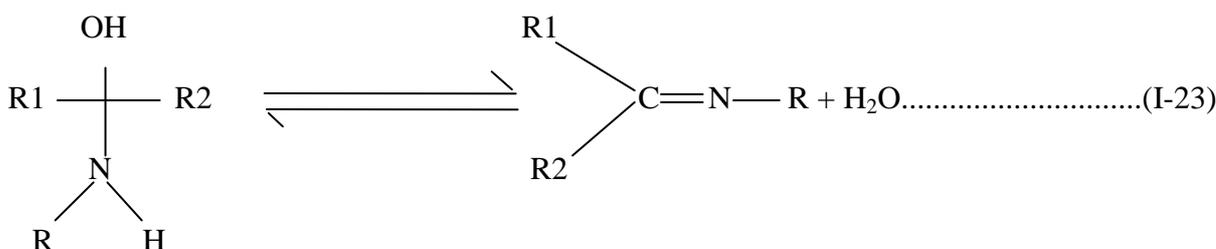
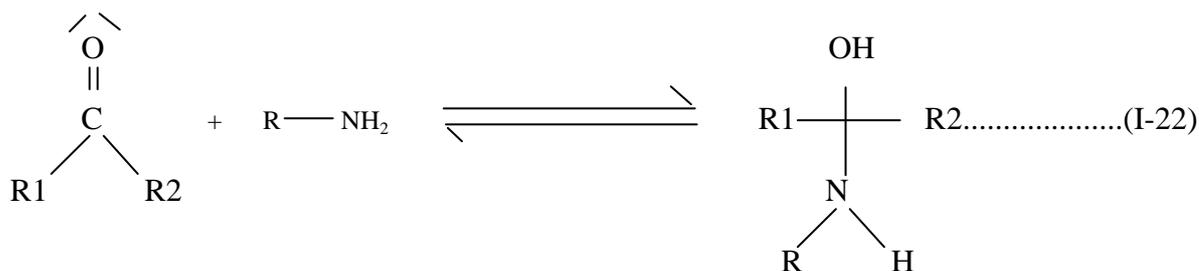
La protection contre la corrosion d'acier du carbone en employant un mélange d'époxyde de polyaniline non dopé a été étudié par E. Akbarinezhada et coll.[75] Les mesures du potentiel d'abandon dans 3.5% de solution de chlorure de sodium a montré des caractéristiques de passivation par l'époxyde de polyaniline non dopée. Le potentiel à l'abandon variait de -567 mV/ECS vers -220 mV/ECS. Cette augmentation de potentiel est due à la formation d'une couche passive de  $Fe_2O_3$ .

La mesure de l'angle de phase à fréquence de 10 KH par spectroscopie d'impédance a prouvé qu'il y avait une bonne concordance entre la résistance et l'angle de phase. Il semble que ce pourrait être un bon critère pour évaluer ce type d'inhibiteur par conséquent, la couche d'époxyde de polyaniline non dopé peut assurer la protection aux superficies exposées des pièces d'acier au carbone dans la solution de chlorure de sodium.

La protection des armatures du béton contre la corrosion est très étudiée mais peu de travaux se sont intéressés à l'inhibition par des bases de Schiff contrairement à ce qu'il est donné en littérature pour les milieux acides. Récemment des études dans cette perspective ont été entreprises par N.Belhadj [76] et A.Addala [77]. Les résultats obtenus ont montré que les bases de Schiff sont très efficaces en tant qu'inhibiteurs vis à vis de la corrosion de l'acier F10 en milieu basique simulant l'eau interstitielle du béton. Notre travail s'inscrit dans le même axe et vient confirmer ou infirmer ces résultats antérieurs. D'autre types de bases de Schiff sont synthétisés et examinés comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier F10.

### ***1.5- Bases de schiff***

En souvenir du chimiste H.Schiff qui synthétisa et étudia les bases de schiff pour la première fois en 1864. Ces ligands sont généralement obtenus par la condensation d'une amine primaire sur un composé carbonyle qui conduit par une réaction obéissant à un équilibre conduisant à la formation d'un aminoalcool peu stable.



Ce dernier se déshydrate facilement en milieu acide pour donner des imines, appelées base de Schiff.

Les imines sont souvent stables lorsque l'amine porte un groupement aryle. Si non, dans certains cas, elles se décomposent.

Il est à noter que selon la réaction (I-23) il est nécessaire de déplacer l'équilibre vers la formation de l'imine. A ce niveau, il est important de signaler que l'élimination de l'eau constitue l'opération clé pour le déplacement de l'équilibre vers la droite (vers la formation de la base de schiff).

La réaction (I-23) est la méthode la plus utilisée dans la synthèse des bases des schiff.

Ainsi, d'autres méthodes de synthèse ont été rapportées par DAYAGI et DEGANI [78].

Les imines, comme dans les composés carbonylés, possèdent une double liaison polarisée, elles peuvent donc donner des réactions d'addition.

Compte tenu de l'aptitude de ces composés à former des liaisons de coordination notamment avec les métaux de transition ils peuvent être classés selon leurs nombres de sites de chélation.

Dans la littérature les bases de schiff ont des activités biologiques (antibactériens, anti tumeur, anti-inflammatoires), elles sont utilisées aussi comme des agents de complexation et inhibiteurs de corrosion surtout en milieux acides [79].

## A-Méthodes d'études

### II.1-Méthode électrochimique

#### II.1.1-Introduction

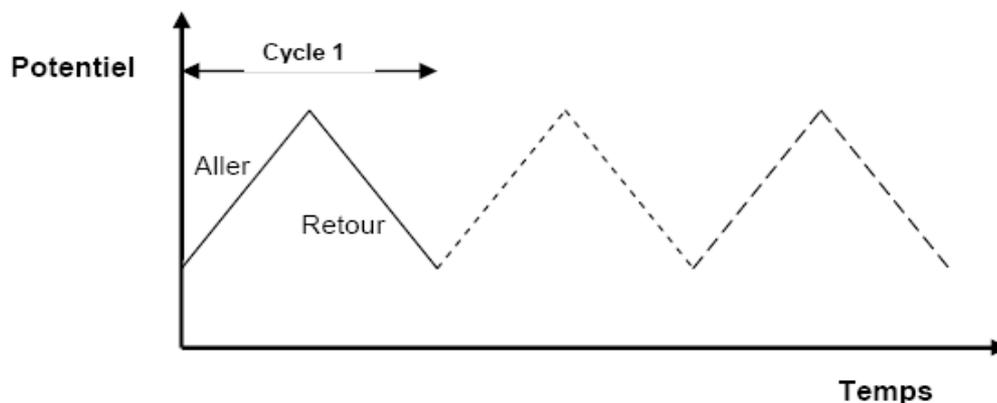
L'objectif du présent travail est d'examiner le pouvoir inhibiteur de deux familles de composés organiques vis-à-vis de la corrosion d'un acier de construction en milieu basique simulant l'eau interstitielle de béton en présence de chlorures.

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyses utilisées dans cette étude.

#### II.1.2- La voltampérométrie cyclique (VC)

Caractérisée par un balayage linéaire du potentiel de l'électrode de travail (balayage triangulaire, *Figure II.1*), la voltampérométrie cyclique engendre des courants situés entre le nanoampère et le microampère. Selon le type d'informations désiré, un balayage simple ou multiple peut être exécuté. Le tracé du courant en fonction du potentiel appliqué fournit un graphe nommé voltampérogramme cyclique. Cette configuration impose à l'expérimentateur de manipuler au sein d'une solution non agitée. Il s'agit à ce moment de distinguer les systèmes réversibles des systèmes dits irréversibles.

En présence seule de la forme réduite (Red) à l'initial, les **systèmes réversibles** (*FigII.2*) répondant à la réaction  $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n e^-$  présentent un maximum caractéristique situé positivement par rapport au  $E^0$  du système (balayage aller). Le potentiostat soumet à tout instant  $t$  l'électrode de travail à un potentiel  $E_t$  variant linéairement en fonction du temps (Eq.II-1).



*Fig.II.1*: Signal potentiel – temps, voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de tension

[80].

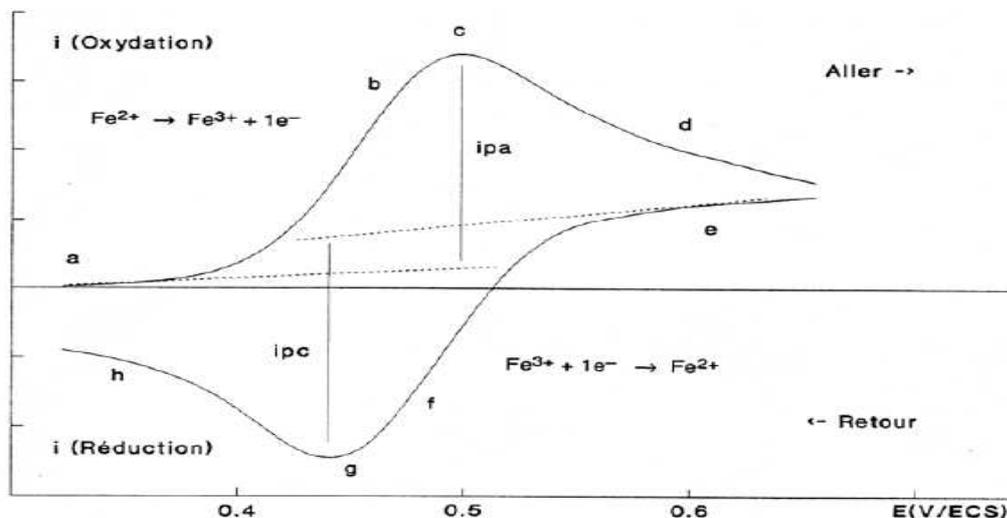


Fig. II.2 : Voltampérométrie cyclique d'un couple réversible (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M [80].

$$E_t = E_i \pm v.t \dots\dots\dots (II-1)$$

E<sub>i</sub> : potentiel (V) initial situé dans une zone où aucune réaction d'électrode ne se manifeste (point a), v : vitesse de balayage (V/s).

Cette méthode se base sur le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer un courant de corrosion. Les courbes de polarisation sont obtenues par la méthode potentiodynamique, on utilise un montage comprenant trois électrodes: une électrode de travail (métallique), une électrode de référence et une électrode auxiliaire. La méthode potentiodynamique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire. Le courant est mesuré et pour chaque valeur du potentiel de l'échantillon.

Ainsi, chacune des réactions anodique et cathodique est représentée par une courbe de polarisation E= f (log i). Ces courbes traduisent les mécanismes de polarisation qui gouvernent ces réactions. La figure (II.4) présente une courbe générale de polarisation. A partir de ces courbes, le courant de corrosion peut être déduit en utilisant la loi de Tafel ou l'équation de Stern et Geary [80].

❖ Loi de Tafel

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension ( $\eta$ ), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant ( $i$ ) par la relation suivante :

$$\eta = a \pm b \log | i | \dots\dots\dots(II-2)$$

où  $a$  et  $b$  représentent les constantes de Tafel qui peuvent être positives ou négatives, selon que la surtension est anodique ou cathodique. Cette équation s'exprime également sous la forme suivante :

$$\eta_a = B_a \text{Log} \frac{i}{i_{corr}} \dots\dots\dots(II-3)$$

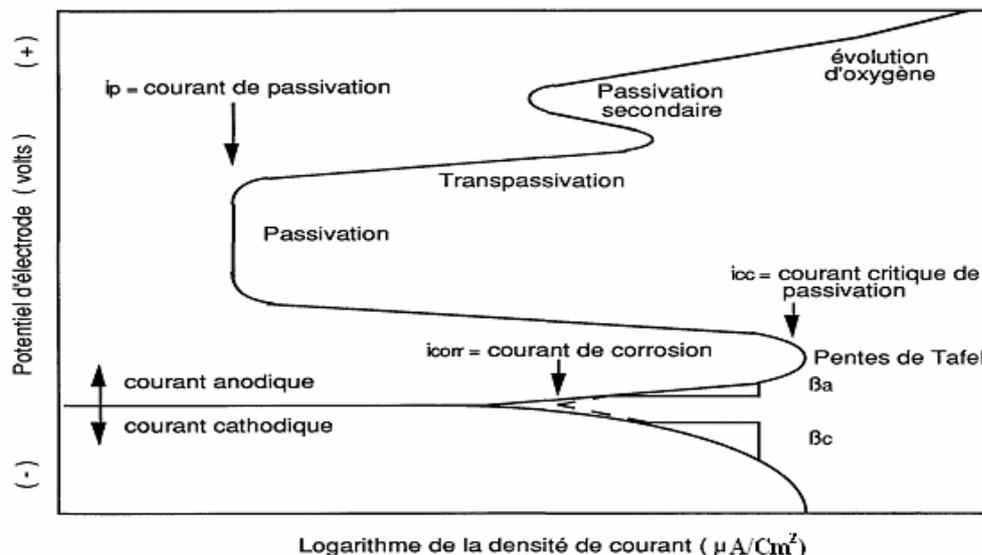


Fig. II.3 : Courbe de polarisation dans la région anodique et cathodique [80].

$$\eta_c = B_c \text{Log} \frac{i}{i_{corr}} \dots\dots\dots(II-4)$$

$$\eta = E - E_{corr} \dots\dots\dots(II-5)$$

où :  $\eta_a$  ,  $\eta_c$  et  $B_a$  et  $B_c$  représentent respectivement les surtensions anodique et cathodique et les pentes de Tafel anodique et cathodique,  $i$  est un courant et  $i_{corr}$  est le courant de corrosion ( $nA/ cm^2$  ). La figure (II.4) illustre la relation de Tafel. A partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux

droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ). Cette loi n'est valide que pour des valeurs de surtension finies, positives ou négatives, non voisines de zéro. En général, la zone de linéarité de la courbe de polarisation peut être observée pour des valeurs de surtension (positives ou négatives) comprises entre 50 mV et 300 mV de chaque côté du potentiel de corrosion.

❖ **Equation de Stern et Geary**

En 1957, Stern et Geary ont démontré que la résistance à la polarisation est reliée au courant de corrosion par la relation suivante

$$R_p = \frac{B_a |B_c|}{2.303 (B_a + |B_c|) i_{corr}} \dots\dots\dots (II-6)$$

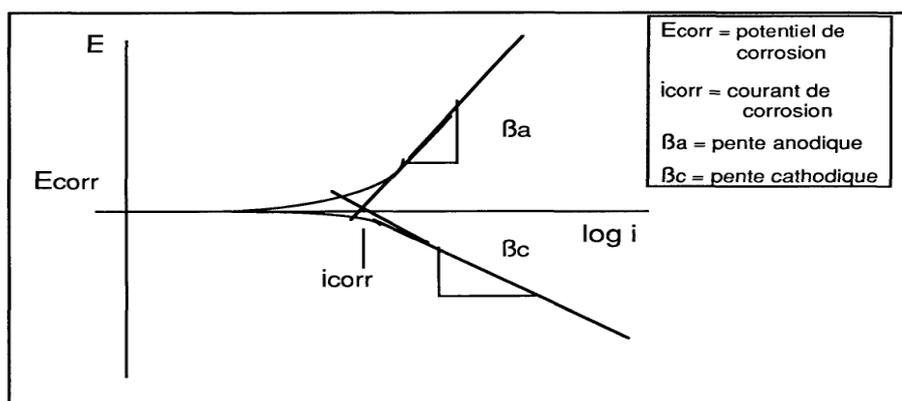


Fig.II.4 : Droites de Tafel [80].

Où :  $R_p$  est la résistance à la polarisation et  $B_a$  et  $B_c$  représentent les pentes de Tafel. La résistance à la polarisation est déterminée en évaluant la tangente de la courbe de polarisation à  $i=0$  au voisinage du potentiel de corrosion. L'évaluation du courant de corrosion avec cette équation nécessite toutefois la détermination des pentes de Tafel au préalable.

**II.2-Méthodes d'analyses physico-chimiques**

**II.2.1-La microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie à balayage électronique *MEB* est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie comprise entre 0.5 et 0.35 KV. Les différents

rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéité de composition élémentaire locale respectivement) [81].

### II.2.2-Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'ion compensateur dans l'espace interfoliaire ainsi que les interactions qui peuvent exister [82].

### II.2.3-Spectrophotométrie ultraviolet visible UV vis

La spectrophotométrie UV-visible permet la mesure de la quantité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique. L'absorption de la lumière fait passer des électrons d'un niveau d'énergie plus bas, état stable (correspondant à une orbitale liante  $\sigma$  ou  $\pi$  ou non liante  $n$ ) à un niveau d'énergie plus élevée au état excité (celui d'une orbitale anti-liante  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ) : on peut provoquer les passages :

$\delta \rightarrow \delta^*$  ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  ,  $n \rightarrow \delta^*$  ,  $n \rightarrow \pi^*$  Fig.II.5 .

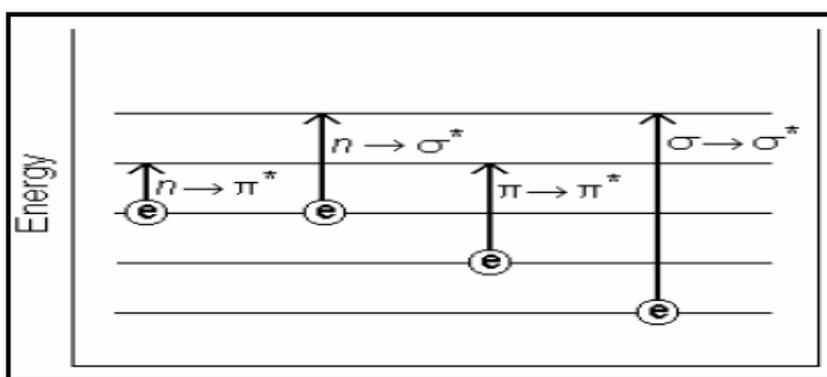


Fig.II.5 : Transitions électroniques [82].

Cette technique sert à élucider la structure des molécules organiques en indiquant la présence ou l'absence de conjugaison dans un échantillon donné, elle sert d'avantage à déterminer les concentrations inconnues [82]. La loi de Beer-Lambert permet de relier par une expression littérale la concentration d'un composé et l'absorbance résultante à une longueur d'onde donnée.

$A = \varepsilon \times l \times C$  avec : A : absorbance ( $A = \ln(I_0/I)$ ) où  $I_0$ : intensité initiale et I Intensité après passage du rayonnement à travers la cuve. Sans unité.

$\varepsilon$  : coefficient d'absorption en  $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

l : longueur du trajet optique dans le liquide=largeur de la cuve=1 cm.

C : Concentration du composé étudié en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

#### II.2.4-Résonance magnétique nucléaire RMN

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'ils 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. Un moment dipolaire magnétique, un moment quadripolaire électrique. De ce fait, tous noyau possédant un spin peut être étudié par RMN [83].

#### II.2.5- Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette technique est utilisée pour caractériser la matière. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite **loi de Bragg**

$$\lambda = 2.d.\sin\theta \dots\dots\dots (II-7)$$

où

$\lambda$  : est longueur d'onde du faisceau de rayon X.

$\theta$  : est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan.

d : est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin [84].

### II.3-Conditions opératoires

#### II.3.1- Introduction

La procédure adoptée se résume dans le tracé des courbes de polarisation  $I=f(E)$  et

$E=f(\log | i |)$ , et l'analyse des surfaces par microscopie à balayage électronique.

### II.3.2- Matériau étudié

L'acier ordinaire F10 selon la nomination du fournisseur retenu dans notre étude est destiné à la construction et est utilisé comme armatures du béton. Sa composition en élément autre que le fer est donnée dans le tableau ci-dessous :

**Tableau (II.1)** .Composition de l'acier F10.

éléments	C	S	Mn	Si
%	0.1	0.07	0.07	0.15

### II.3.3- Chaîne de mesure électrochimique

Le montage expérimental utilisé pour l'étude électrochimique est constitué d'un potentiostat-galvanostat de marque TACUSSEL de type PGP201, d'un bain thermostaté constitué d'une résistance chauffante et d'un thermomètre de contact permettant de contrôler la température. La cellule de mesure électrochimique utilisée est en verre pyrex, à double paroi permettant la circulation d'un liquide caloporteur assurant ainsi le contrôle de la température de la solution. Cette cellule est de forme cylindrique, d'une contenance de 100 ml dotée d'une :

- Electrode de travail (acier F10 de diamètre  $\varnothing = 6$  mm)
- Electrode de référence (constitué du système Hg/HgO son potentiel est situé à 140 mV par rapport à celui de l'électrode normal de l'hydrogène.)
- Contre électrode en platine

Le traitement des données a été effectué par un micro-ordinateur muni d'un logiciel type Volta Master4 permettant de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps ainsi que les tracés des courbes de polarisation électrochimiques ( $E=f(\log I)$ ). L'ensemble de ce montage est schématisé par la figure (II.6).

### II.3.4- Préparation des échantillons

La surface de l'acier est polie à l'aide de papier abrasif à finesse variante de 600, 800 et 1000  $\mu\text{m}$ . un traitement chimique à l'acide fluorhydrique pendant 10 minutes est suivi d'un rinçage

abondant à l'eau dessillée qui finalise la préparation de la surface. L'électrode présente ainsi l'aspect d'un miroir permettant des résultats reproductibles



**Fig.II.6** : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures electrochimiques

### **II.3.5- Electrolyte**

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

- Hydroxyde de potassium 39.2 g/l (de pureté 99%)
- Oxyde de calcium 0.128 g/l (de pureté 99.5%)
- Eau distillée
- Chlorure de sodium (de pureté 99.5% ajouté selon le besoin)

### **II.3.6- Conditions de travail**

#### ***Vitesse de balayage et conditions de polarisation***

Le tracé des courbes de polarisation à été effectué dans le domaine complet de potentiel correspond à (-1000 mV jusqu'à +1200 mV) par rapport à Hg/HgO effectué à une vitesse de 10 mV/s.

#### ***Température et pression de travail***

Dans notre étude nous avons travaillé entre 30 et 45 °C, sous pression atmosphérique.

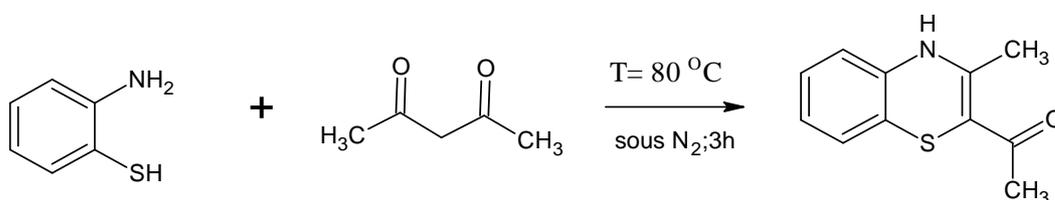
### ***III.1- Synthèse chimique des composés organiques***

#### ***III.1.1-Synthèse chimique de 2-Acetyl-3-méthyl-4H-1,4-benzothiazine (inhib. 1)***

##### **➤ Mode opératoire**

Dans un ballon de 100 ml, on introduit 0.25g (2 mmol) de 2-aminobenzenethiol dissoutes dans 8 ml d'éthanol. On lui ajoute goutte à goutte 0.1 g (1 mmol) de 2.4-pentanedione dissoutes dans 5 ml d'éthanol. Le mélange est agité sous azote. Après 3 heures de reflux, on retire le mélange et en le laisse à basse température. Après 20 jours de refroidissement on obtient des aiguilles cristallines de couleur rouge, le produit est filtré et lavé à l'eau. Une masse de 0.2 g de produit est recueillie avec un rendement de 97.56%.

La réaction est réalisée comme suit :



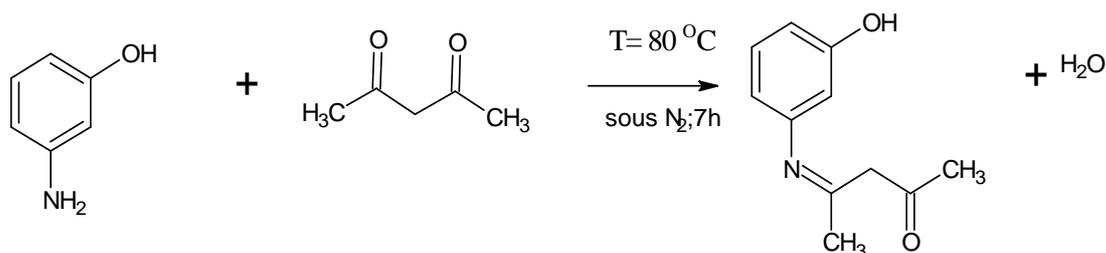
Le produit synthétisé nommé : 2-Acetyl-3-méthyl-4H-1,4-benzothiazine symbolisé par : Inhib. 1 est de couleur rouge brique .

#### ***III.1.2- Synthèse chimique de 2-Oxo-4-pentylidene-3'-iminophenol (inhib. 2)***

##### **➤ Mode opératoire**

Dans un ballon de 100 ml, on introduit 0.10g (1 mmol) de 3-aminophenol dissoutes dans 11 ml d'éthanol. On lui ajoute goutte à goutte 0.1 g (1 mmol) de 2.4-pentanedione dissoutes dans 3 ml d'éthanol. Le mélange est agité sous azote. Après 7heurs de reflux, on retire la solution, et on laisse le mélange à basse température. Après 15 jours de refroidissement on obtient des cristaux de couleur blanchâtre, le produit est filtré et lavé avec l'éther éthylique. Une masse de 0.07g de produit est recueilli avec un rendement de 64 %.

La réaction est réalisée comme suit :



Le produit synthétisé nommé : 2-Oxo-4-pentylidene-3-iminophenol (inhib (2)) symbolisé par : Inhib. 2 .

### ***III.1.3-Caractérisation des produits synthétisés***

Après purification, les composés synthétisés ont été analysés par les méthodes spectroscopiques d'analyse : UV-vis, IR et RMN qui ont permis leurs identification. La pureté a été vérifiée par chromatographie sur couches minces.

#### ***III.1.3.1-Méthodes d'identification***

##### **❖ *Chromatographie sur couche mince (CCM)***

Cette méthode d'identification nous a permis de tester la pureté des produits préparés et de suivre le déroulement de la réaction du point de vue cinétique. Elle a été réalisée sur des plaques CCM dont la phase stationnaire est constituée par du gel de silice sur plaque d'aluminium. La révélation des taches a été faite par l'iode. L'éluant utilisé est le mélange de :CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH ; 10/1 en volume.

##### **❖ *Température de fusion***

Les températures de fusion (Tf) sont mesurées à l'aide d'un fusiomètre de type **BÜCHI** Melting Point B-540 (0<sup>0</sup> C- 450<sup>0</sup> C).

##### **❖ *Analyse par spectroscopie RMN***

Les spectres RMN ont été réalisés sur un appareil **BRUKER AVANCE DPX 250MHZ** avec une fréquence de 250 MHz pour le proton et le carbone 13. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont donnés en ppm. Les constantes de couplages J sont données en Hertz (Hz). Les abréviations utilisées sont : s (singulet), d (doublet), t (triplet).

##### ***Spectrométrie FTIR***

Les analyses FTIR sont réalisées sur un appareil **FTIR 8400S SHIMADZU**. Les poudres sont

comprimées en pastille en présence de KBr. Les nombres d'onde sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

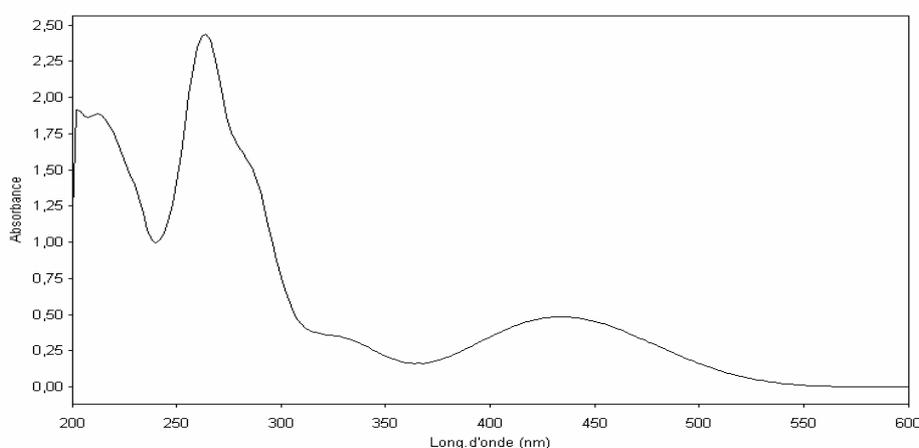
### **Spectrométrie UV-vis**

Les analyses UV-vis sont réalisées sur l'appareil de type *PYE UNICAM UV 300* à doubles faisceaux.

#### **III.1.3.2-Caractérisation d'inhib. 1**

##### **Analyse par spectroscopie UV-vis (Ethanol)**

Le spectre UV-vis (*Fig. III.1*) comporte quatre bandes d'absorption :  $\lambda_{\text{max}1}= 434 \text{ nm}$   $\lambda_{\text{max}2}=264 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{max}3}=212 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{max}4}=210 \text{ nm}$ .



**Fig.III.1:** Spectre UV-vis d' inhib. 1.

A partir des pics d'absorptions nous avons déterminé leurs coefficients d'absorption.

$$\epsilon = \frac{A}{lC} \quad \text{avec : } l=1 \text{ cm ; } C=10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}.$$

$$\epsilon_{(434 \text{ nm})}=5.10^5 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad ; \quad \epsilon_{(264 \text{ nm})}=2.4510^{-6} \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad , \epsilon_{(212 \text{ nm})}= 1.9.10^{-6} \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{(210 \text{ nm})}=1.95.10^{-6} \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

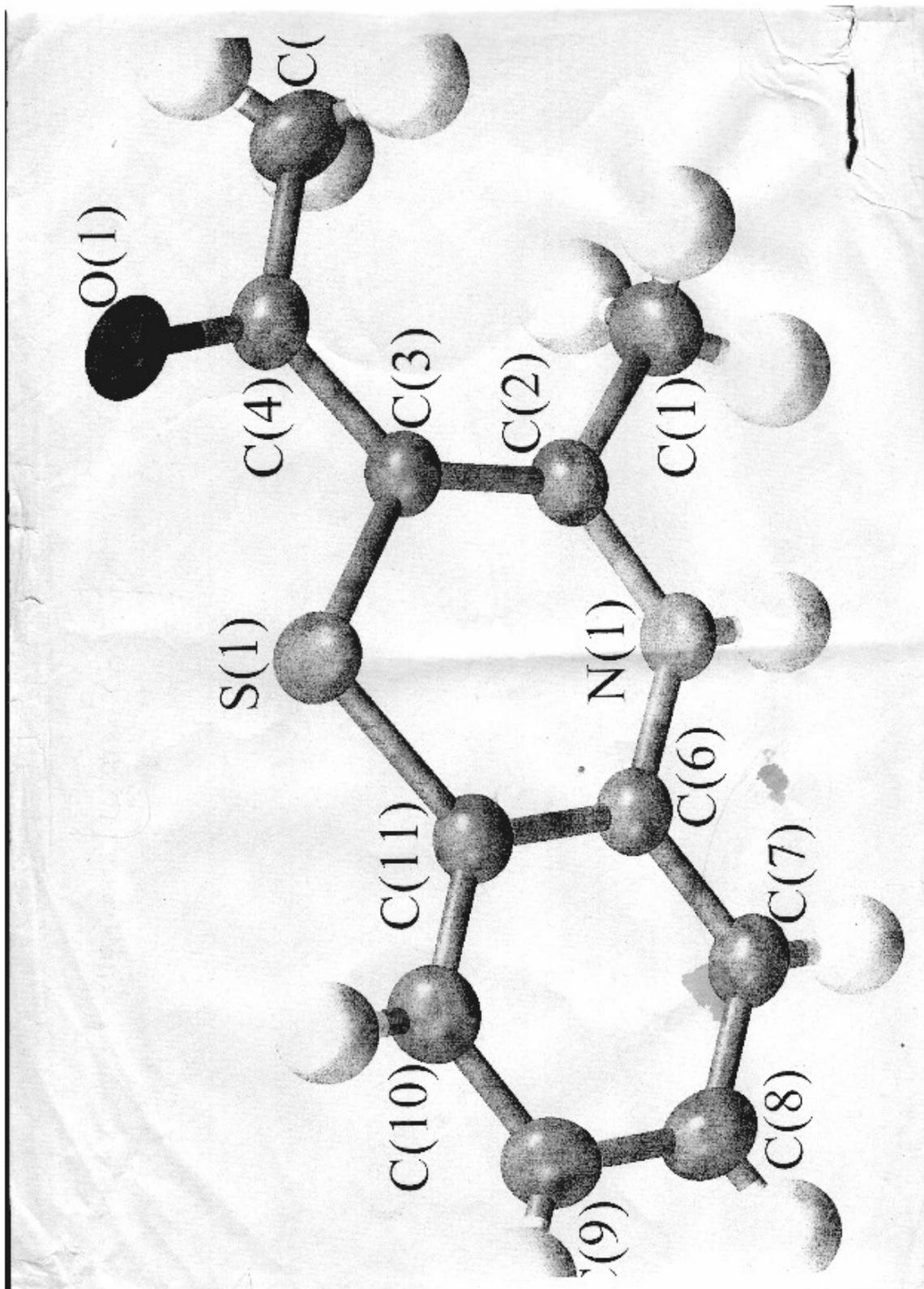
##### **Analyse par la spectroscopie FTIR**

En effet, les bandes observées sur le spectre FTIR sont corrélantes avec cette structure. La bande à  $3274 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration de la liaison NH. la bande attribuée aux C-H aromatiques apparaît vers  $3100 \text{ cm}^{-1}$ . Celle à  $1630 \text{ cm}^{-1}$  indique la présence du groupement carbonyle. A  $1454 \text{ cm}^{-1}$  on trouve la vibration de la liaison C=C le spectre présente aussi une bande à  $2363 \text{ cm}^{-1}$  correspondante à la vibration du S-R.

La structure cristalline de ce composé a été donnée par l'analyse par diffraction des rayons X effectuée au laboratoire des sciences chimiques de Rennes en France. Le monocristal formé (*Fig III.3*) est identifié est a les caractéristiques cristallines suivantes [85]:

**CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES INHIBITEURS**

Formule	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NOS
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	205
Densité (calculée.mg.m <sup>-3</sup> )	1.435
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> (Å)	7.3606 (15)
<i>b</i> (Å)	7.4968 (15)
<i>c</i> (Å)	17.375 (4)
β (°)	97.78 (3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	949.9
Z	4
Température (K)	100 (2)
μ (Mo-Kα) (mm <sup>-1</sup> )	0.30
Nombre de réflexions mesurées	2288
θ	2.4–27.5 <sup>0</sup>

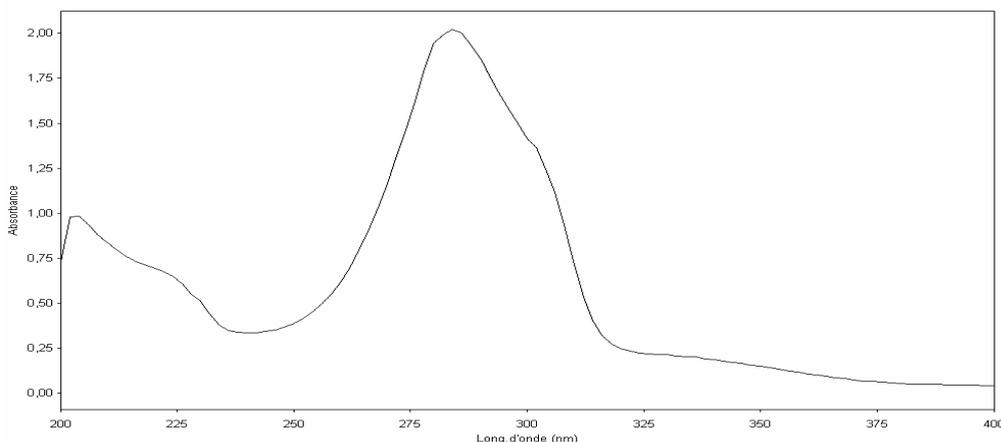


*Fig.III.2:* Structure cristallographique d' inhib(1).

**III.1.3.3-Caractérisation d'inhib. 2**

**UV-vis (Ethanol)**

Le spectre enregistré dans la Fig III.6 présente deux bandes d'absorption  $\lambda_{\text{max}1} = 209 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{max}2} = 290 \text{ nm}$ .



**Fig. III.3 : Spectre UV-vis d' inhib. 2.**

A partir des pics d'absorptions nous allons déterminer leurs coefficients d'absorption.

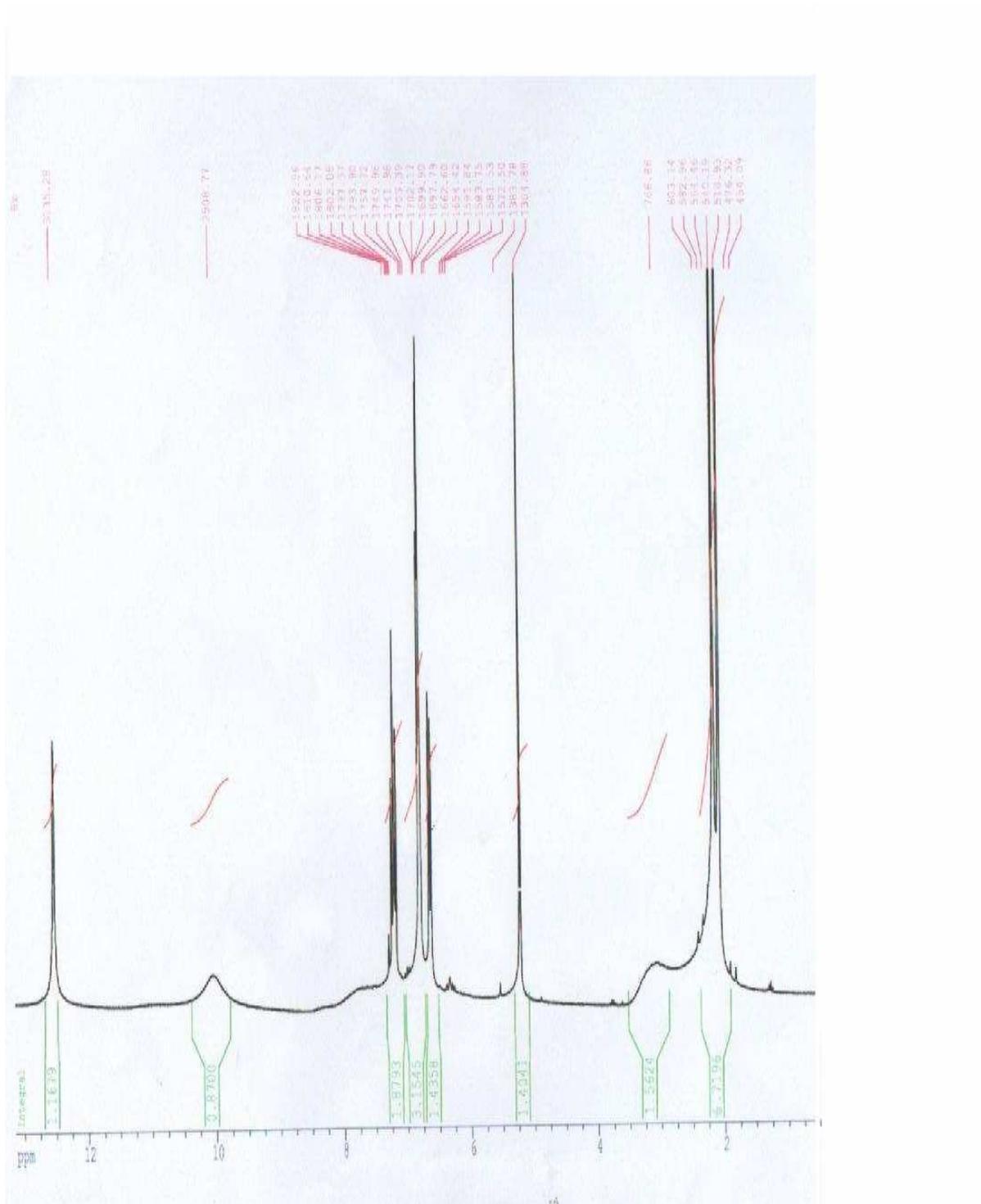
$$\epsilon = \frac{A}{lC} \quad \text{avec : } l = 1 \text{ cm ; } C = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}.$$

$$\epsilon_{(209 \text{ nm})} = 1.10^5 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad ; \quad \epsilon_{(290 \text{ nm})} = 2.10^5 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

**Analyse par la spectroscopie FTIR**

Le spectre FTIR de ce composé présente une bande à  $3375 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration du groupement OH, la bande attribuée aux C-H aromatiques apparaît vers  $3093 \text{ cm}^{-1}$ . A  $1625 \text{ cm}^{-1}$  on trouve la vibration de la liaison C=O. La bande attribuée aux C=N apparaît vers  $1562 \text{ cm}^{-1}$ , celle correspondant à la vibration C=C est à  $1406 \text{ cm}^{-1}$ .

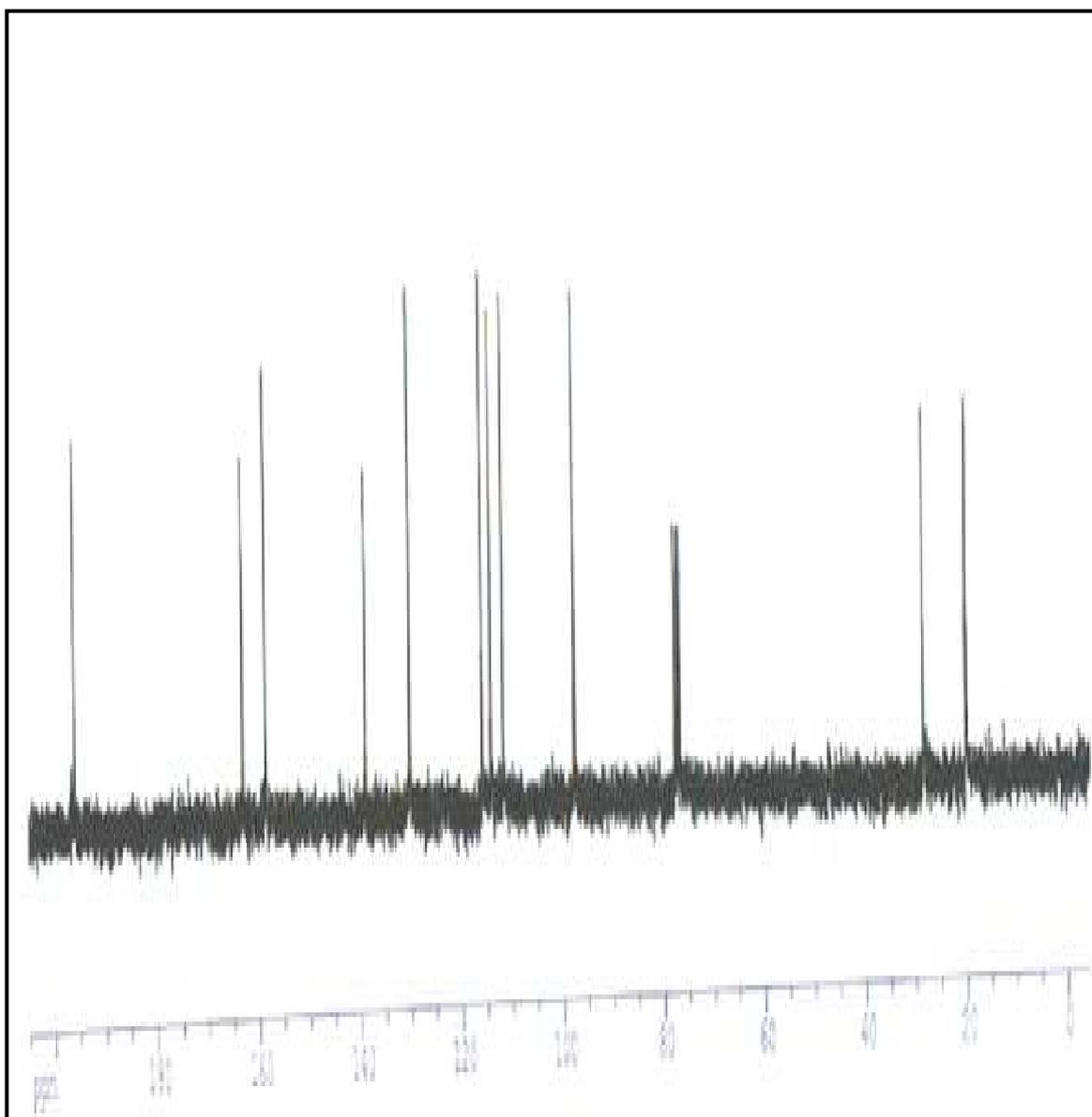




**Fig.III.4:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  d' inhib. 2.

Caractérisation par RMN  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 20.30(C  $\alpha$  et C $\delta$ ) ; 100(C $\beta$ ) ; 110-165(C=Net C<sub>Aromatique</sub>) ; 196(C=O).



*Fig. III.5 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d' inhib. 2.*



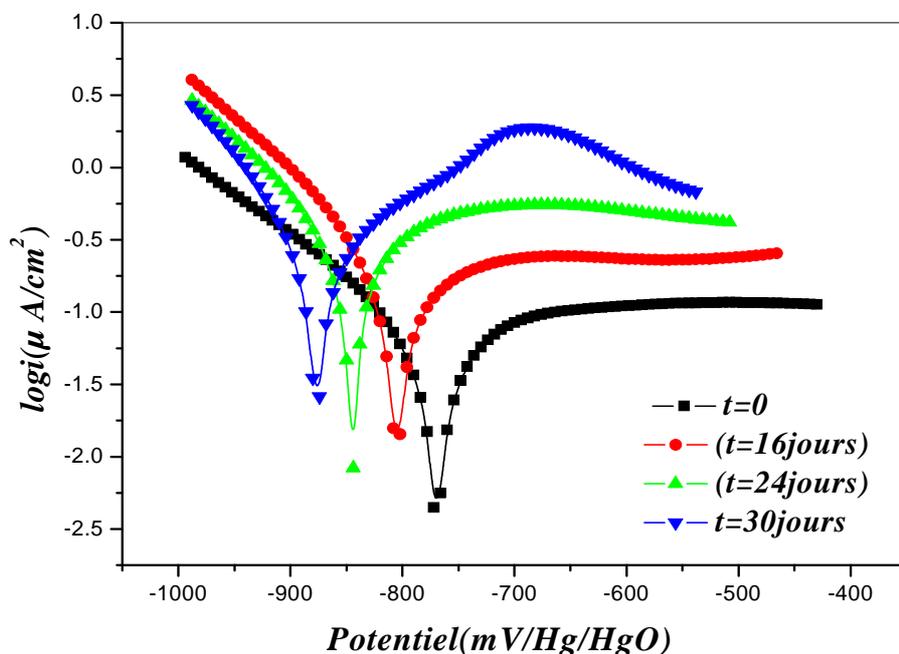
#### IV. I- comportement électrochimique de l'acier F10 en absence d'inhibiteur de corrosion

L'étude est réalisée par voltamétrie cyclique à vitesse de balayage de 10 mV/s sur un voltalab 21. L'acier F10 est analysé dans une solution chlorurée 0.8 M en NaCl simulant l'eau interstitielle du béton.

##### IV.I.1- Effet du temps d'immersion sur le comportement électrochimique de l'acier F10 en présence des ions chlorures

Pour mieux visualiser l'effet des chlorures sur la vitesse de corrosion de l'acier étudié et son inhibition, nous avons examiné l'évolution des paramètres électrochimiques à différents temps d'immersion dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M de NaCl. Les mesures ont été prises pour différents temps d'immersion allant de  $t=8$  à 30 jours. Le tracé des courbes de Tafel *figure (IV.1)* nous a permis la détermination des caractéristiques électrochimiques à savoir, la vitesse de corrosion  $i_{\text{corr}}$  ( $\mu\text{ A}/\text{cm}^2$ ), potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  (mV), résistance de polarisation  $R_p$  ( $\text{K}\Omega.\text{cm}^2$ ) et le taux de corrosion  $\tau$  ( $\mu\text{m}/\text{an}$ ), déterminés par le logiciel Voltmaster 4.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le *tableau (IV.1)*.

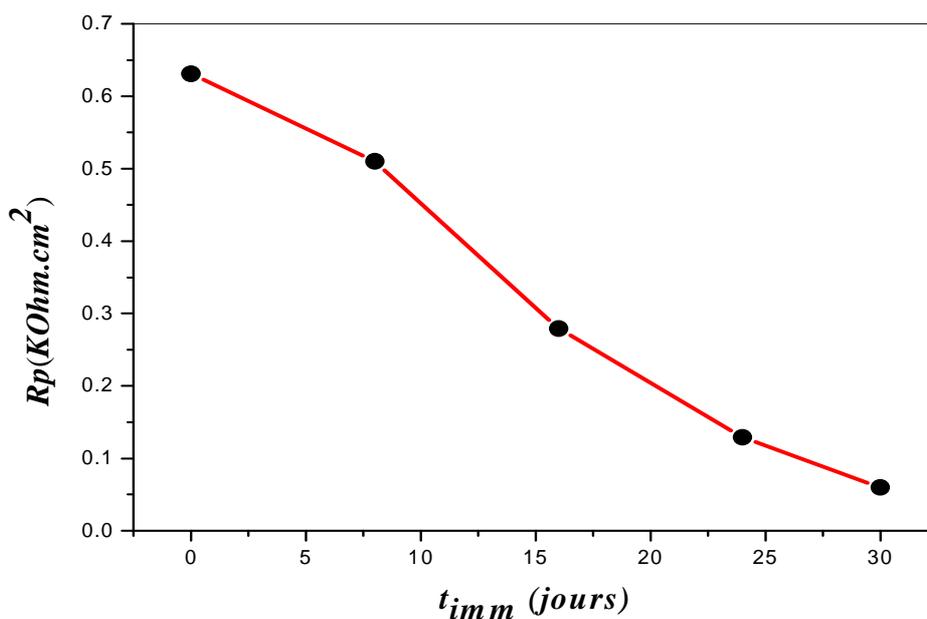


**Fig. IV.1:** Courbes de Tafel obtenues dans des solutions avec 0.8 M NaCl après différents temps d'immersion

**Tableau (IV.1):** Caractéristiques électrochimiques relatives à l'oxydation de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton en présence de 0.8NaCl à différents temps d'immersion.

$T_{imm}(\text{jours})$	$E_{corr}(\text{mV})$	$I_{corr}(\mu\text{A}/\text{Cm}^2)$	$R_p (\text{K}\Omega.\text{Cm}^2)$	$\tau(\mu\text{m}/\text{an})$
<b>Initial</b>	-755.5	70.4	0.631	822.9
<b>8</b>	-792.0	190.60	0.510	2229.0
<b>16</b>	-800.0	211.7	0.279	2475.0
<b>24</b>	-831.7	303.1	0.129	3545
<b>30</b>	-856.0	479.2	0.060	5604

On note que la vitesse et le taux de corrosion en présence de 0.8 NaCl augmentent en fonction du temps d'immersion. Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives et la résistance de polarisation diminue. Ce qui explique la détérioration du film passif formé au premier temps d'immersion en milieu basique simulant l'eau interstitielle du béton. La décroissance de la valeur de résistance de polarisation à des valeurs très faibles, (Fig IV.2), confirme l'agressivité des ions chlorures en fonction de l'élévation du temps d'immersion.



**Fig.IV.2 :** Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion en présence de 0.8 M NaCl

Les cyclovoltamogrammes tracés dans le domaine de -1000 mV/ Hg/HgO à 0 mV/ Hg/HgO figure (IV.3) présentent un seul pic d'oxydation au potentiel  $E_a = -0.73$  V/Hg/HgO suivi d'une large zone de passivité. Le courant de pic d'oxydation dû à la transformation de l'hydroxyde ferreux (Fe (OH) <sub>2</sub>) en hydroxyde ferrique (FeOOH) devient plus intense en fonction de l'évolution du temps d'immersion. Nous constatons aussi un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

Le mécanisme de la corrosion se déroule selon les réactions suivantes :

- En zone anodique :



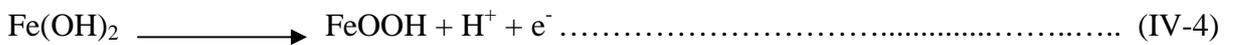
- En zone cathodique :



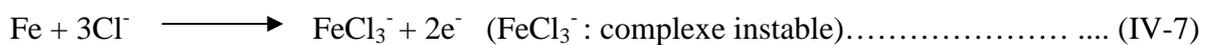
Lors de la deuxième étape du processus de corrosion, l'ion métallique (Fe<sup>2+</sup>) dissout réagit avec les hydroxydes pour former un précipité qui recouvre l'acier suivant la réaction:



Dans un béton sain, c'est à dire si le pH>11 et en absence totale de chlorures, on note la formation de FeOOH couche protectrice suivant la réaction:



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



Lorsque la concentration en ions chlorures est inférieure à celle des ions hydroxydes, il y a formation d'hydroxyde ferreux stable par contre, lorsqu'elle est supérieure, l'hydroxyde formé est instable. Il se forme un composé intermédiaire qui est la rouille verte,

[2Fe (OH) <sub>2</sub>, FeOHCl, Fe (OH) <sub>2</sub>Cl], qui se transforme en lépidocrocite (oxyde ferrique hydraté (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O) contenant du chlore selon la réaction ci –dessous



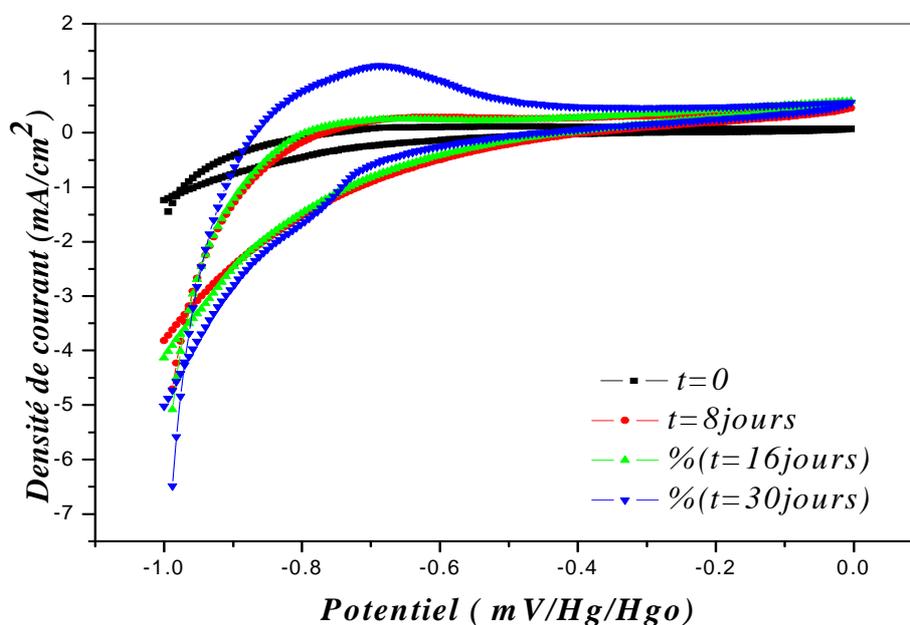
Hydroxyde II

Rouille verte I

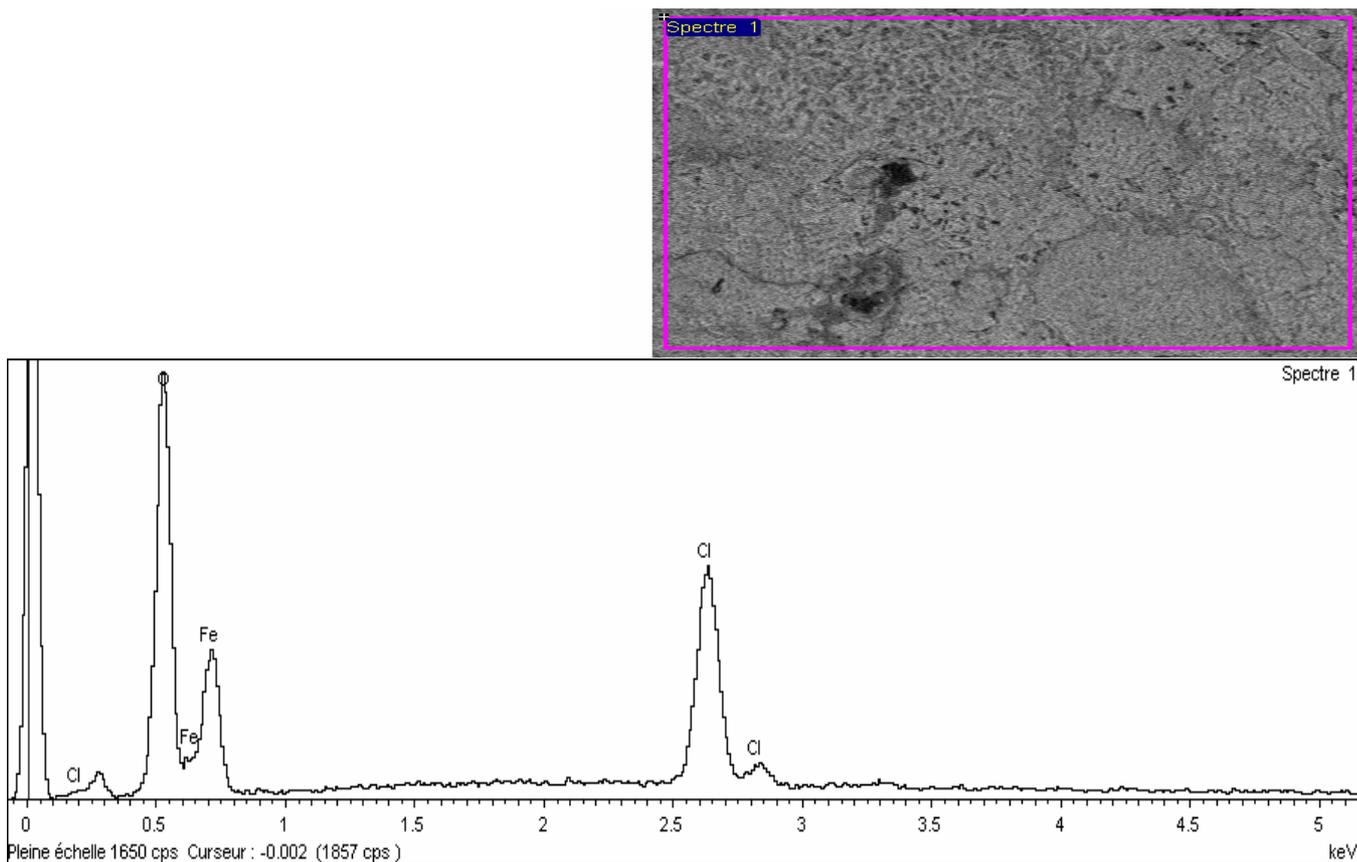
Hydroxyde I

Ceci, explique les résultats observés sur nos échantillons polarisés, un produit vert recouvre la surface de l'acier et se transforme en noir.

Ce résultat est confirmé par l'analyse de surface effectuée par microscopie à balayage électronique. En effet, la micrographie présentée en *Fig.IV.4* et le spectre EDX correspondant illustrent clairement ce résultat. Le taux de chlorures est très marqué indiquant la présence du produit de corrosion ou rouille verte.



*Fig.IV.3: Courbes de polarisation de l'acier pour 0.8 M NaCl à différents temps d'immersion*



*Fig.IV.4: Micrographie de l'acier F10 immergé dans la solution électrolytique chlorurée et son spectre EDX correspondant*

**IV.I.2- Comportement électrochimique de l'acier F10 en présence d'inhib. 1**

*Etude de pouvoir inhibiteur de l'inhib. 1 en présence de chlorures en fonction de la concentration et du temps d'immersion*

Le tableau (IV.2) représente l'évolution de courant de corrosion  $i_{corr}$ , le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , et le taux d'inhibition  $\tau_{inhib}$  en fonction du temps d'immersion dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M NaCl et en présence de différentes concentrations en inhib. 1.

Le taux d'inhibition  $\tau_{inhib}$  est calculé par la relation suivante :

$$\tau_{inh} \% = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \dots \dots \dots (IV - 10)$$

$i_{\text{corr}}$  : Courant de corrosion en absence d'inhibiteur

$i'_{\text{corr}}$  : Courant de corrosion en présence d'inhibiteur

D'après les courbes de polarisation obtenues (figure IV.5 et IV.6) et le tableau IV.2, on remarque que l'ajout d'inhib. 1 à faible concentration, déplace le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  vers des valeurs plus positives et diminue la vitesse de corrosion  $i_{\text{corr}}$ .

On note également que ce composé affecte surtout l'allure des branches anodiques des courbes de Tafel. Ce qui montre que l'inhibiteur étudié est un inhibiteur anodique qui ralentit la réaction de dissolution du fer dans l'acier.

L'étude de l'effet de la concentration de cet inhibiteur, montre que la valeur maximale de la vitesse ou taux d'inhibition est obtenue pour la concentration optimum de  $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ . Cette faible valeur est en accord avec une meilleure inhibition.

Cette dernière croit notablement avec le temps d'immersion et atteint 95 %. Ce qui est très considérable.

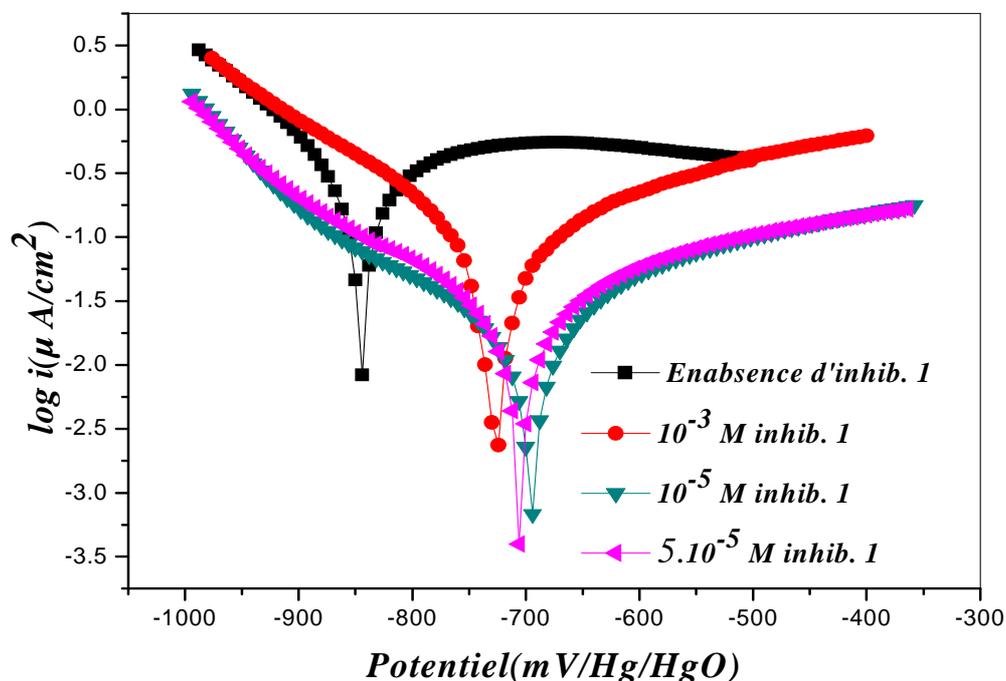


Fig.IV.5 : Courbes de Tafel pour les différentes concentrations de inhib. 1

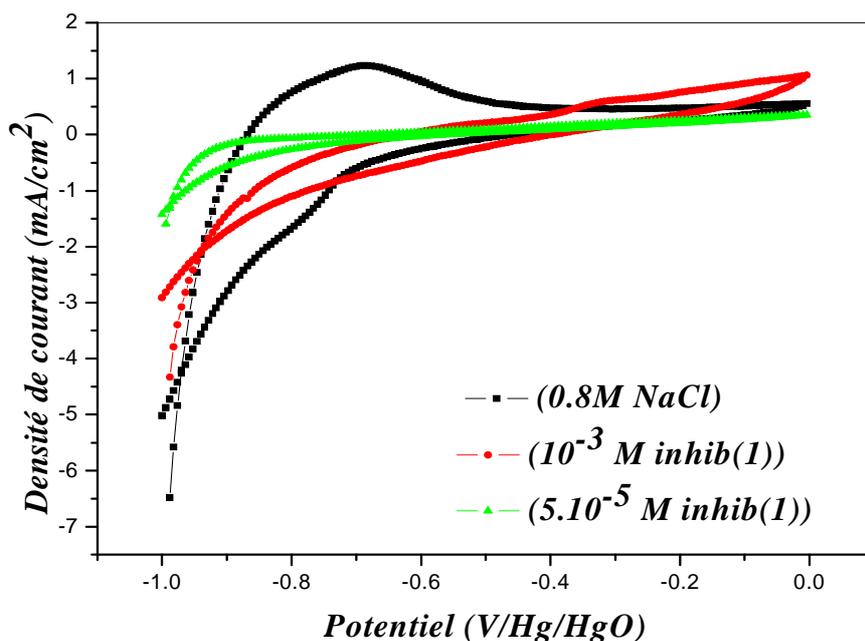


Fig.IV.6: Courbe de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations en *inhib*(1) et 0.8 M NaCl

Les courbes de polarisation tracées dans le domaine de -1000 mV/(Hg/HgO) à 1200 mV/(Hg/HgO) (figure IV.7) après un mois d'immersion montrent qu'au balayage aller le potentiel de piqûration est déplacé vers des valeurs plus anodiques avec l'ajout de *inhib* (1) donc le palier de passivité croît. Au balayage retour la densité de courant de piqûration diminue de 223  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (en absence de *inhib*. 1) jusqu'à 12  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  en présence de  $5.10^{-4}\text{M}$  *inhib*. 1.

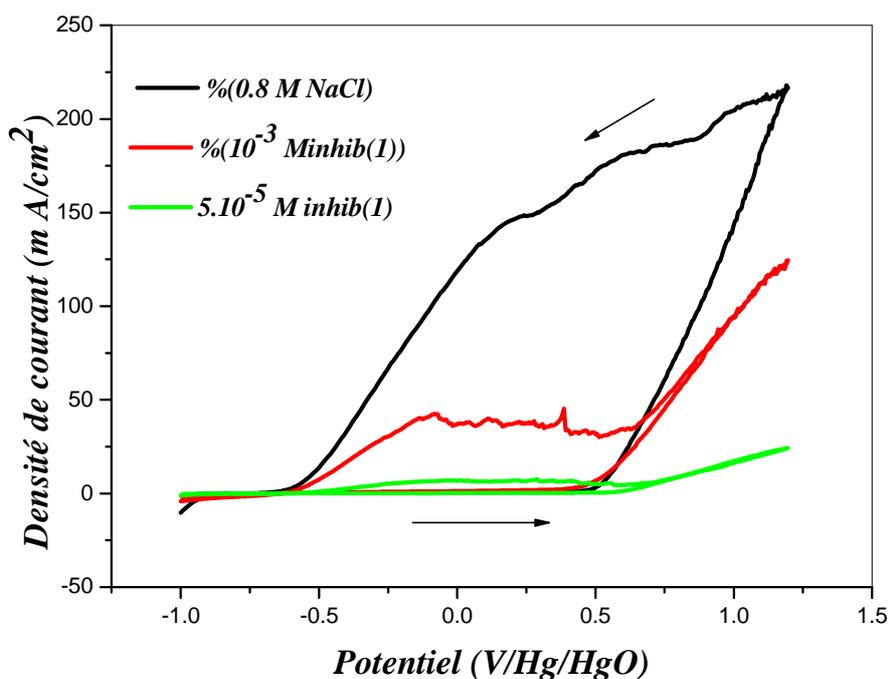


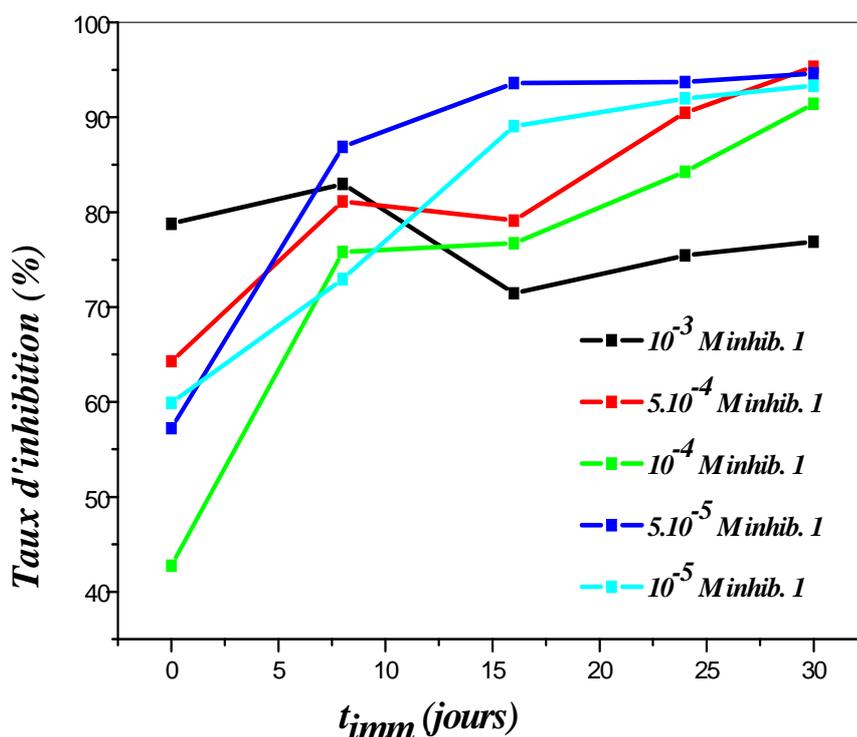
Fig.IV.7 : Courbes de polarisation pour différentes concentrations de *inhib*. 1 en présence de 0.8M NaCl

Tableau IV.2: Les paramètres de la corrosion de F10 en présence de différentes concentrations en inhib. 1 pour différents temps d'immersion.

[inhib.1]  M	$t_i$			$t= 8 \text{ jours}$			$t= 16 \text{ jours}$			$t= 24 \text{ jours}$			$t= 30 \text{ jours}$		
	$I_{corr}$ $\mu A/Cm^2$	$E_{corr}$ mV	$\tau_{inhib}$ %												
$10^{-3}$	14.93	-702.8	78.79	32.4	-645.4	83	60.39	-731.5	71.47	74.4	-727.1	75.45	110.71	-690.7	76.89
$5.10^{-4}$	25.13	-802.6	64.30	35.92	-698.3	81.15	44.21	-698.5	79.11	28.78	-715.1	90.50	22.25	-646.8	95.35
$10^{-4}$	40.3	-890.2	42.75	46.11	-628.6	75.80	49.3	-617.3	76.71	47.70	-634.1	84.26	38.10	-652.4	91.42
$5.10^{-5}$	30.1	-843.4	57.24	24.97	-652.0	86.89	13.5	-695.6	93.62	19.0	-705.0	93.73	25.69	-676.6	94.63
$10^{-5}$	28.22	-799.3	59.91	51.51	-683.1	72.97	23.1	-681.4	89.08	24.20	-684.4	92	31.93	-686.9	93.33

La figure (IV.8) représente l'évolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations d'inhib (1)

D'après cette représentation, on confirme l'action inhibitrice de inhib (1) dans la solution chlorurée, et on note qu'en fonction du temps d'immersion, l'évolution est pratiquement la même pour toutes les concentrations. Le taux d'inhibition le plus grand est relatif à la concentration  $5.10^{-4}M$  pour 30 jours d'immersion.

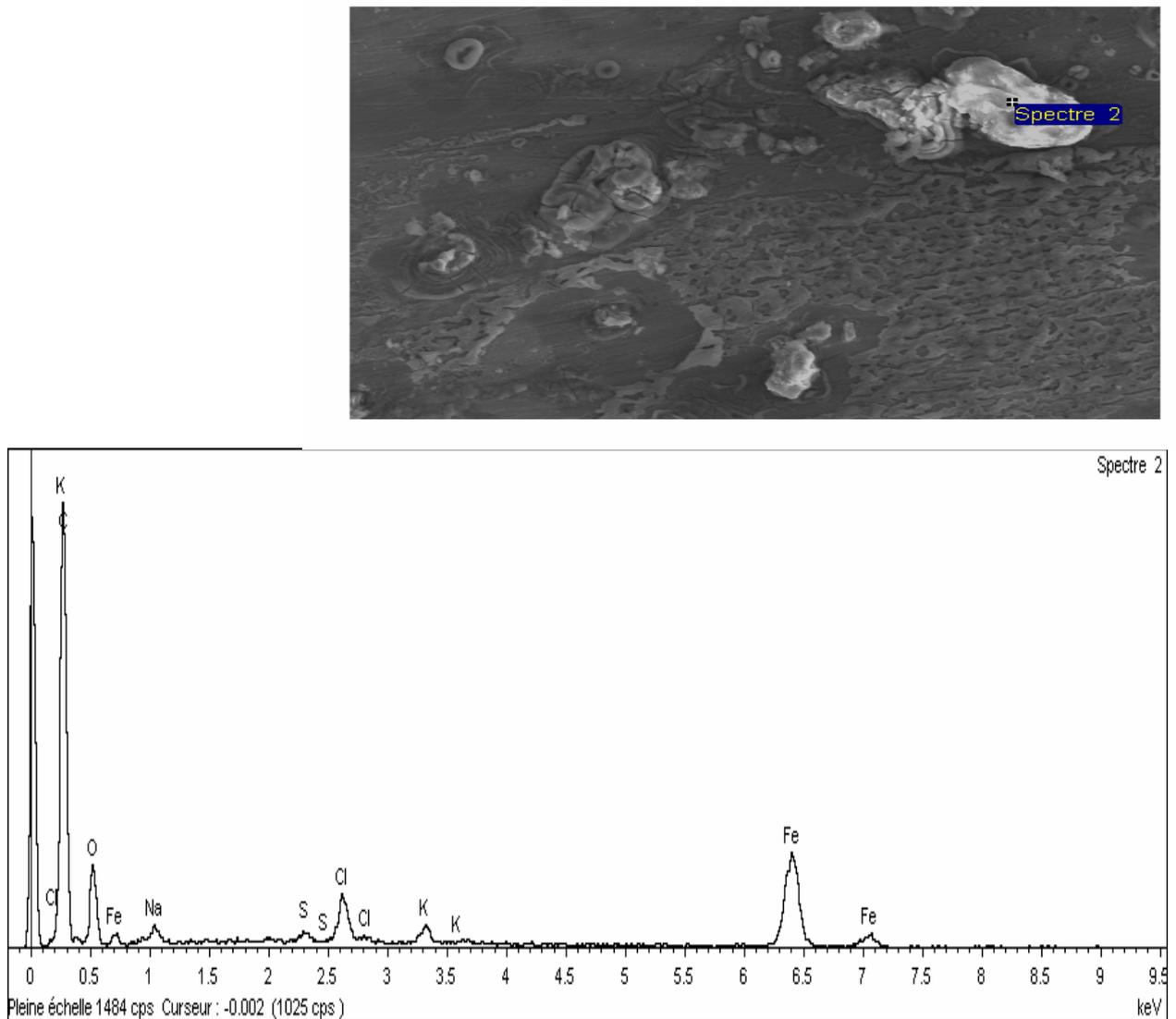


**Fig.IV.8 :** Evaluation de taux d'inhibition en fonction de temps d'immersion

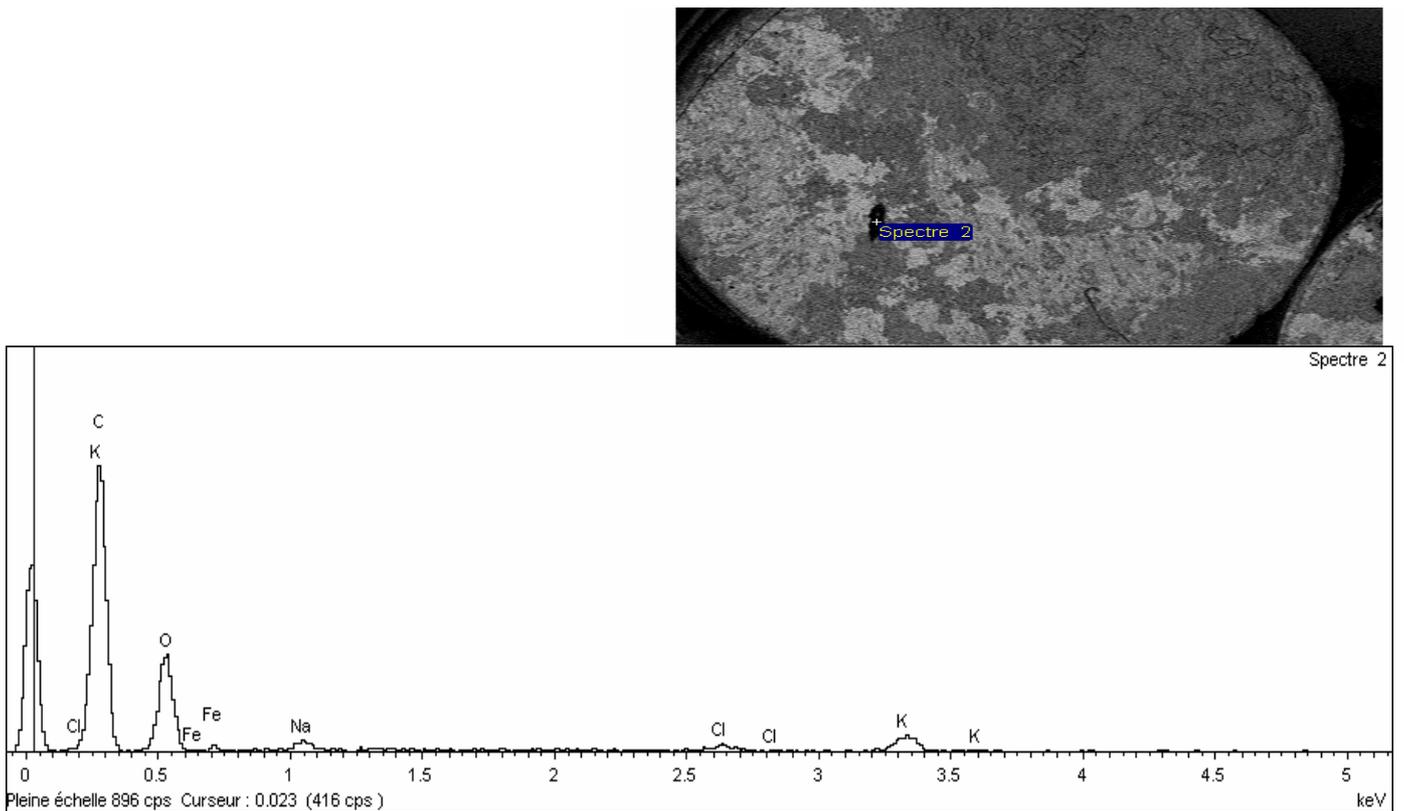
Cette étude voltampérométrique a été confirmée par analyse spectroscopique MEB couplée à EDX. Les résultats obtenus Fig IV.9-11 sont conformes avec l'existence de la matière organique sur la matrice ferrique. En effet la morphologie des micrographies est différente et on distingue sur le spectre EDX correspondant à la concentration  $10^{-4}M$ , la présence d'un taux de soufre qui ne peut provenir que de l'inhibiteur étudié. Ce spectre est très explicite.

Ce résultat peut être expliqué par l'adsorption chimique de l'inhibiteur sur les sites métalliques. En effet, la présence d'hétéroatomes tels que le soufre et l'azote dans la structure de l'inhib. 1 est favorable pour des interactions fortes entre la matière organique et le métal.

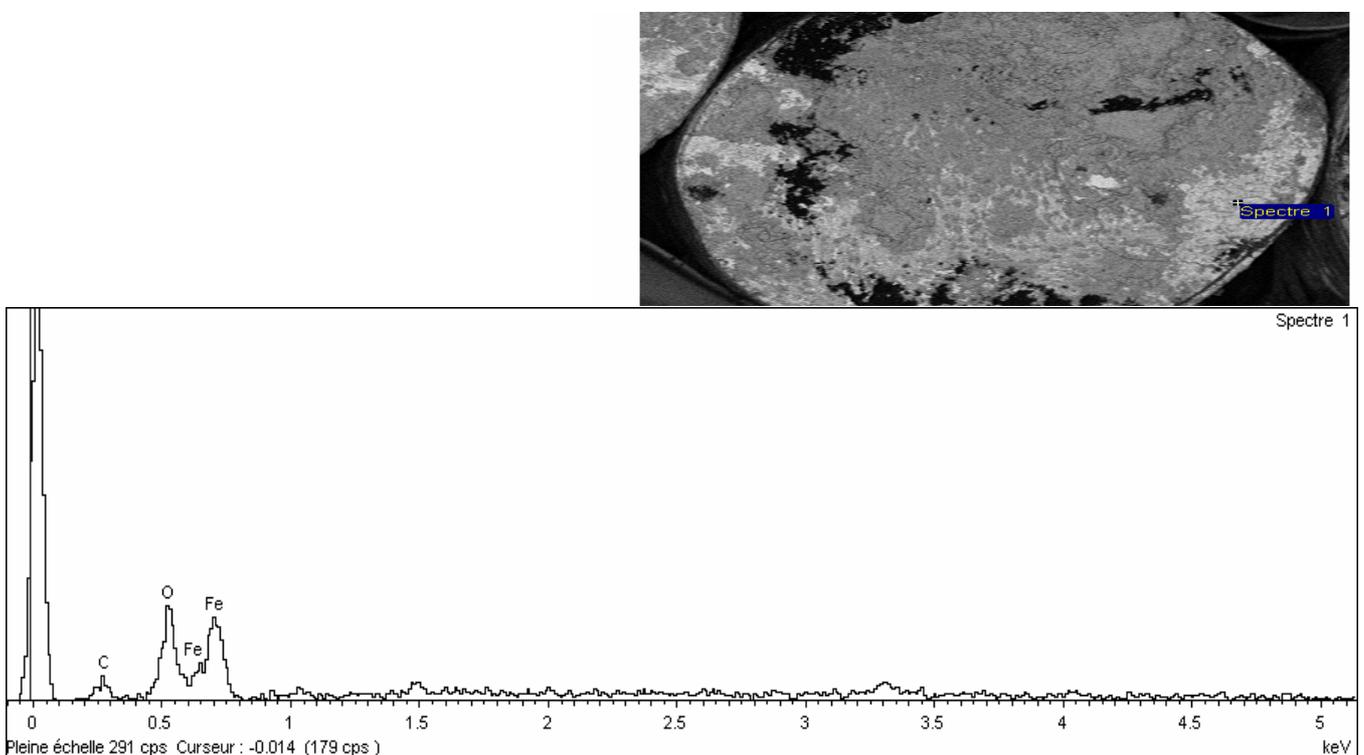
Le soufre porte des doublets électroniques libres par lesquels il peut former des liaisons covalentes fortes avec l'acier. En plus les doublets électroniques libres sur les cycles peuvent renforcer cette adsorption ce qui justifie la valeur élevée du taux d'inhibition déterminé.



**Fig.IV.9:** Micrographie de l'acier F10 immergé dans la solution électrolytique en présence de  $10^{-4}M$  de inhib. 1 et son spectre EDX correspondant



**Fig.IV.10 :** Micrographie de l'acier F10 immergé dans la solution électrolytique en présence de  $10^{-3}M$  de inhib. 1 et son spectre EDX correspondant



**Fig.IV.11:** Micrographie de l'acier F10 immergé dans la solution électrolytique en présence de  $5.10^{-5}M$  de inhib. 1 et son spectre EDX correspondant

### IV.1.3- Comportement électrochimique de l'acier F10 en présence d'inhib. 2

#### Etude de pouvoir inhibiteur d'inhib. 2 en présence de chlorures en fonction de la concentration et du temps d'immersion

De la même manière que pour inhib (1), nous avons examiné l'action inhibitrice d'inhib. 2. Les cyclovoltamogrammes, tracés pour différentes concentrations en inhib. 2, explicitent l'effet de ce composé organique sur la tenue à la corrosion de l'acier F 10. Le courant de dissolution disparaît. Le potentiel de corrosion est basculé vers des valeurs plus positives (Fig.IV.12) et la vitesse de corrosion a diminuée (tableau IV.3).

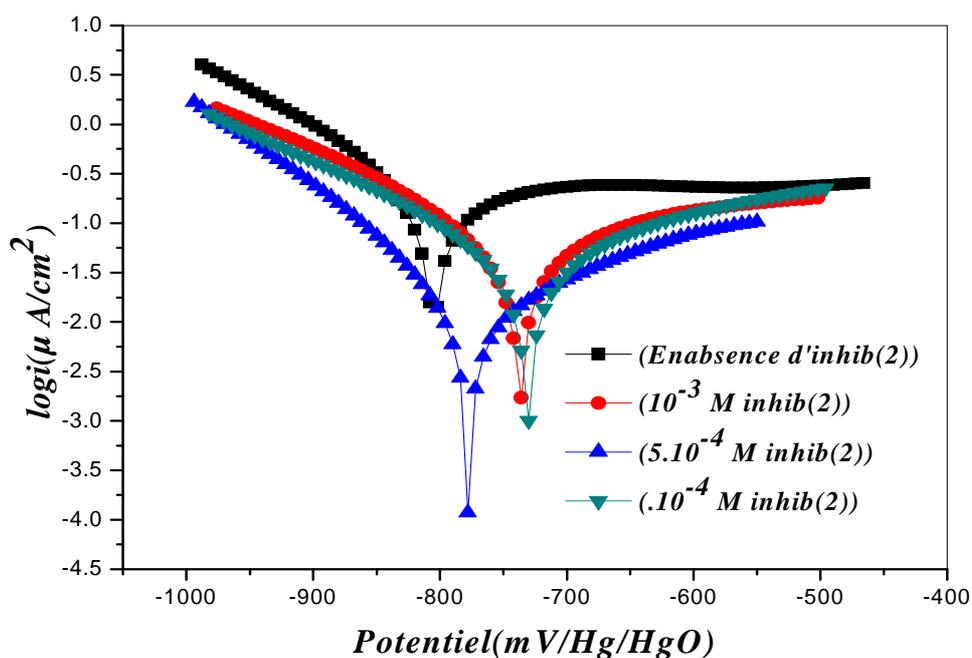
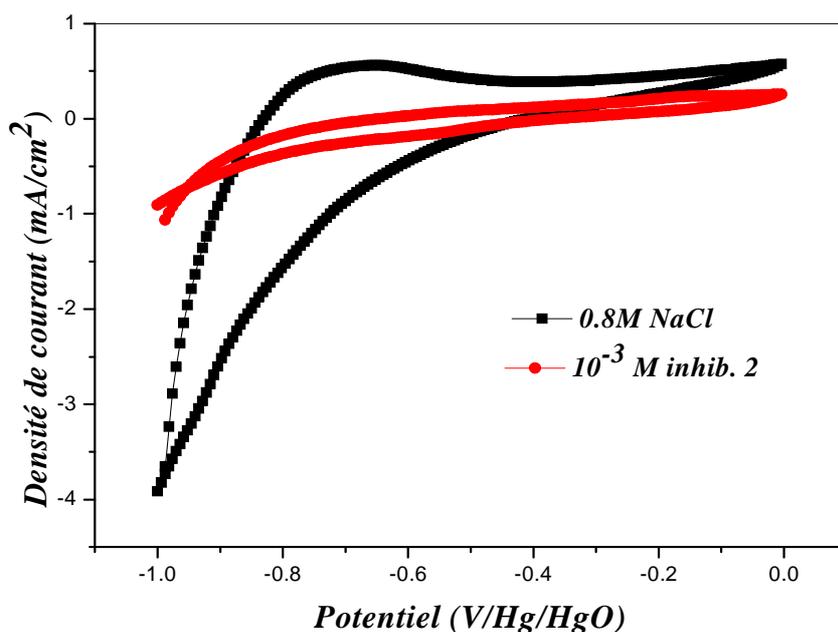
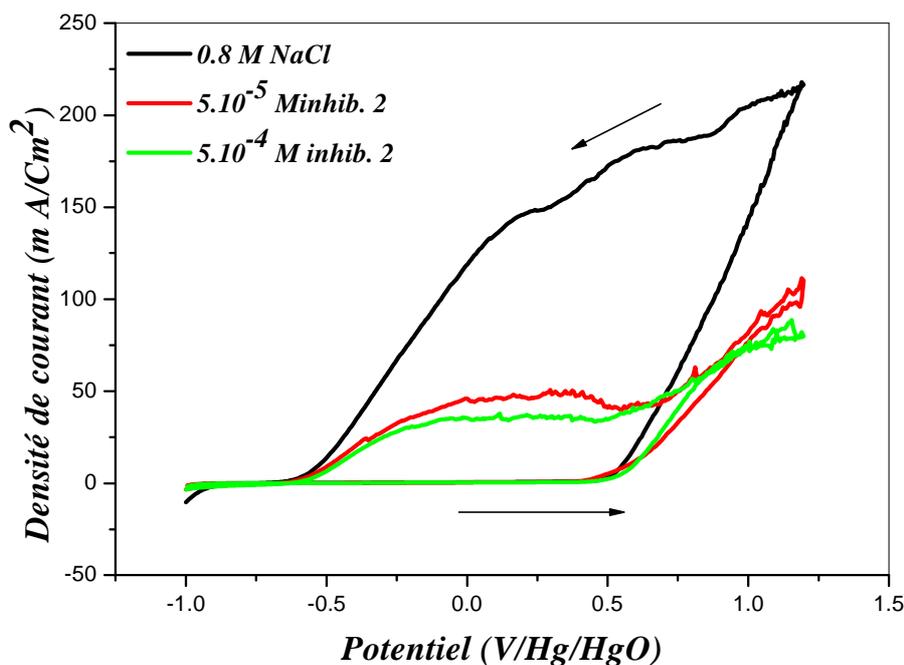


Fig.IV.12: Courbes de Tafel pour différentes concentrations en inhib(2) en présence de 0.8 M NaCl



**Fig.IV.12:** Courbes de polarisation de l'acier en présence de différentes concentrations en inhib(2) et 0.8 M NaCl

Les courbes de polarisation de l'acier de construction F10 immergé dans la solution électrolytique chlorurée en présence d'inhib (2) sont tracées dans le domaine de potentiel de -1000 à 1200 mV/ Hg/HgO. La figure (IV.14) montre qu'au balayage aller le potentiel de piqûration est déplacé vers des valeurs anodiques avec l'ajout de l'inhibiteur donc le palier de passivité augmente. Au balayage retour la densité de courant de piqûration diminue de  $223 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (en absence de inhib. 2 jusqu'à  $42 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en présence de  $10^{-4} \text{ M}$  en inhib. 2.



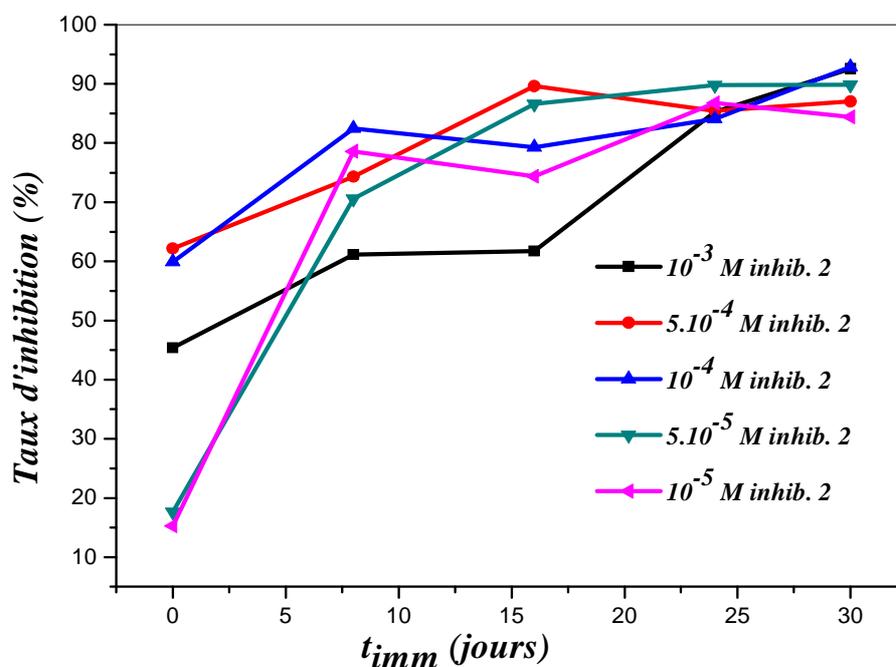
**Fig.IV.13 :** Courbes de polarisation pour différentes concentrations de inhib(2) en présence de 0.8M NaCl

La variation du taux d'inhibition de cette corrosion en fonction de la concentration en inhib. 2 et en fonction du temps d'immersion pour les différentes concentrations d'inhib. 2 est illustrée en *Figure (IV.15)*.

Pour les différentes concentrations de l'inhibiteur rajouté on remarque que ce dernier présente un élevé taux d'inhibition pour tout temps d'immersion.

L'efficacité inhibitrice de ce produit croit au fur et à mesure que l'acier reste immergé dans la solution chlorurée contenant l'inhibiteur. Cet inhibiteur est anodique, la pente de la branche anodique est fortement affectée par l'ajout de ce composé dans le milieu d'étude.

Les taux maximum d'inhibition est 92.84 noté pour  $10^{-4}$  M et un temps d'immersion égal à 30 jours.



*Fig.IV.15 : Evaluation de taux d'inhibition en fonction de temps d'immersion*

Tableau IV.3: Les paramètres de la corrosion de F10 en présence de différentes concentrations en inhib (2) pour différents temps d'immersion

[inhib. 1]  M	$t_i$			$t= 8 \text{ jours}$			$t= 16 \text{ jours}$			$t= 24 \text{ jours}$			$t= 30 \text{ jours}$		
	$I_{corr}$ $\mu A/Cm^2$	$E_{corr}$ mV	$\tau_{inhib}$ %												
$10^{-3}$	38.44	-646	45.39	74.3	-692.4	61.01	81.1	-736.8	61.69	44.6	-647.3	85.28	35.58	-603.1	92.57
$5.10^{-4}$	26.63	-629.8	62.17	49.5	-837.4	74.02	22.4	-774.2	89.41	44.64	-801.6	85.27	62.3	-841.2	86.99
$10^{-4}$	28.22	-647.1	59.91	33.4	-701.6	73.34	43.8	-730.9	79.31	48.29	-787.5	84.06	34.29	-627.2	92.84
$5.10^{-5}$	58.00	-607.5	17.61	56	-660.6	70.61	28.3	-720.7	86.63	31.00	-728.4	89.77	48.7	-662.3	89.83
$10^{-5}$	59.66	-735.4	15.25	40.81	-589.2	78.58	54.26	-622	74.36	40.14	-604.2	86.75	74.78	-681.9	84.39

La structure chimique de ce composé est en bon accord avec ce résultat. En effet les doublets libres de l'azote et l'oxygène peuvent engendrer des liaisons de covalence avec le fer. Ainsi l'adsorption d'inhib (2) sur l'acier le protège fortement contre la corrosion.

#### IV.I.4-Comparaison de l'action inhibitrice des deux composés étudiés

La Figure (IV.16) représente l'évolution du taux d'inhibition à différents temps d'immersion pour la concentration  $5.10^{-4}M$  d'inhib. 1 et inhi. 2. On constate que l'inhibiteur (1) présente une efficacité meilleure que inhib. 2 pour la concentration optimale  $5.10^{-4}M$  et les temps d'immersion les plus long (30 j). Ce résultat est du à la présence du soufre dans la structure de inhib. 1, ainsi qu'aux doublets électroniques du cycle aromatique. Le soufre portant des doublets électroniques libres plus que l'oxygène engendre des liaisons plus fortes avec le métal. L'adsorption de inhib. 1 est plus forte que celle de inhib. 2 d'où la meilleure inhibition du composé soufré vis-à-vis de la corrosion de l'acier F10 en milieux basique simulant l'eau interstitielle du béton.

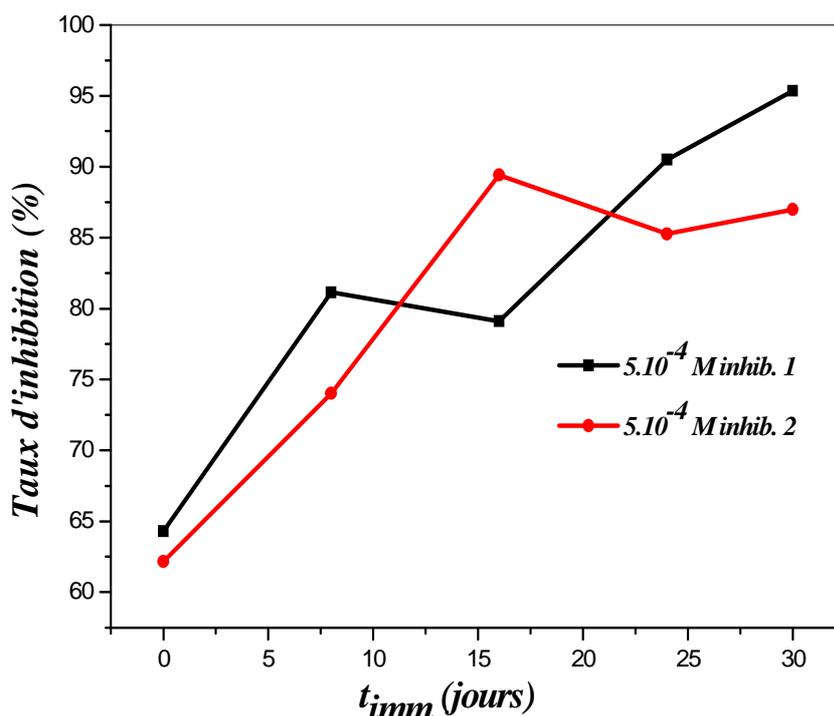
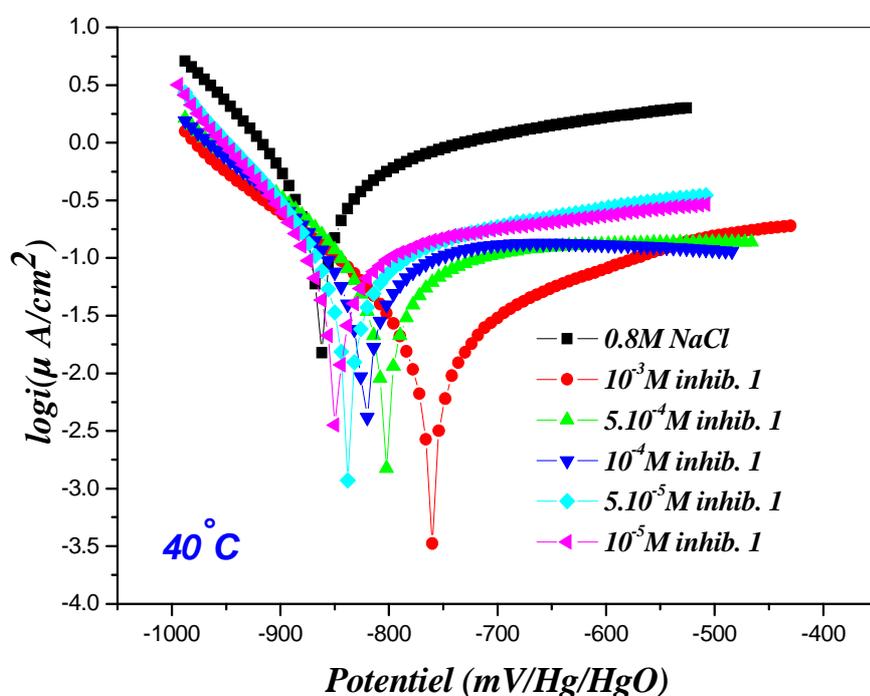


Fig.IV.16 : Evaluation de taux d'inhibition en fonction de temps d'immersion

#### IV.II- Effet de la température sur l'action inhibitrice des produits étudiés

L'effet de la température sur la cinétique de la corrosion peut aider à comprendre le mode d'action des inhibiteurs ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de cette corrosion. La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente. Pour cela, et pour mieux voir, nous avons entrepris une étude en évoluant la température entre 30 et 45<sup>0</sup>C

Les figures (IV.17 - IV.18) représentent respectivement les courbes de Tafel pour les différentes concentrations de inhib . 1 et de inhib . 2 en présence de 0.8 M NaCl à température 40<sup>0</sup>C. On constate que la vitesse de corrosion augmente et le taux d'inhibition diminue avec l'abaissement de la concentration pour les deux inhibiteurs



**Fig.IV.16 :** Courbes de Tafel obtenues pour les différentes concentrations de inhib.1 dans la solution électrolytique chlorurée

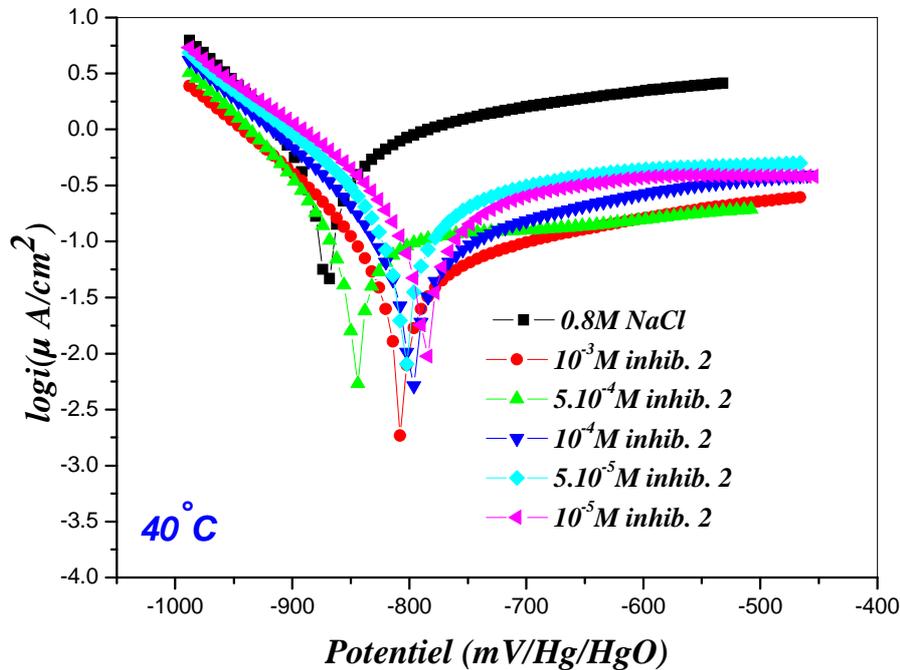


Fig.IV.19: Courbes de Tafel obtenues pour les différentes concentrations de inhib. 2 dans la solution électrolytique chlorurée

Les valeurs de densité de courant ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  de l'acier de construction F10, le taux de recouvrement  $\theta$  et l'efficacité inhibitrice  $\tau_{inhib}$  en fonction de la température dans la solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M NaCl et en présence de différentes concentrations en inhib. 1 et inhib. 2 sont données dans les tableau (IV.4 -IV.5).

Le taux de recouvrement  $\theta$  est calculé par la relation suivante:

$$\theta = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \dots \dots \dots (IV - 11)$$

$i_{corr}$  : Courant de corrosion en absence d'inhibiteur.

$i'_{corr}$  : Courant de corrosion en présence d'inhibiteur.

**Tableau(IV.4):** Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M NaCl et en présence de différentes concentrations en inhib. 1.

T <sup>0</sup> C	[inhib. 1] (M)	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> μA/Cm <sup>2</sup>	τ <sub>inhib</sub> (%)	Θ
30	0	-824.5	200	/	/
	10 <sup>-3</sup>	-695	16.9	91.55	0.9155
	5.10 <sup>-4</sup>	-793.9	37.5	81.25	0.81.5
	10 <sup>-4</sup>	-801	38.42	80.79	0.8079
	5.10 <sup>-5</sup>	-761.9	40	80	0.80
	10 <sup>-5</sup>	-847	49.7	75.15	0.7515
35	0	-861.5	286.5	/	/
	10 <sup>-3</sup>	-757	20.6	92.8	0.928
	5.10 <sup>-4</sup>	-789.4	51.6	81.98	0.8198
	10 <sup>-4</sup>	-791.3	59.3	79.3	0.793
	5.10 <sup>-5</sup>	-778.6	61.03	78.73	0.7873
	10 <sup>-5</sup>	-850.9	61.44	78.55	0.7855
40	0	-869.1	378.7	/	/
	10 <sup>-3</sup>	-758.6	24.9	93.42	0.9342
	5.10 <sup>-4</sup>	-807.6	62.5	83.49	0.8349
	10 <sup>-4</sup>	-820.2	70.2	81.46	0.8146
	5.10 <sup>-5</sup>	-834.5	70.3	81.43	0.8143
	10 <sup>-5</sup>	-845	76.9	79.69	0.7969
45	0	-898.9	491.7	/	/
	10 <sup>-3</sup>	-761.2	24.7	93.47	9347
	5.10 <sup>-4</sup>	-808.1	70.5	85.66	0.8566
	10 <sup>-4</sup>	-825.2	74.8	84.78	0.8478
	5.10 <sup>-5</sup>	-848.7	80	83.75	0.8375
	10 <sup>-5</sup>	-853	99.7	79.72	0.7972

**Tableau(IV.5):** Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier de construction F10 dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton armé en présence de 0.8 M NaCl et en présence de différentes concentrations en inhib. 2.

T <sup>0</sup> C	[inhib (1)] (M)	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> μA/Cm <sup>2</sup>	τ <sub>inhib</sub> (%)	θ
30	0	-824.5	200	/	/
	10 <sup>-3</sup>	-782.6	41.9	79.05	0.7905
	5.10 <sup>-4</sup>	-824.6	53	73.5	0.735
	10 <sup>-4</sup>	-797.3	55.2	72.4	0.724
	5.10 <sup>-5</sup>	-793.5	109	45.5	0.455
	10 <sup>-5</sup>	-763.5	105	47.5	0.475
35	0	-861.5	286.5	/	/
	10 <sup>-3</sup>	-803.6	59.1	79.37	0.7937
	5.10 <sup>-4</sup>	-814.2	74.6	73.96	0.7396
	10 <sup>-4</sup>	-805.6	81.1	71.69	0.7169
	5.10 <sup>-5</sup>	-796.7	137.9	51.86	0.5186
	10 <sup>-5</sup>	-776.2	147.8	48.41	0.4841
40	0	-869.1	378.7	/	/
	10 <sup>-3</sup>	-803.6	69.5	81.64	0.8164
	5.10 <sup>-4</sup>	-835.9	88.9	76.52	0.7652
	10 <sup>-4</sup>	-795.2	92	75.7	0.757
	5.10 <sup>-5</sup>	-802.2	178	52.99	0.5299
	10 <sup>-5</sup>	-782.9	180	52.46	0.5246
45	0	-884.2	491.7	/	/
	10 <sup>-3</sup>	-824	82	83.32	0.8332
	5.10 <sup>-4</sup>	-849.4	109	77.83	0.7783
	10 <sup>-4</sup>	-830	117	75.79	0.7579
	5.10 <sup>-5</sup>	-812.6	229	53.42	0.5342
	10 <sup>-5</sup>	-801.3	233	52.61	0.5261

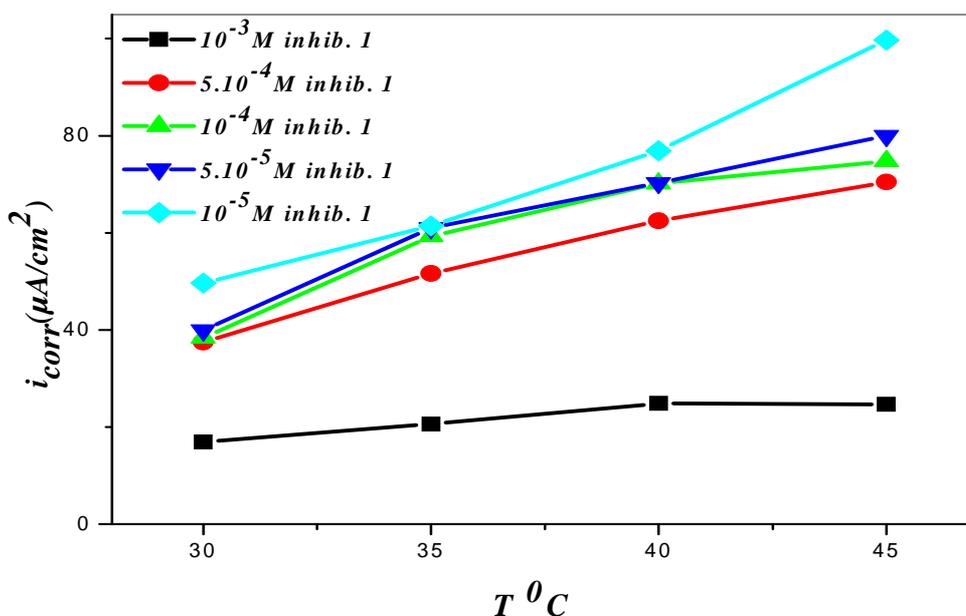
D'une manière générale, les valeurs de  $i_{corr}$  augmentent avec la température, que l'on soit ou non en présence d'inhibiteur dans la solution électrolytique chlorurée *tableau IV.4 -IV.5*. L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule (en absence d'inhibiteur) présente une croissance régulière confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. En revanche l'augmentation du courant de corrosion en présence d'inhib. 1 et inhib. 2 avec la température est largement plus faible que celle observée en leurs absences.

Pour inhib. 1 l'augmentation de courant de corrosion  $i_{corr}$  avec la température est très faible pour toutes les concentrations étudiées. En revanche cet accroissement est de plus en plus rapide lorsque la concentration d'inhib. 2 est de moins en moins grande.

L'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement augmentent avec la concentration en inhib. 1 et inhib. 2 dans tout le domaine de la température étudié.

En général le potentiel de corrosion de l'acier F10 se déplace vers des valeurs moins nobles avec l'accroissement de la température de 30 à 45°C dans la solution électrolytique sans et avec inhibiteur.

Les *figures (IV.19, IV.20, IV.21, IV.22)* représentent respectivement l'évolution de la vitesse de corrosion et l'évolution du taux d'inhibition en fonction de la température pour différentes concentrations en inhib. 1 et inhib. 2.



**Fig.IV.19:** Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de température pour différentes concentrations en inhib. 1

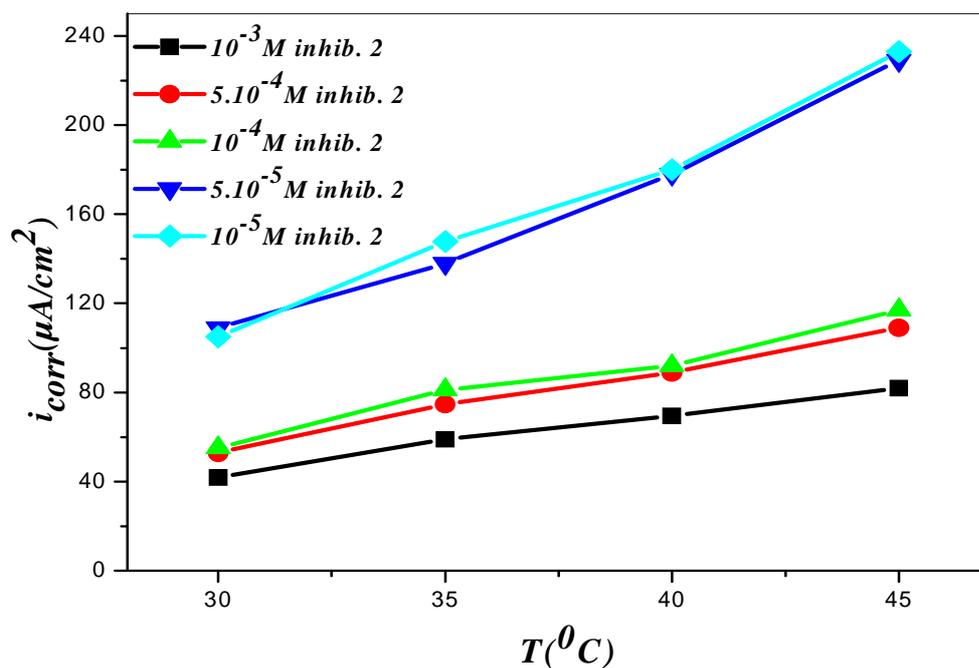


Fig.IV.19 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de température pour différentes concentrations en inhib. 2

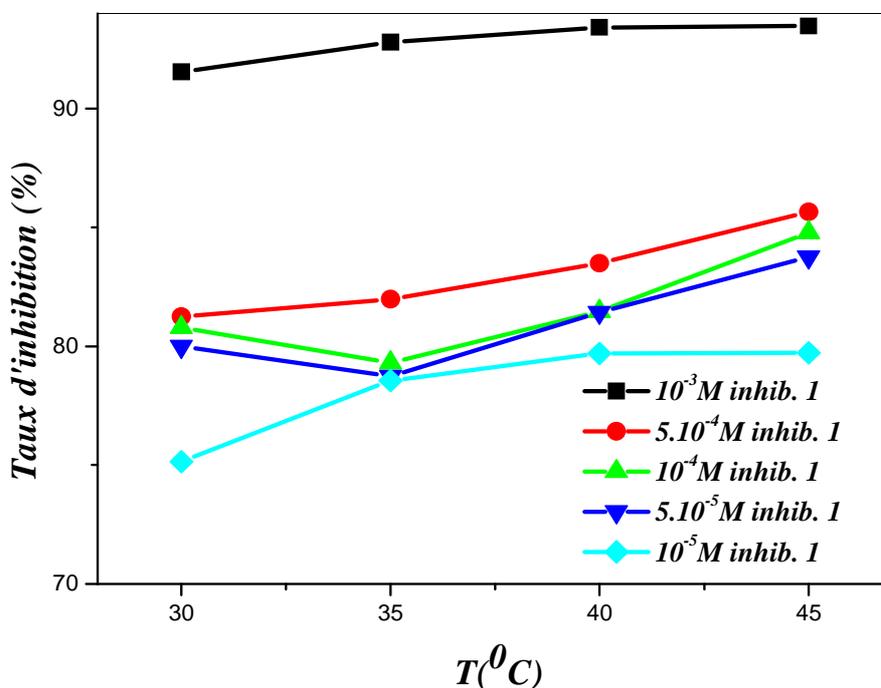


Fig.IV.20 : Evolution du taux d'inhibition en fonction de température pour différentes concentrations en inhib. 1

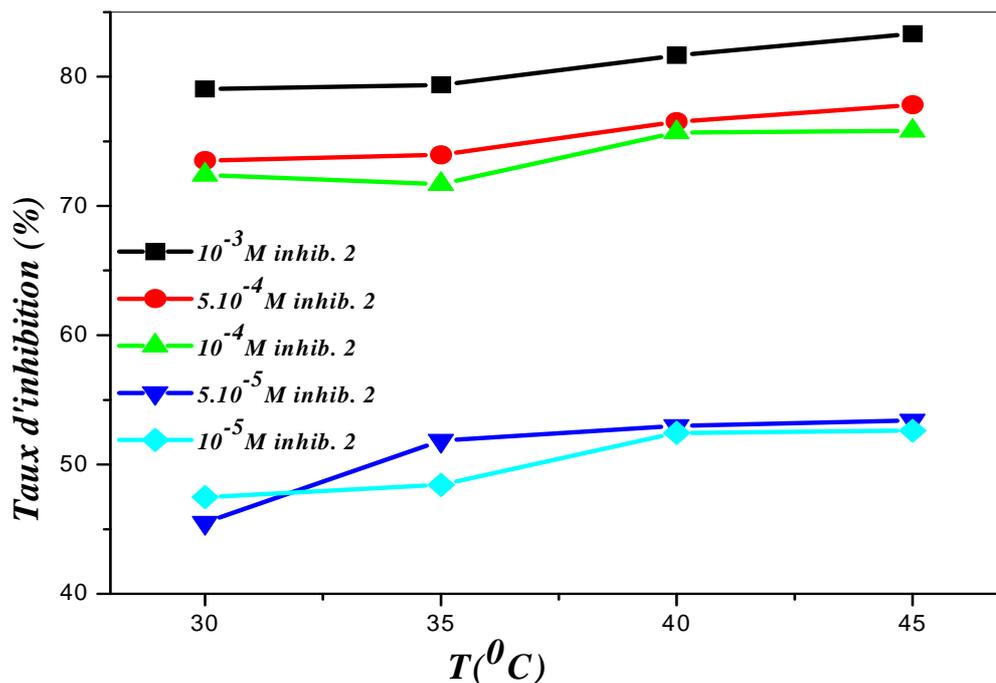


Fig.IV.21 : Evolution du taux d'inhibition en fonction de température pour différentes concentrations en inhib. 2

On constate que le taux d'inhibition augmente lorsque la température augmente, ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de chimisorption de l'inhibiteur à la surface du métal. Le taux de recouvrement, très élevé aux températures plus élevées, suggère qu'à ces températures la vitesse de formation du film chimisorbé augmente plus vite que sa vitesse de destruction [86].

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température est exprimée par

L'équation d'Arrhenius :

$$I_{corr} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (IV-12)$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $K$  est un facteur pré exponentiel,  $T$  est la température absolue.

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence ( $E_a^i$ ) ou non ( $E_a$ ) d'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température.

En 1965 Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence ( $E_a^i$ ) ou non ( $E_a$ ) . Il distingue:

1. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i > E_a$  qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaison faible). Ce type de liaison sensible à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

2. Les inhibiteurs pour lesquels  $Ea^i < Ea$ , Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).
3. Les inhibiteurs pour lesquels  $Ea^i = Ea$ . Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Les *figures IV.23 et IV.24* illustrent la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation de

$\ln I_{corr} = f(1/T)$  étant une droite pour les différentes concentrations sans et avec inhibiteur, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius. Les énergies d'activation pour les différentes concentrations sans et avec addition des inhibiteurs sont données sur le *tableau IV.6*. On constate que l'énergie d'activation  $Ea$  diminue quand la concentration de l'inhibiteur devient de plus en plus grande.

Nous constatons aussi une diminution des énergies d'activation pour les différentes concentrations d'inhib. 1 et d'inhib. 2 par rapport au témoin (0.8M NaCl). Cette diminution de l'énergie d'activation (*tableau IV.6*) peut être attribuée à la chimisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier étudié

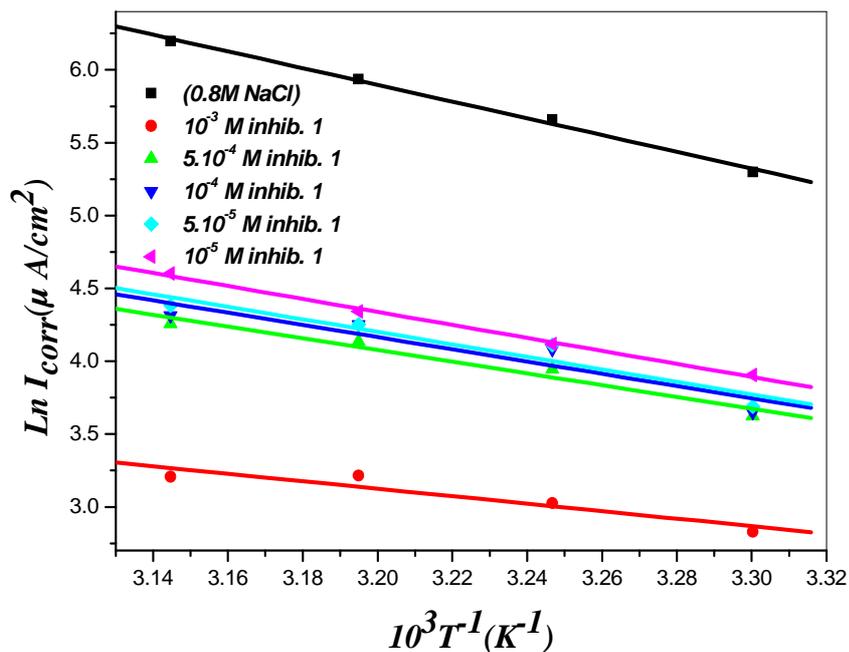


Fig.IV.23 : Droites d'Arrhenius tracées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour différentes concentrations de inhib. 1

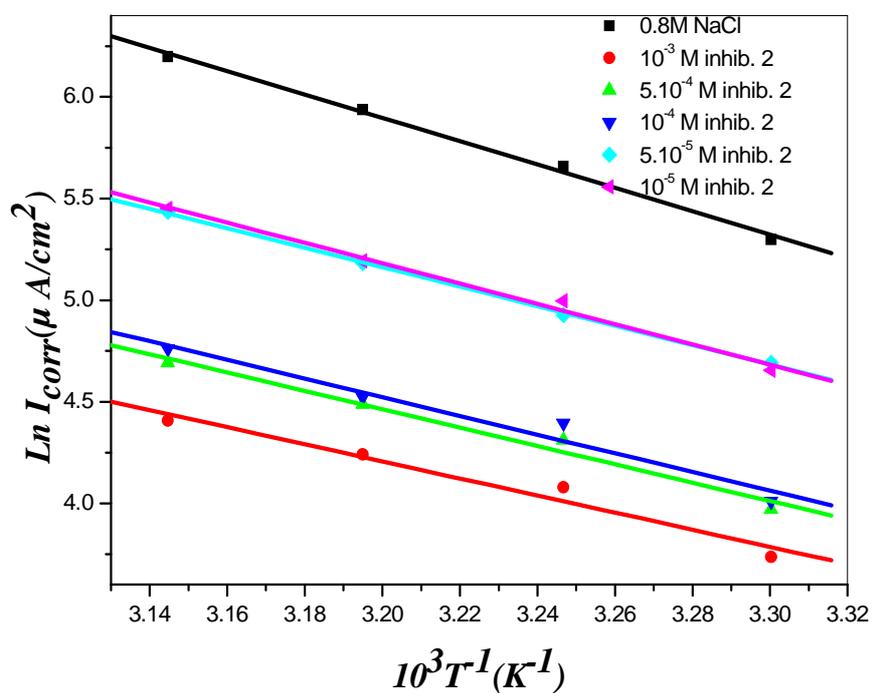


Fig.IV.25: Droites d'Arrhenius tracées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour différentes concentrations en inhib.2

**Tableau (IV.6) :** Les énergies d'activation  $E_a$  pour l'acier de construction F10 en absence et en présence différentes concentrations d'inhib. 1 et inhib. 2.

<i>Concentration</i> (M)		<i>E<sub>a</sub></i> (KJ.mol <sup>-1</sup> )
0.8M NaCl		43.40
<i>Inhib (1)</i>	10 <sup>-3</sup>	21.38
	5.10 <sup>-4</sup>	33.5
	10 <sup>-4</sup>	34.91
	5.10 <sup>-5</sup>	35.72
	10 <sup>-5</sup>	37.02
<i>Inhib(2)</i>	10 <sup>-3</sup>	34.95
	5.10 <sup>-4</sup>	37.53
	10 <sup>-4</sup>	38.19
	5.10 <sup>-5</sup>	39.75
	10 <sup>-5</sup>	41.50

A la concentration critique, lorsque le taux de recouvrement est maximal, la valeur de l'énergie d'activation en présence d'inhib. 2 est de 34.95 kJ mol<sup>-1</sup>, alors qu'elle n'est que de 21.38 kJ mol<sup>-1</sup> en présence d'inhib. 1. Ceci confirme que inhib. 1 participe a une chimisorption plus forte que celle de inhib. 2 par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace.

#### *Isotherme d'adsorption*

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. Il est généralement admis, que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales vacantes « d » de la surface du métal permettant de former, des liaisons de coordination. Le transfert d'électrons se fait avec les orbitales des molécules organiques ayant des électrons non liants, comme il peut se produire avec des

molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons  $\pi$ . Les inhibiteurs organiques sont des composés possédant au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de la chimisorption. Dans le cas de composés aromatiques, la densité électronique sera affectée par l'introduction de substituant, ce qui augmente ou diminue l'efficacité inhibitrice de la corrosion. [87]

**2.4-Détermination du taux de recouvrement  $\theta$**

L'identification des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence d'inhibiteur permet la détermination de  $\theta$  à partir de la relation :

$$i_{inhib} = (1 - \theta) i \dots\dots\dots(I-18)$$

$i_{inhib}$  : Densité de courant en présence d'inhibiteur.

$i$  : Densité de courant en absence d'inhibiteur.

$(1-\theta)$  : Portion de surface non recouverte.

A partir des valeurs de  $\theta$ , il est possible d'accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et de calculer certaines valeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal inhibiteur.

▪ ***Isotherme de Langmuir***

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ ,

$$V_{ads} = k_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \dots\dots\dots(I-19)$$

La vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = k_{des} \theta \dots\dots\dots(I-20)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$k_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = k_{des} \theta \dots\dots\dots(I-21)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} C_{inh} = k C_{inh} \dots\dots\dots(I-22)$$

La fraction de sites occupés  $\theta$ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{kC_{inh}}{1+kC_{inh}} \dots\dots\dots(I-23)$$

Dans cette équation,  $k$  désigne la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

***Isotherme de Temkin***

Les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \dots\dots\dots(I-24)$$

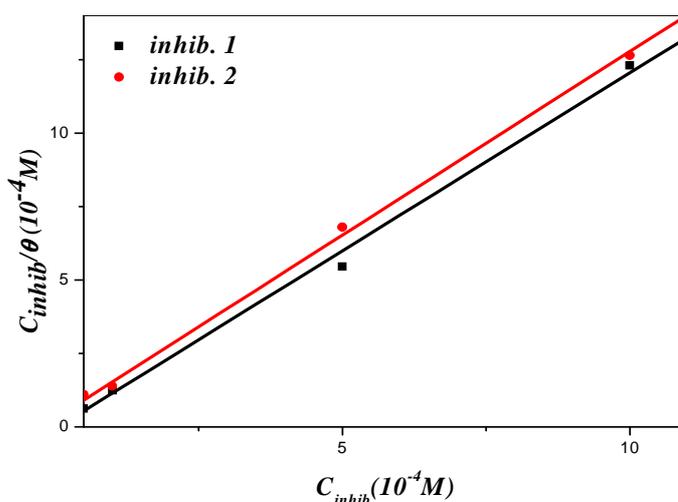
***Isotherme de Frumkin***

L'équation de l'isotherme de Frumkin est:

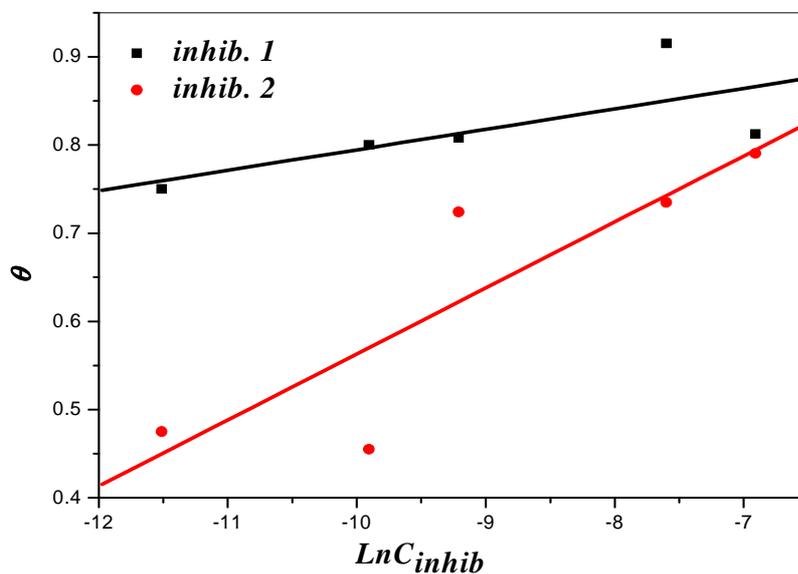
$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \dots\dots\dots(I-25)$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $k$  est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

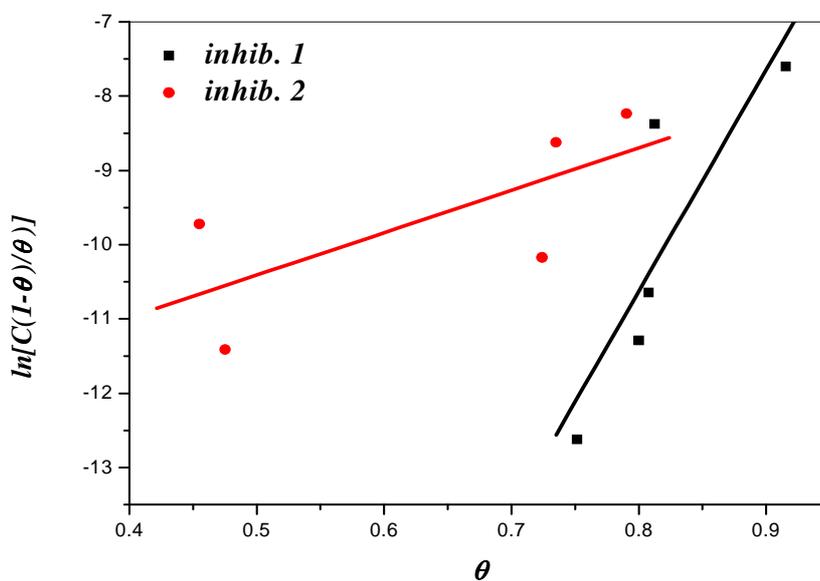
Au cours de cette étude, différents isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (Figs.IV.25 IV.26 et IV.27).



**Fig.IV.25 :** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier de construction F10 en présence de 0.8M NaCl en présence de inhib. 1 et inhib. 2 à 30°C.

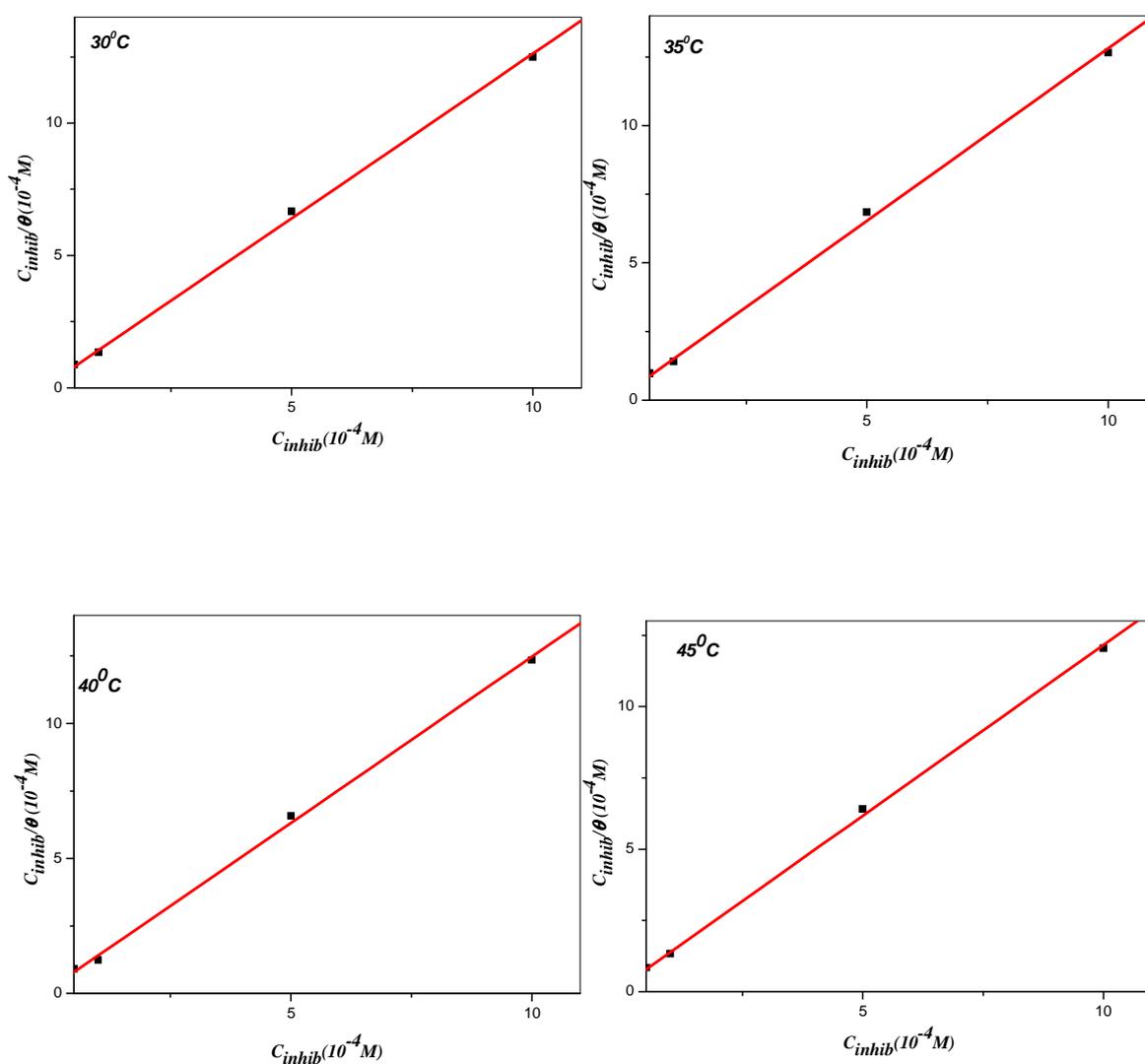


**Fig.IV.25 :** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier de construction F10 en présence de de 0.8M NaCl en présence de inhib. 1 et inhib. 2 à 30°C.

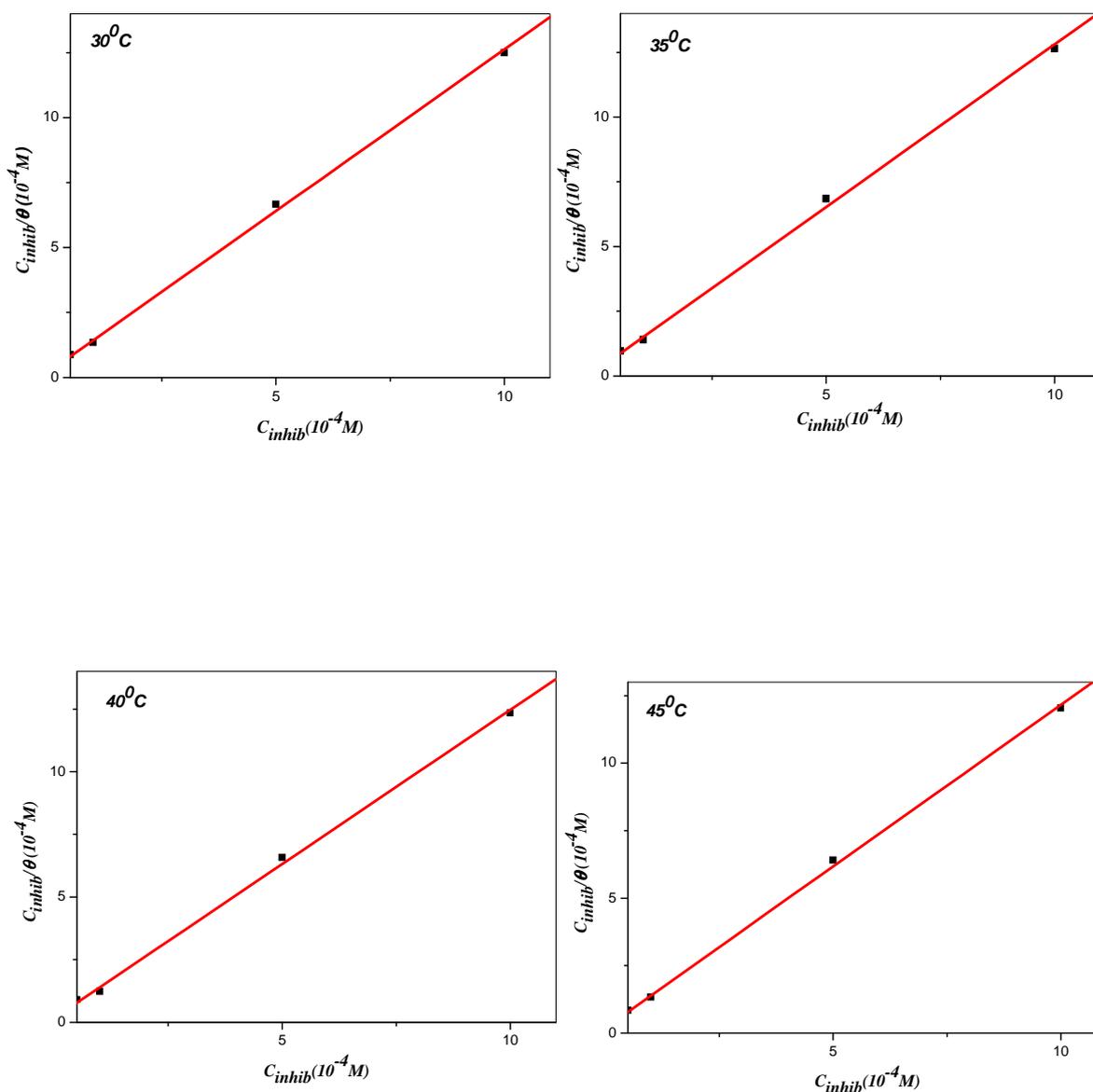


**Fig.IV.28 :** Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier de construction F10 en présence de 0.8M NaCl et en présence de inhib. 1 et inhib. 2 à 30°C.

Les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. La courbe  $C_{inhib} / \theta$  en fonction de la concentration est linéaire pour inhib. 1 et inhib. 2 à 30 °C dans une solution simulant l'eau interstitielle du béton (Fig. IV.25), cela montre que l'adsorption du inhib. 1 et inhib. 2 sur la surface de l'acier de construction F10 obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'étude est détaillée pour inhib. 1 et inhib. 2 à différentes températures en milieu corrosif, en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figs. IV.28 et IV.29), afin de déterminer les paramètres thermodynamiques.



**Fig.IV.28:** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans la solution électrolytique chloruré en présence inhib. 1 à différentes températures.



**Fig.IV.29:** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans la solution électrolytique chlorurée en présence inhib. 2 à différentes températures.

Le coefficient ( $R^2$ ) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable (Tableau IV.7). On constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de 1. Les valeurs de K ont été calculées aussi (Tableau IV.7). La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}$  par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55.1} \exp \left[ \frac{-\Delta G_{ads}}{RT} \right] \dots\dots\dots (IV-13)$$

La valeur 55.5 est caractérisé le nombre de mole. L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) peut être donc calculée et sa variation en fonction de la température (Fig. IV.30) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^0$ ). L'entropie standard d'adsorption ( $\Delta S_{ads}^0$ ) peut être calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \dots\dots\dots (IV-14)$$

L'évolution de  $\Delta G_{ads}^0$  en fonction de la température est linéaire. Les données thermodynamiques obtenues pour inhib(1) et inhib(2), en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le *tableau IV.7*.

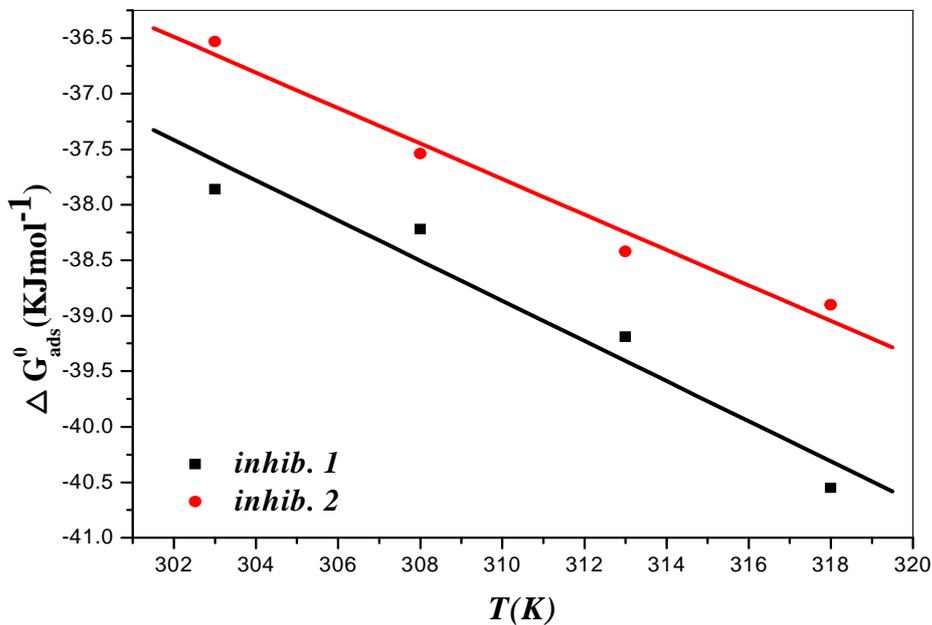


Fig.IV.29: Variation de  $\Delta G_{ads}^0$  en fonction de la température.

**Tableau IV.7:** Paramètres thermodynamiques de inhib. 1 et inhib. 2 en milieu corrosif pour différentes températures.

<i>Température (°C)</i>	<i>K (mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>ΔG<sub>ads</sub><sup>0</sup> (KJmol<sup>-1</sup>)</i>	<i>ΔH<sub>ads</sub><sup>0</sup> (KJmol<sup>-1</sup>)</i>	<i>ΔS<sub>ads</sub><sup>0</sup> (Jmol<sup>-1</sup>)</i>
<b><i>Inhib (1)</i></b>					
30	61149.36	0.998	-37.86	17.18	180.8
35	55006.5	0.997	-38.22		
40	63112.18	0.998	-39.19		
45	83174.14	0.999	-40.55		
<b><i>Inhib (2)</i></b>					
30	35974.77	0.999	-36.53	11.77	159.8
35	42252.36	0.999	-37.54		
40	46921.13	0.999	-38.42		
45	44614.24	0.999	-38.9		

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Tandis qu'un processus endothermique d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^0 > 0$ ) est attribué à la chimisorption [88], un processus exothermique d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^0 < 0$ ) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption. Dans notre cas, les valeurs calculées de  $\Delta H_{ads}^0$  sont égales à 17.18 et 11.17 kJ.mol<sup>-1</sup> respectivement pour inhib. 1 et inhib. 2, indiquant que ces inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface métallique. Les valeurs de  $\Delta S_{ads}^0$  en présence de inhib. 1 et de inhib. 2 sont élevées et positives traduisant une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal / espèces adsorbées. La valeur de  $\Delta H_{ads}^0$ , plus élevée dans le cas du inhib. 1 indique que ce dernier est plus adsorbé que inhib. 2 sur la surface métallique.

Pour ce qui concerne les inhibiteurs, nous pouvons dire que l'efficacité inhibitrice dépend de plusieurs facteurs ; comme le nombre de sites d'adsorption et leur densité électronique, la taille de la molécule, le mode d'interaction avec la surface du métal, et la formation du complexe métallique.

Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des atomes polaires comme O, N et S (centre de l'adsorption chimique), sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion et de la piqûration du fer.

La propriété inhibitrice de chaque composé dépend de la densité électronique au tour du centre d'adsorption chimique, plus la densité électronique au centre est grande, plus l'effet d'inhibition est grand [93].

L'adsorption d'inhib. 1 et inhib. 2 sur la surface d'acier peut être attribuée à la formation de liaisons chimiques stables par les atomes polaires et par les électrons  $\pi$  du groupement C=N et les cycles aromatiques.

Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons  $\pi$  du noyau aromatique et les orbitales d du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire.

La dégradation de la matière et des œuvres réalisés par l'homme lui impose le devoir de chercher à conserver ce qu'il a créé. C'est pour quoi, on doit connaître les conditions dans lesquelles se produisent les phénomènes de corrosion pour utiliser les moyens d'y faire face. Les inhibiteurs de corrosion constituent l'un des moyens de protection contre la corrosion électrochimique; ils couvrent un large domaine d'utilisation et présentent l'avantage dans la facilité d'utilisation.

Le degré de protection des structures en béton armé par utilisation d'inhibiteur de corrosion dépend directement de la nature de ces structures et du milieu. L'étude du comportement de l'acier F10 vis-à-vis la corrosion dans un milieu chloruré simulant l'interface (armature d'acier/béton) en absence et en présence du 2-Acetyl-3-methyl-4H-1,4-benzothiazine (inhib.1) et 2-Oxo-4-pentylidene-3'-iminophenol (inhib. 2) comme inhibiteurs à différentes concentrations et à différentes températures nous ramène aux conclusions suivantes :

En absence de l'inhibiteur, l'acier devient moins noble et sa vitesse de corrosion augmente avec le temps d'immersion.

Les essais électrochimiques ont montré que les deux inhibiteurs utilisés, sont des inhibiteurs anodiques . Ils ont des efficacités importantes contre la corrosion de l'acier même à des faibles concentrations. La concentration optimale enregistrée est de  $5.10^{-4}$ M pour l'inhibiteur cyclique utilisé et de  $10^{-4}$  M pour la base de Schiff. A cette concentration, le taux d'inhibition atteint 95.35 % en présence d'inhib. 1 et 92.84 % en présence d'inhib. 2.

Les résultats obtenus par microscopie à balayage électronique confirment les résultats obtenus par la méthode électrochimique.

La température affecte l'efficacité inhibitrice. Les données thermodynamiques obtenues pour inhib (1) et inhib (2) montrent que:

Les deux inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface de l'acier dont inhib.1 est plus adsorbé qu' inhib. 2. Ce résultat est expliqué par la différence de structure des deux molécules inhibitrices. Les doublets électronique du soufre renforcent notablement l'adsorption sur la surface métallique.

Les valeurs négatives de  $\Delta G^0_{ads}$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

L'adsorption d'inhib.1 et inhib.2 sur la surface de l'acier pour différentes températures obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

- [1]: E. Bardal; corrosion and protection; Springer (2004) 5.
- [2] : B. Normad, B. Balland ; prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique; presses polytechniques. (2004). 2.
- [3]: H. H. Uhlig; Corrosion and Corrosion Control; Wiley, New York. (1971). 11.
- [4] : A. Chekkat ; « Etude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion sur l'acier, le cuivre, et l'aluminium dans un milieu aqueux par (2- Benzylamino éthanol) » ; Thèse de magister. Ecole militaire polytechnique, Alger (2006).
- [5]: P. Roberge; Hand book of corrosion engineering; Mc Graw-HILL. (2000). 7.
- [6]: M.Pourbais; Atlas d'équilibre électrochimique à 25 °c; Gauthiers-Villars; Paris. (1963). 312-313.
- [7]: 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. Université Paris. (2004).
- [8]: F.Larrard, A.Raharinaive, J.Michel; construire en béton, l'essentiel sur les matériaux ; presses des ponts et chaussées, Paris. (2002).
- [9]: J.Brandt ; construire en béton : conception des bâtiments en béton armé ; presses polytechniques. (2006).
- [10]: T. Ngala, C. L. Page et M. M. Page ; corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concret.part2 :sodium monofluor ophosphate ;corrosion science.1523-1537, (2003). 45.
- [11]: A. Rosenberg, C.M .Hansson et C .Andrade; Mechanism of corrosion of steel in concrete; Materials Science of Concrete.1, (1989). 285-314.
- [12]: A Bentur, S. Diamond et N .Berke; Steel corrosion in concrete - Fundamentals and civil engineering practice; E & FN Spon . (1999). 201.
- [13]: J. Dehwah, H.A.F, Maslehuddin et S.A. Austin; Long-term effect of sulfate ions and associated cations on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concrete; Cement & Concrete Composites. 24, (2002). 17-25.
- [14]: K.Ait-Mokhtar ; Processus d'amorçage de la corrosion des armatures dans un matériau cimentaire ; LEPTAB. (2004).

- [15]: A. Guettala, A. Abibsi ; Corrosion degradation and repair of a concrete bridge; Materials and Structures. 39, (2006). 471–478
- [16]: P.J. Broomfield; Corrosion of steel in concrete; E & FN Spon, London and New York (1997). 5-7.
- [17]: P.K Metha ; Concrete Structures, Properties and Materials ;Prentice Hall, New Jersey (1986). 449.
- [18]: 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. Lyon (2005).
- [19]: N.Akongo, T.Samuel ; Rehabilitation des ouvrages en beton arme degradees par la corrosion des armatures ; Université de Douala.
- [20] : C. Perez, J. J. ; Étude de la dépassivation et de la repassivation des armatures métalliques dans les bétons ; Document OA9, Laboratoire central des ponts et chaussées, Paris, France(1991). 168.
- [21]: S.R. Yeomans; Concrete Corrosion ; Elsevier (2004).
- [22] : K.Tuutti ; La durabilité des bétons ; Presses de l'École des Ponts et Chaussées, Paris (1982). 453.
- [23]: W. Jaafar ; Influence de la carbonatation sur la porosité et la perméabilité des bétons ; rapport de stage ; laborator central des ponts et chaussées (2003).
- [24]: R. Lassoued , K. Ouchenane et M, Ouchenane ; Influence de l'enrobage de béton sur la corrosion des armatures et effet de la corrosion sur l'adhérence; Colloque National: Pathologie des Constructions : Du Diagnostic à la Réparation ; Université de Constantine (2008).
- [25]: D.A Hausmann.; Steel corrosion in concrete. Materials protection. 4, (1967). 19-22.
- [26]: C .Alonso et al; Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar; Cement and Concrete Research. 30, (2000). 1047-1055.
- [27]: R.François; Rôle de la fissuration du béton armé sur la corrosion des armatures: mythe ou réalité ; Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton ; Toulouse (2000).

- [28]: T.Lorentz, C. French; Corrosion of reinforcing steel in concrete: Effects of materials, mix composition, and cracking ; *ACI Materials Journal* . 92, (1995). 181-190.
- [29]: A .Castel, Couplage mécanique et corrosion dans les éléments de béton armé, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier. (2000). 233.
- [30]: T.U.Mohammed, N. Otsuki et H. Hamada ; Corrosion of steel bars in cracked concrete under marine environment; *Journal of Materials in Civil Engineering* .15, (2003). 460-469.
- [31]: A. Küter, M.R. Geiker , J.F. Olesen et H. Stang ; Chloride Ingress in concrete cracks under cyclic loading; *CONMAT*. 05, ( 2005).
- [32]: A.R. Mendoza ; Corrosion of Reinforcing Steel in Loaded Cracked Concrete exposed to de-icing Salts ; University of Waterloo, Ontario, Canada. (2000). 126.
- [33]: A. Raharinaivo, G. Arliguie, T. Chaussadent ; La corrosion et la protection des aciers dans le béton ; Paris (1998). 39-40.
- [34]: La corrosion des métaux dans la construction ; séminaire tenu à Saint-Rémy, France (1975).
- [35]: La protection cathodique ; guide pratique par : commission exploitation, chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel ; *TECHNIP* (1986).
- [36]: C. Fiaud, C. Lemaitre et N. Pébère ; Corrosion et anticorrosion : Lavoisier, Paris (2002).
- [37]: NACE Glossary of corrosion Terms; *Materials Protection*. 4, (1965) 79.
- [38]: D. Landolt ; Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes ; Lausanne (1997).
- [39]: G. TrabANELLI, V. Carassiti ; Corrosion Science and Technology: Plenum Press, New York (1970).
- [40]: S. Bradford; Corrosion and Protection; Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [41]: N. Hackerman ,K. Babić-Samardžija et K.F. Khaled1 ; Investigation of the inhibiting action of O-, S- and N-dithiocarbamate(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)cobalt(III) complexes on the corrosion of iron in HClO<sub>4</sub> acid ; *Applied Surface Science* .240, (2005). 327–340.
- [42]: Y.Houst ; carbonatation du béton et corrosion des armatures; *chronique des matériaux de construction*.15, (1984). 569-574.

- [43]: L. Dhouibi , E. Triki , M. Salta et P. Rodrigues ; Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite; *Materials' and Structures / Materiaux et Constructions*, (2003). 530-540.
- [44]: T.A. Soylev, M.G. Richardson ; Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report; *Construction and Building Materials* . 22, (2008) 609–622.
- [45]: U.Maeder; A new class of corrosion inhibitors for reinforced concrete; *Proceedings of the CANMET/ACI international conference on concrete in marine environment*; Canada: St. Andrews by the Sea (1996).
- [46]: F. Wombacher , U. Maeder et B. Marazzani ; Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors; *Cem Concr Com* .26, (2004). 209–16.
- [47]: HE.Jamil, S.A.R.Boulif, C.Bastos , M.F.Montemor et M.G.S.Herreira; Electrochemical behaviour of amino-alcohol based inhibitor used to control corrosion of reinforcing steel ; *Electrochim Acta* .49, (2004). 53–60.
- [48]: H.E.Jamil , A. Shriiri , R.Boulif , M.F.Montemor et M.G.S..Ferreire; Corrosion behaviour of reinforcing steel exposed to an amino alcohol based corrosion inhibitor. ;*Cem Concr Com*.27, (2005). 6–8.
- [49]: J.M.Gaidis ; Chemistry of corrosion inhibitors; *Cem Concr Com*. 26, (2004). 181–9.
- [50]: A. Welle, JD. Liao, K. Kaiser et M. Grunze; Interactions of N, N0-dimethylaminoethanol with steel surfaces in alkaline and chlorine containing solution. *Appl Surf Sci* .119, (1997). 185–90.
- [51]: H.E. Jamil, M.F. Montemor, R. Boulif , A.Shriiri, et M.G.S..Ferreire; An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete ; *Electrochim Acta* .48, (2003). 3509–18.
- [52]: JR.Morlidge, D.J.Bigland, G.Sergi et S.Badger; A localised electrochemical investigation into the adsorption of amino-alcohol corrosion inhibitors to the surface of mild steel under simulated concrete pore solution conditions. *International congress on advanced materials, their processes and applications*. Munich, Germany (2000).
- [53]: J.K. Buffenbarger, M.A.Miltenberger, B.D.Miller et H.L.Casal; Long-term performance of an organic corrosion inhibitor: a decade of mechanism study and its impact on concrete

service life; International; congress on advanced materials their processes and applications. Munich, Germany (2000).

[54]: C.K. Nmai ; Multi-functional organic corrosion inhibitor ; Cem Concr Com. 26, (2004). 199–207.

[55]: J.M.Lafave , DW.Pfeifer , D.L.Sund, D.Lovett et S.A.Civjan ; Using mineral and chemical durability-enhancing admixtures in structural concrete; Concr Int . (2002). 71–8.

[56]: B. Elsener, M. Bu'chler, F.Stalder et H.Bo'hni; Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete: Part 1 – Prevention of corrosion; Corrosion. 55, (1999). 1155–63.

[57]: J.Tritthart ; Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete; Cem Concr Res . 33, (2003). 829–34.

[58]: H. Saric,imen , M.Mohammad , A. Quddus, M.Shameem et MS.Barry; Effectiveness of corrosion inhibitors in retarding rebar corrosion; Cem Concr Com .24, (2002). 89–100.

[59]: L.Dhouibi, E.Triki, A.Raharinaivo; Laboratory experiments for assessing the effectiveness of inhibitors against steel corrosion in concrete. In: Proceedings of the sixth international symposium on advances in electrochemical science and technology. Chennai, India (1998).

[60]: C.Alonso, C.Andrade, C.Argiz et B.Malric; Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete; Cem Concr Res.26, (1996). 405–15.

[61]: V. Saraswathya , Ha-Won Song ; Improving the durability of concrete by using inhibitors ; Building and Environment. 42, (2007). 464–472.

[62]: R. Palmer, B.Malric; Surface applied inhibitors: conditions for application and control of penetration; International congress on advanced materials, their processes and applications. Munich, Germany (2000).

[63]: L. Dhouibi, E.Triki, M.Salta, P.Rodrigues et A.Raharinaivo; Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite; Mater Struct.36, (2003). 530–40.

[64]: R.J. Craig, L.E. Wood; Effectiveness of corrosion inhibitors and their influence on the physical properties of Portland cement mortars; Highway Research Records (1970). 77.

[65]: K.W.J. Treadaway, A.D. Russel ; Highways and Public Works (1968). 40.

- [66]: A.M.Rosenberg, J.M. Gaidis, T.G.Kossivas et R.W.Previte; A corrosion inhibitor formulated with calcium nitrite for use in reinforced concrete; Chloride corrosion of steel in concrete ASTM STP. 629, (1977). 89–99.
- [67]: N.S.Berke; Effects of calcium nitrite and mix design on the corrosion resistance of steel in concrete (Part 2, long-term results); Corrosion of metals in concrete, Nace, Houston (1987). 134.
- [68]: N.S. Berke, K.M.Sundberg; The effects of calcium nitrite and micro silica admixtures on corrosion resistance of steel in concrete; Proceedings, Paul Krieger, symposium on performance of concrete. ACI SP.122, (1990). 269.
- [69]: V.Saraswathy, S. Muralidharan, R.M.Kalyanasundaram, K.Thangavel, S.Srinivasan ; Evaluation of a composite corrosion-inhibiting admixture and its performance in concrete under macrocell corrosion conditions; Cem Concr Res.31,(2004). 789–94.
- [70]: P. Montes, T. W. Bremner , F. Castellanos; Interactive effects of fly ash and CNI on corrosion of reinforced high-performance concrete; Materials and Structures.39, (2006). 201–210.
- [71]: S.Sawada, J. Kubo, C.L. Page et M.M. Page; Electrochemical injection of organic corrosion inhibitors into carbonated cementitious materials: Part 1. Effects on pore solution chemistry; Corrosion Science .49, (2007). 1186–1204.
- [72]: M.M. Mennucci, E.P.Banczek et P.R.P. Rodrigue, I. Costa; Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution; Cement & Concrete Composites .31, (2009). 418–4243.
- [73]: M.A.G. Tommaselli, N.A.Mariano et S.E. Kuri; Effectiveness of corrosion inhibitors in saturated calcium hydroxide solutions acidified by acid rain components; Construction and Building Materials. 23, (2009). 328–333.
- [74]: S.Fassbender, M.Finšgar, F.Nicolini et I.Milošev; Polyethyleneimine as a corrosion inhibitor for ASTM 420 stainless steel in near-neutral saline media; Corrosion Science.51, (2009). 525–533.
- [75]: E.Akbarinezhad, M.Ebrahimib et H.R.Faridi; Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating ; Progress in Organic Coatings. 64, (2009). 361–364.

- [76]: N.Belhadi ; « 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 construction dans un milieu simulant l'eau interstitielle du béton »; thèse de magister. Université de Sétif (2005).
- [77]: A. Addala ; «Synthèse et application de nouvelles bases de schiff dans la protection contre la corrosion des aciers destinés à la construction» ; Thèse de magistère ; Université de Sétif (2007).
- [78]: S.Dayagi, Y.Degani ; The chemistry of the carbon nitrogen double bonds Wiley; Wiley interscience ; New York (1970). 71.
- [79]: S.Baluja, A.Solanki et N. Kachhadia; Evaluation of Biological Activities of Some Schiff Bases and Metal Complexes; Journal of the Iranian Chemical Society. 3, ( 2006). 312-317.
- [80]: Stern et Geary ;Jof electrochimico Acta.27, (1982). 1409-1915.
- [81] : Cours de M. Perrin ; centre de microscopie électronique à balayage et microanalyse.
- [82]: M.HESSE, H.MEIER, B.ZEEH ; Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique ; Masson ; Paris (1997). 37.
- [83]: D.R. BROWNING ; Méthodes spectroscopiques d'analyse ; Masson & CIE; Paris (1974). 75.
- [84]: <http://www.Wikipedia.net>.
- [85]: H. Kara, D.Kara, T.Askun et Y.Yahsi ; 2-Acetyl-3-methyl-4H-1,4-benzothiazine: a redetermination at 100 K ; organic papers. 62, (2006). 1636-1638.
- [86]: K.Benchekroun, F. Dalard, J. J. Rameau et A. El Ghazali; Inhibition de la corrosion du fer dans HCl 1 M. Part I. Etude de l'effet inhibiteur du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure; Ecole Normale Supérieure de Takaddoum, Rabat, Maroc.
- [87]: O.Radovico; 7<sup>th</sup> European symposium on corrosion inhibitors; Italy (1991). 330.
- [88]: M. Lebrini ; «Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide » ; thèse de doctorat. Université des Sciences et Technologies de Lille (2006).

## Résumé

L'intérêt de ce travail vise la protection des armatures du béton. Il consiste à étudier le comportement de l'acier F10 vis-à-vis de la corrosion en milieu basique en présence de chlorures et sa protection par deux nouveaux inhibiteurs synthétisés : 2-Acetyl-3-methyl-4H-1,4-benzothiazine et 2-Oxo-4-pentylidene-3'-iminophenol. Il s'est avéré d'après l'étude faite par la technique de voltampérométrie cyclique que les deux inhibiteurs utilisés agissent de manière efficace et présentent des taux de protection élevés surtout à faibles concentrations et des temps d'immersion élevés. L'étude de l'influence de la température et des différentes concentrations a permis de comprendre le mécanisme d'action de ces inhibiteurs sur la corrosion de l'acier. L'isotherme de Langmuir a confirmé l'action par le processus d'adsorption chimique. Les paramètres thermo-dynamiques pour le processus d'adsorption sont déterminés.

**Mots Clés :** corrosion; inhibiteur; mécanisme d'inhibition; béton; chlorure ; composés heterocycliques ; bases de Schiff.

## ملخص

يهدف هذا البحث الى دراسة تآكل الحديد و حمايته في الوسط القاعدي الملوث بالكلوريدات لذا قمنا بتحضير مركبين عضويين 2-اسيتيل-3-ميثيل-4-اش-1, 4-بنزوثيرازين و 2-اوكسو-4-بانتيلايدان-3'-ايمينوفينول باستعمالهما كمثبطات للتآكل . لهذا الغرض قمنا بدراسة مدى تأثير الحرارة و مختلف التراكيز الحجمية للمثبطين على تآكل الحديد. حسب الدراسة المستخدمة بواسطة تقنية الفولتا ميترى الدورية ثبت أن المثبطين المستعملين يؤثران بصفة فعالة و يوفران نسبة حماية عالية. طبق إزوتارم لانغمير. تم تحديد المتغيرات الترموديناميكية تهدف هذه الدراسة إلى حماية الحديد الصلب في الخرسان ضد التآكل

**الكلمات المفتاحية:** التآكل; مثبط; آلية التثبيت; خرسان; كلوريد; اساس شيف.

## Abstract

The present work consists in studying the behavior of steel F10 towards the corrosion in alkaline medium in the presence of chlorides by two new synthesized inhibitors : 2-Acetyl-3-methyl-4H-1,4-benzothiazine and 2-Oxo-4-pentylidene-3'-iminophenol. For this we have studied the influence of the temperature and the different concentrations of the inhibitors on the corrosion rate of steel. It proved according to the studies made by cyclic voltampérométrie technique that these two inhibitors used act efficiently and has a high rate of protection. Langmuir isotherm is successfully applied to describe the adsorption process. Thermodynamic functions for the adsorption process were determined. the aim of this work is the protection of iron construction.

**Key words:** Corrosion; inhibitors; Inhibition mechanism; Concrete; Chloride; Schiff bases