

## ETUDE COMPARATIVE DE L'EFFICACITÉ INHIBITRICE DE CORROSION DES ARMATURES EN ACIER PAR PERTE DE MASSE

L. SAIL<sup>1</sup>, F. GHOMARF<sup>2</sup>, A. BEZZAR<sup>3</sup>, A. KHELIDJ<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie,

e-mail : saillatefa@yahoo.fr

<sup>2</sup> Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie,

e-mail : ghomarifouad@yahoo.fr

<sup>3</sup> Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie,

e-mail : a\_bezzar@yahoo.fr

<sup>4</sup> Université Saint Nazaire- Nantes, France,

e-mail : abdelhafid.khelidj@univ-nantes.fr

### RÉSUMÉ

*L'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'un acier a été étudiée expérimentalement par la méthode de perte de masse. Deux inhibiteurs à base de phosphate ont été utilisés : le phosphate de sodium et le monohydrogénophosphate de potassium. Quatre autres produits inhibiteurs ont été testés afin de comparer leur efficacité inhibitrice aux deux premiers inhibiteurs. Les essais ont été menés dans trois milieux différents : le premier est un milieu qui simule le milieu marin de la Méditerranée (3% NaCl), le deuxième milieu représente une solution d'hydroxyde de calcium saturée Ca(OH)<sub>2</sub> contaminée par les chlorures et le troisième milieu représente le milieu synthétique du béton dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative. La valeur maximale de l'efficacité inhibitrice a été évaluée pour les différents produits testés dans les trois milieux d'étude. L'influence de la concentration ainsi que l'effet du pH ont été interprétés.*

MOTS-CLÉS : Acier, Efficacité, Inhibiteur, Perte de masse, Phosphate.

## COMPARATIVE STUDY OF THE CORROSION INHIBITORY EFFICIENCY OF ARMATURES MADE OF STEEL BY MASS LOSS

### ABSTRACT

*The evaluation of the inhibitory efficiency of steel has been studied experimentally by mass loss. Two inhibitors to basis of phosphate have been used: the sodium phosphate and the potassium monohydrogenophosphate. Four other inhibitory products have been tested in order to compare their inhibitory efficiency to the first two inhibitors. Tests have been led in three different environs, the first is a surround that simulates the marine environment of the Mediterranean (3% NaCl), the second environ represents a solution of calcium hydroxide saturated Ca(OH)<sub>2</sub> contaminated by chlorides, and the third one represents the synthetic environment of the concrete in the same conditions of temperature and relative humidity. Maximal value of the inhibitory efficiency has been estimated for the different tested products in the same three environs of the study. The influence of the concentration as well as the effect of the PH have been interpreted.*

KEYWORDS: Efficiency, Inhibitor, Mass loss, Phosphate, Steel.

### 1. Introduction - Etat de l'art

Le béton est un mélange de liant, de granulats (sable, gravier) et d'eau. Après la prise, il se forme un milieu poreux constitué d'un squelette granulaire, d'une pâte de ciment hydratée et de vides plus ou moins occupés par une solution interstitielle composée d'eau chargée en ions alcalins,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  et caractérisée par un pH basique. L'hydratation du ciment s'opère par dissolution des solides anhydres, suivie d'une précipitation des hydrates formant une structure mécaniquement résistante. Les réactions d'hydratation forment la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , notée CH, sous forme de plaquettes hexagonales et des silicates de calcium hydratés, notés C-S-H Ref. [22].

L'excès de calcium, libéré par les réactions d'hydratation du liant, se retrouve sous forme de portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  cristallisée. On trouve une forte concentration de cristaux de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans la zone (auréole) de transition à l'interface pâte de ciment-granat ou en bordure des bulles d'air. La portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), formée lors de l'hydratation du ciment Portland est en partie responsable du pH élevé de la solution interstitielle (tampon à pH -12,5) Ref. [9].

Plusieurs études de l'acier dans un milieu électrolytique ont été exécutées dans les solutions de l'hydroxyde de calcium saturées Refs. [27 - 6]; bien que les solutions des pores du ciment Portland ordinaire des bétons saturées avec l'hydroxyde de calcium,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , contiennent aussi des ions supplémentaires différents selon le type de ciment Ref. [24]. Les espèces ioniques majeures incluent les cations tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  et anions tels  $\text{OH}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les ions de Sodium et Potassium proviennent des oxydes alcalins, tel que  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  qui existent dans le ciment; et les ions de sulfate peuvent parvenir du gypse ajouté pendant la production du ciment, ou par les agrégats contaminés, ou bien l'eau de gâchage Ref. [22].

Parmi les pathologies du béton armé qui ont une incidence directe sur la durabilité des ouvrages, la corrosion des armatures est l'un des facteurs majeurs de dégradations des structures en béton armé dont la réhabilitation nécessite un coût très important et une main d'œuvre qualifiée Ref. [16] avec un entretien périodique de ces structures réfectionnées. Plusieurs méthodes sont utilisées afin d'atténuer l'effet de corrosion des armatures dans le béton, elles incluent la protection cathodique Ref. [8], les revêtements et l'addition d'inhibiteurs Ref. [23] au béton frais comme adjuvants ou par imprégnation superficielle sur béton durci Ref. [3]. Les inhibiteurs de corrosion ont montré une efficacité remarquable dans l'industrie pétrolière, les canalisations souterraines Ref. [8], aires de stockage, chambres de refroidissement, etc...

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion d'un métal exposé à une solution électrolytique, les mesures gravimétriques se basant sur les essais de

perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique. La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important; la vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température constante égale à 25°. Dans le même contexte, Benali et al [4] ont effectué des essais de perte de masse dans un milieu d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  1M, l'acier utilisé de diamètre 30mm et épaisseur de 2mm, a été poli jusqu'à 1000 grades; chaque pièce est posée inclinée dans un bûcher qui contient 50ml de la solution traitée. Après 1h d'immersion, les pièces ont été rincées à l'eau distillée, dégraissées à l'acétone puis séchées et pesées; trois mesures ont été prises, la moyenne a été reportée pour le calcul du pouvoir inhibiteur. En parallèle, Muralidharan et al [21] ont étudié l'effet de plusieurs ions inhibiteurs (hydroxyde, citrate, stannate) sur le processus de la corrosion de l'acier utilisé comme armature dans le béton armé. Pour les mesures de perte de masse et potentiel à circuit ouvert, l'acier employé était de forme cylindrique de 6cm de longueur et 0.6cm de diamètre; ils ont remarqué que l'addition d'inhibiteurs diminue le taux de corrosion de l'acier et augmente la résistance à la compression des mortiers. Afin de comparer l'efficacité de plusieurs produits inhibiteurs pour les circuits de refroidissement et canalisations souterraines, Lebrini [19] a étudié l'évolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de 2-TTH et 3-TTH pour la corrosion de l'acier dans un milieu HCl et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M à 30° par la méthode de perte de masse après 24h d'immersion. Il a remarqué que pour les deux inhibiteurs, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur tout en convergeant vers une valeur maximale de 97,9% dans un milieu HCl et 95,1 % dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en présence de 3-TTH; d'où le 3-TTH est plus efficace que 2-TTH. Cette méthode a été appliquée aussi par Larabi et al [18], afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice d'un composé chimique 2-Mercapto 1-méthylimidazole, ils ont calculé la vitesse de corrosion de l'acier par perte de masse après 1h d'immersion dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M en absence et en présence de P4VP seul à différentes concentrations, ensuite ils ont testé l'effet de synergie du P4VP en combinaison avec KI à 0,02%; ce dernier augmente d'une manière significative l'efficacité inhibitrice du P4VP, ce qui confirme l'effet de synergie positif entre P4VP et KI. Apostolopoulos et al [2] ont estimé l'effet de différents niveaux de corrosion sur la perte de masse d'une armature pour béton armé; cette perte de masse est évaluée expérimentalement de 1,5 à 2,9%, de 20 à 40% et de 56 à 76% suivant les niveaux de corrosion de l'acier par ASTM B117-94.

Dans cette étude, nous avons effectué des essais de perte de masse dans trois milieux différents : le premier simule le milieu marin de la Méditerranée, il

contient 3% de NaCl Ref. [25], plusieurs chercheurs s'attachent à respecter ce dosage de chlorures dans l'eau, Duprat et al. [12] ont effectué l'étude des monofluorophosphates de Zinc et de Potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'une électrode à disque tournant d'acier au carbone (XC 38) en contact avec une solution constituée de 3% de chlorure de sodium pur cristallisé dilué dans de l'eau bi-distillée. Gadillo et al. [13] ont traité la possibilité de réduire le temps de corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs IFKH-90 et MCI 2020 dans des échantillons de béton armé avec addition de différentes concentrations 0,1, 0,5, 1,2 et 3% de NaCl à l'eau de gâchage du béton et des inhibiteurs de corrosion (IFKH-90 et MCI 2020) à diverses proportions. Ces échantillons ont été soumis à des tests de polarisation sous immersion totale dans une solution de 3% de NaCl d'où la diminution du potentiel de corrosion qui apparaît à travers l'analyse des courbes de polarisation et qui indique qu'il s'agit d'inhibiteurs du type anodique. Le deuxième milieu de notre étude représente le milieu simulé des pores du béton qui contient l'hydroxyde de calcium  $(Ca(OH)_2)$  à saturation. Dans une synthèse effectuée au Laboratoire des Ponts et Chaussées avec le laboratoire régional de l'Est parisien et le LERM Ref. [28], des essais de polarisation ont été réalisés entre l'acier plongé dans un mortier imprégné par monofluorophosphate de Sodium et une contre-électrode constituée par le bûcher qui contient une solution saturée de  $Ca(OH)_2$  avec addition de 3% de NaCl. Aussi, des essais de dosage chimique ont été réalisés afin de déterminer la teneur en chlorures d'éprouvettes plongées dans une solution saturée en  $Ca(OH)_2$  avec 30 g/l de NaCl. Il a été confirmé qu'en présence de MFP, la corrosion des aciers dans un mortier pollué par les chlorures est inhibée: la pénétration des chlorures est nettement freinée par le présence de MFP et la profondeur de pénétration du MFP a été supérieure à l'épaisseur du mortier. Huer [15] dans sa thèse a spécifié les différents ajouts d'espèces utilisés pour être plus représentatifs du milieu considéré comme les chlorures sous forme de NaCl ou  $CaCl_2$ , les silicates sous forme de  $Na_2SiO_3$  et les sulfates sous forme de  $Na_2SO_4$ .

Dhouibi et al. [10] se sont basés pour effectuer leurs tests de corrosion sur des solutions simulées du béton qui contiennent de l'hydroxyde de calcium saturé  $Ca(OH)_2$  avec 0,5 M de NaCl. De même, Abdelaal et al. [1] ont évalué dans leur recherche les facteurs influençant le comportement à la corrosion de l'acier en présence de deux types d'agents agressifs : les sulfates  $Na_2SO_4$  et les chlorures NaCl, et en utilisant une cellule électrolytique simple, le courant de corrosion a été mesuré dans des solutions de  $Ca(OH)_2$  (constituant majeur des pores du béton); ils ont conclu que la corrosion de l'acier démarre après une période d'induction qui dépend de la concentration des agents agressifs. De leur part, Dillard et al. [11] ont étudié

l'inhibition de la corrosion des aciers placés dans une solution saturée en hydroxyde de calcium et contenant les ions de Sodium et Potassium. Ils ont montré que l'ion  $PO_4^{3-}$  est décomposé, ensuite déposé sur l'acier sous forme d'ions phosphates, aussi l'ion  $PO_4^{3-}$  réagit peu avec l'acier, la fine couche superficielle formée contient peu de phosphate de Sodium et de Fer. Le comportement à la corrosion d'aciers exposés à un milieu de  $Ca(OH)_2$  saturé à température ambiante de 18 à 20°, avec un taux d'oxygène de  $4mg.L^{-1}$  a été traité par Pernice et al. [26], cette solution simule le béton dans les tests de corrosion en béton armé. Les expériences ont été menées dans un milieu contenant des chlorures de 0 à  $125mg.L^{-1}$ . Il a été remarqué que la corrosion démarre à un taux de chlorures de  $80mg.L^{-1}$  à un temps  $t = 30min$ .

Le troisième milieu de notre étude est le milieu synthétique du béton qui s'approche le plus du milieu alcalin du béton. Ghods et al. [14] ont montré comment la différence de composition chimique des solutions des pores du béton affecte la qualité du film d'oxydes formé autour de la barre d'acier; les essais ont été effectués dans des solutions d'hydroxyde de calcium saturé  $Ca(OH)_2$  et comme les ciments contiennent d'autre types d'anions comme  $OH^-$ ,  $(SO_4)^{2-}$  et des cations tels que  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $K^+$ . La solution synthétique a été préparée à l'aide de  $Ca(OH)_2$  saturée, NaOH, KOH et  $CaSO_4.2H_2O$  à différentes concentrations.

Huer [15] dans sa thèse de Doctorat a représenté le béton sain de deux manières : soit sous forme d'une solution alcaline saturée en  $Ca(OH)_2$  avec addition de NaOH, KOH et de gypse  $CaSO_4.2H_2O$  afin d'évaluer l'impact d'une dissolution partielle ou totale de l'ettringite ou des morosulfoaluminates de Calcium; ou bien sous forme d'une solution à base de carbonate  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ . Différents ajouts d'espèces sont souvent utilisés pour être plus représentatifs du milieu considéré comme les chlorures sous forme de NaCl ou  $CaCl_2$ , les silicates sous forme de  $Na_2SiO_3$  et les sulfates sous forme de  $Na_2SO_4$ . D'autres études se basant sur les mêmes solutions électrolytiques ont été réalisées. Mammoliti et al. [20] ont effectué des tests sur des échantillons dans deux différents électrolytes : dans une solution saturée en  $Ca(OH)_2$  à pH = 12,5 et une solution simulant les pores du ciment à pH = 13,3 contenant NaOH et KOH avec excès de  $Ca(OH)_2$ . Les solutions à pH = 13,3 offrent une protection meilleure même si la concentration des chlorures atteint les 10%; néanmoins quelques traces de corrosion apparaissent dans les aciers à  $[Cl] \geq 5\%$ .

**2. Conditions expérimentales**

**2.1. Méthodologie**

La vitesse de corrosion est calculée par la formule suivante :

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

$$\Delta M = M_1 - M_2 \quad (2)$$

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

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

$$P\% = \frac{V - V_{inh}}{V} \times 100 \quad (3)$$

$V$  et  $V_{inh}$  représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur

**2.2. Milieux d'étude**

Les essais de perte de masse ont été effectués dans trois milieux différents :

**Milieu 1 :**

eau distillée + NaCl à 3%

**Milieu 2 :**

eau distillée + NaCl à 3% + Ca(OH)<sub>2</sub> à saturation.

**Milieu 3 :**

eau distillée + NaCl à 3%+ KOH+ NaOH+ Ca(OH)<sub>2</sub> à saturation + CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O [14].

**2.3. Choix du matériau**

Afin de réaliser les mesures gravimétriques, nous avons effectué des essais sur un acier usiné préalablement sous forme de pièces circulaires de Ø 27 ± 2 mm et de 2 ± 0.2mm d'épaisseur dont la composition est illustrée dans tableau 1. Ces pièces sont soumises à un polissage à l'aide d'une polisseuse à vitesse 400 t/m, au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1000 grades successivement. Ensuite, elles sont rincées à l'eau distillée, dégraissées à l'acétone et séchées à l'aide d'un séchoir électrique avant d'être introduites pour les tests de perte de masse Ref. [4].

Éléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Al	Nb	Ti	As	Sb	Bi	Pb	Sn	Co	Cu	Zn	Al	Fe
Composition (%)	0.26	0.29	0.08	0.027	0.0046	0.04	0.01	0.01	0.0001	0.01	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

Tableau 1 : Composition chimique nominale de l'acier étudié

**2.4. Matériel Nécessaire**

Les essais de perte de masse sont d'une mise en œuvre simple, l'appareillage nécessaire pour effectuer ces mesures de perte de masse comporte une balance analytique (à précision de quatre chiffres après la virgule), un pH-mètre qui sert à indiquer le pH et la température de la solution testée à  $t_{init}$  et  $t$  après 24 h; un thermostat permettant de maintenir l'électrolyte à température  $T$  constante égale à  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . On place 18 béchers de 100ml dans le thermostat pour chaque essai; le volume de l'électrolyte dans chaque bécher est de 50ml (Fig. 6)



Figure 1 : Dispositif expérimental

**Nombre d'essais:**

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

**2.5. Choix des inhibiteurs**

Les inhibiteurs utilisés dans les tests sont des dérivés de phosphate qui ne présentent pas d'effets toxiques à moyen ou long terme.

- Phosphate de Sodium Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- Monohydrogénophosphate de Potassium K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

**3. Procédure expérimentale**

Après avoir préparé les pièces pour les mesures de masse initiale (polissage, rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone, séchage, détermination du diamètre et épaisseur de chaque pièce), on procède à la pesée soit  $M_1$ ; ensuite à la préparation des solutions électrolytiques avec les concentrations destinées des

inhibiteurs. Le pH des solutions est mesuré après étalonnage de l'appareil. La pièce est ensuite rincée en position inclinée dans le béccher qui contient 50ml de la solution à traiter, et on ferme le béccher hermétiquement. Les bécchers sont ainsi introduits dans le thermostat à T= 25°.

Après 24h :

On verse de l'eau distillée dans des boîtes de pétrie numérotées, ensuite on tire les bécchers du thermostat (Fig. 5), on rince la pièce à l'eau distillée, on la brosse avec de l'acétone, sans oublier de mesurer le pH de la solution, on sèche les pièces à l'aide d'un séchoir électrique et enfin on pèse la masse M2.



Figure 2 : État des solutions après 24h



Figure 3 : Position des Bécchers dans le Thermostat



Figure 4 : État de la pièce après 24h

Le taux de corrosion ou vitesse de corrosion est calculé par Eq (1).

L'efficacité inhibitrice de chaque produit est calculée par Eq (3).

#### 4. Résultats et Discussions

##### 4.1. Cas du Phosphate de Sodium

##### Vitesses de Corrosion

L'évolution des vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction des concentrations en inhibiteur est illustrée pour chaque milieu dans le tableau suivant :

Concentration (Mol/L)	Milieu 1		Milieu 2		Milieu 3	
	Vitesse $v_{cor}$ ( $mg/h.cm^2$ )	P %	Vitesse $v_{cor}$ ( $mg/h.cm^2$ )	P %	Vitesse $v_{cor}$ ( $mg/h.cm^2$ )	P %
0	8,07	-	6,64	-	3,07	-
$7,5 \times 10^{-5}$	6,31	21,44	5,68	13,10	3,62	11,76
$1,5 \times 10^{-4}$	5,96	26,02	5,07	17,02	3,81	15,62
$2,25 \times 10^{-4}$	4,80	40,28	3,43	32,84	3,35	30,20
$3 \times 10^{-4}$	3,88	51,36	3,11	35,98	3,08	26,07
$3,75 \times 10^{-4}$	3,09	61,52	2,81	36,45	3,64	30,52
$4,5 \times 10^{-4}$	3,40	56,35	2,21	66,86	3,27	33,81
$5,25 \times 10^{-4}$	2,84	65,26	1,81	73,86	3,17	35,8
$6 \times 10^{-4}$	1,70	78,17	1,08	83,25	4,36	45,72
$6,75 \times 10^{-4}$	1,80	77,48	1,76	60,26	3,28	37,91
$7,5 \times 10^{-4}$	3,28	59,1	3,80	35,8	3,87	37,83

Tableau 2 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier étudié dans les trois milieux

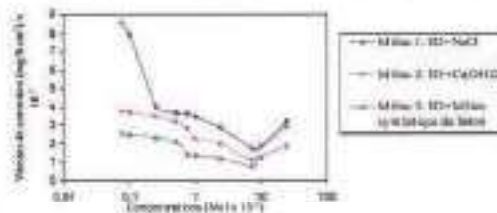


Figure 5 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations du phosphate de Sodium

Les résultats obtenus à l'aide du premier inhibiteur : phosphate de Sodium montrent que la vitesse de corrosion diminue progressivement suivant l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans les trois milieux d'étude, ce qui converge avec les résultats obtenus dans la littérature malgré la différence des milieux et de l'acier utilisé Ref. [18].

D'après la figure 6, on constate que la vitesse de corrosion décroît jusqu'à atteindre une concentration optimale qui est de l'ordre de  $7,5 \times 10^{-5}$ ; à partir de ce point, la vitesse de corrosion commence à croître. L'efficacité inhibitrice du phosphate de Sodium dans le milieu 1 (eau distillée + NaCl à 3%) atteint une valeur de 80,17 pour une concentration de  $7,5 \times 10^{-5}$  Mol/l, dans le milieu simulé du béton, cette valeur est de 75,22, tandis que dans le milieu synthétique du

béton l'efficacité inhibitrice du phosphate de Sodium est de l'ordre de 73,73 pour la même concentration.

Cette efficacité inhibitrice est plus faible dans le milieu alcalin que dans le milieu simulant la mer Méditerranée (milieu 1). Le métal est agressé par les ions chlorures et la diffusion des ions phosphates est plus rapide afin d'atteindre la surface de l'acier en question. En revanche dans les milieux alcalins 2 et 3, la solution électrolytique de nature basique constitue une barrière protectrice du film passif qui entoure l'acier, la diffusion des ions chlorures est d'autant plus lente et conduit par conséquent à la destruction du film passif [17] et par conséquent le phénomène de corrosion apparaît.

La vitesse de corrosion de l'acier sans application d'inhibiteur est clairement faible par rapport au milieu 1 surtout pour le temps estimé qui est de 24h, d'où l'inhibition de la corrosion dans ces milieux est moindre.

**pH**

L'évolution du PH des solutions traitées en fonction des concentrations du phosphate de Sodium est illustrée pour chaque milieu dans le tableau suivant :

Concentration (mol/L)	Milieu 1		Milieu 2		Milieu 3	
	PH à t <sub>0</sub>	PH à t <sub>24h</sub>	PH à t <sub>0</sub>	PH à t <sub>24h</sub>	PH à t <sub>0</sub>	PH à t <sub>24h</sub>
0	8,07	8,71	11,78	11,27	11,88	11,88
0,001 <sup>+</sup>	11,17	11,25	12,29	12,28	12,30	12,28
0,002 <sup>+</sup>	11,15	11,40	12,28	12,27	12,30	12,28
0,005 <sup>+</sup>	11,11	10,80	12,28	12,28	12,28	12,28
0,01 <sup>+</sup>	10,08	9,97	12,20	12,08	12,28	12,09
0,02 <sup>+</sup>	9,78	9,55	11,91	11,9	12,02	11,95
0,05 <sup>+</sup>	9,49	9,32	11,9	11,88	12,08	12,02
0,1 <sup>+</sup>	9,22	9,51	11,88	11,88	12,2	12,07
0,2 <sup>+</sup>	9,17	9,06	11,87	11,85	12,08	12,06
0,5 <sup>+</sup>	9,83	8,88	11,81	11,78	12,08	12,02
1 <sup>+</sup>	9,85	8,91	11,8	11,76	12,02	12,01

Tableau 3 : Evolution du PH des solutions traitées dans les trois Milieux

Les courbes illustrant l'évolution du pH pour chaque milieu sont tracées séparément afin de visualiser la différence entre le pH à t initiale et après 24 h.

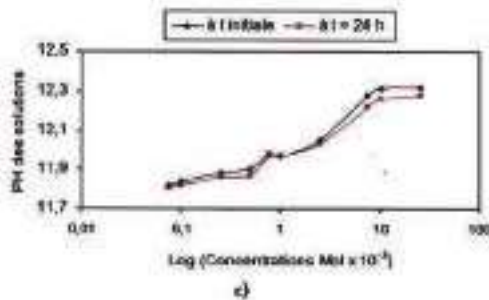
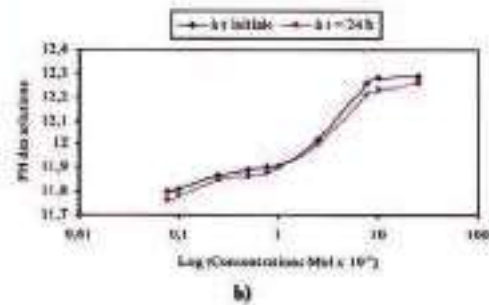
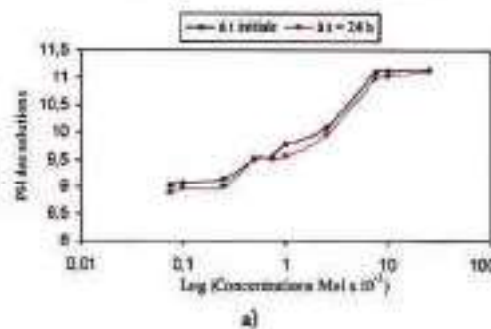


Figure 6 : Evolution du pH en fonction des concentrations du phosphate de Sodium

a) pour le Milieu 1 b) pour le Milieu 2 c) Pour le Milieu 3.

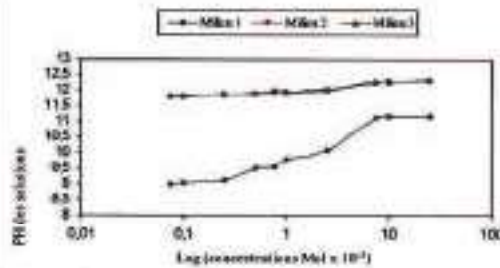


Figure 7 : Evolution du pH des solutions en fonction des concentrations du phosphate de Sodium à t initiale

Le pH des solutions traitées a été pris directement à t initial et à t = 24h après l'étalonnage de l'appareil, les plages du pH dans le milieu 1 s'insèrent dans l'intervalle de 8,45 et 11,17; dans le milieu 2, le taux du pH vari entre 11,76 jusqu'à 12,29; pour le milieu 3, le pH des solutions synthétiques est inclus dans l'intervalle de 11,80 et 12,32 (les milieux 2 et 3 sont des milieux alcalins basiques). L'initiation de la corrosion débute lors de la destruction du film passif protégeant l'acier contre la corrosion, ainsi les ions chlorures attaquent la surface du métal rapidement dans la phase de propagation de la corrosion, ce qui engendre la présence de plusieurs points de corrosion (corrosion par piqûre), qui est clairement visible après l'observation de l'état de surface à la fin de nos essais dans les pièces exposées au milieu 1 en absence

d'inhibiteur (Fig. 5). On observe d'après la figure 7 que la cinétique de la corrosion influe sur le pH des solutions, on distingue dans les trois milieux étudiés que le pH à 24h diminue par rapport au pH à t initial, ceci suite à la présence des produits de corrosion qui changent l'état de la solution finale.

D'après la figure 8, le pH des solutions en milieu 1 atteint une valeur de 11,17. On remarque un changement du pH à  $C_0$  (sans inhibiteur) et  $C_1$  ( $2,5 \times 10^{-3}$ ) qui est dû essentiellement à la nature basique du phosphate de Sodium, l'action de l'ion de phosphate  $PO_4^{3-}$  sur l'effet de l'inhibition de l'acier étudié est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature Ref. [10]. L'effet inhibiteur est partiellement dû à l'alcalinité du milieu corrosif (pH entre 11 et 12,1). Les ions phosphates interviennent directement pour inhiber les réactions anodiques de corrosion et favoriser la formation de couches protectrices grâce à des composés mixtes insolubles avec les ions de Fer Ref. [5].

#### 4.2. Cas du monohydrogénophosphate de Potassium

##### Vitesses de Corrosion

L'évolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations du Monohydrogénophosphate de Potassium est illustrée pour chaque milieu dans le tableau suivant :

Concentration (Mol/L)	Milieu 1		Milieu 2		Milieu 3	
	Vitesse $v$ (mg/h.cm <sup>2</sup> )	P%	Vitesse $v$ (mg/h.cm <sup>2</sup> )	P%	Vitesse $v$ (mg/h.cm <sup>2</sup> )	P%
0	8,07	-	8,08	-	2,97	-
$2,5 \times 10^{-2}$	6,21	21,94	7,21	10,93	2,82	6,58
$5 \times 10^{-2}$	7,01	12,82	7,81	11,81	1,87	40,71
$7,5 \times 10^{-2}$	7,11	10,21	7,31	10,28	1,51	48,18
$1 \times 10^{-1}$	7,08	11,21	7,28	11,08	1,84	51,21
$1,25 \times 10^{-1}$	7,01	12,91	7,01	12,91	1,8	48,13
$1,5 \times 10^{-1}$	7	13,48	7,01	13,39	2,04	31,21
$1,75 \times 10^{-1}$	7,01	11,78	6,92	13,14	2,07	31,21

Tableau 4 : Evolution des vitesses de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier étudié dans les trois milieux

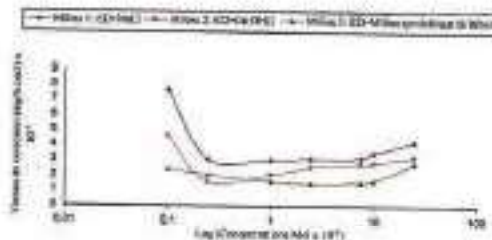


Figure 8 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations du monohydrogénophosphate de Potassium

Le deuxième inhibiteur étudié est monohydrogénophosphate de potassium, l'inhibition

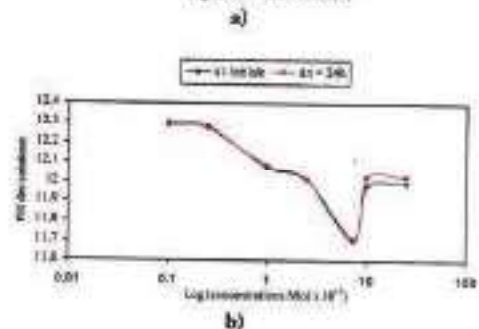
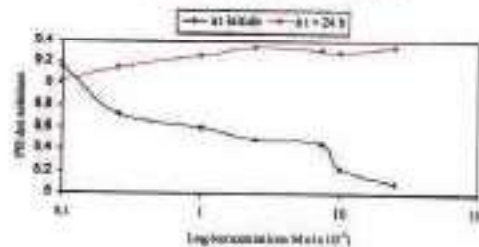
de la corrosion a été suivie dans les trois milieux définis. On constate que la vitesse de corrosion diminue en fonction de la concentration de l'inhibiteur : pour le milieu 1, l'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 65,4 pour une concentration de  $2,5 \times 10^{-3}$ ; pour le milieu 2, cette valeur est de l'ordre de 65,99 pour la même concentration en inhibiteur; tandis que pour le milieu 3, l'efficacité inhibitrice est de 51,51 à une concentration de  $2,5 \times 10^{-3}$ . D'après la thèse de Bensoltane [5], les monohydrogénophosphates de Sodium  $Na_2HPO_4$  présentent de véritables propriétés inhibitrices, l'ion  $Na^+$  procure des propriétés d'inhibition plus que l'ion  $K^+$ , ce qui a été confirmé dans l'étude menée par Duprat [12], à travers laquelle, il a déduit que l'ion  $PO_4^{3-}$  jouait un rôle très important dans le processus global de l'inhibition. L'action inhibitrice des phosphates est admise dans le cas de la lutte contre la corrosion du fer ou des aciers en milieux neutres aérés Ref. [10].

##### pH

L'évolution du pH des solutions traitées en fonction des concentrations du monohydrogénophosphate de Potassium est illustrée pour chaque milieu dans le tableau suivant :

Concentration (Mol/L)	Milieu 1		Milieu 2		Milieu 3	
	pH à t	pH à 24h	pH à t	pH à 24h	pH à t	pH à 24h
$2,5 \times 10^{-2}$	9,09	9,30	11,08	12,02	11,88	12
$5 \times 10^{-2}$	8,21	9,32	11,08	12,02	11,88	12,88
$7,5 \times 10^{-2}$	8,43	9,3	11,31	12,7	11,78	12,71
$1 \times 10^{-1}$	8,65	9,31	11,31	12,04	11,78	12,84
$1,25 \times 10^{-1}$	8,8	9,25	11,07	12,08	12,07	12,12
$1,5 \times 10^{-1}$	8,71	9,15	11,38	12,07	12,21	12,11
$1,75 \times 10^{-1}$	9,18	9,03	11,2	12,18	12,08	12,20

Tableau 5 : Evolution du pH (Inhibiteur -2-)



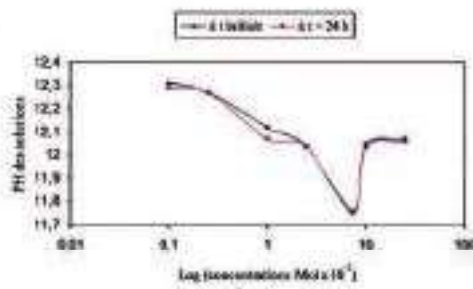


Figure 9 : Evolution du pH en fonction des concentrations du monohydrogénophosphate de Potassium dans : a) Milieu 1 b) Milieu 2 c) Milieu 3

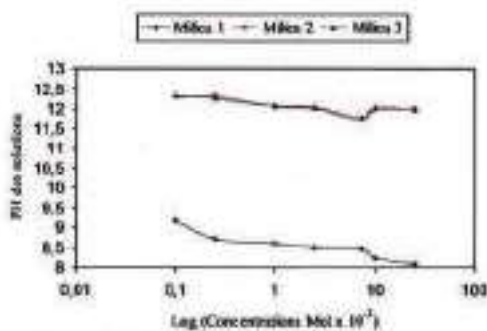


Figure 10 : Evolution du pH en fonction des concentrations du monohydrogénophosphate de Potassium dans les trois milieux.

Pour le deuxième inhibiteur testé, le monohydrogénophosphate de Potassium, les plages de pH observés sont comprises dans l'intervalle de : [8,09 et 9,33] pour le milieu 1; [11,7 et 12,27] pour le milieu 2 et [11,75 à 12,29] pour le milieu 3.

On remarque que l'addition progressive de l'inhibiteur à partir d'une concentration de  $10^{-3}$  jusqu'à  $2,5 \times 10^{-2}$ , diminue le pH de la solution dans le milieu 1, pour le milieu 2 le pH décroît en fonction de la concentration du monohydrogénophosphate de Potassium jusqu'à une concentration de  $7,5 \times 10^{-3}$ , à partir de ce point le pH commence à augmenter jusqu'à une valeur de 12,05 qui correspond à une concentration de  $10^{-2}$  Mol/l; on remarque ainsi, une légère stabilité du pH. Pour le premier milieu, un changement considérable du pH est signalé, à partir d'une concentration de  $2,5 \times 10^{-4}$ .

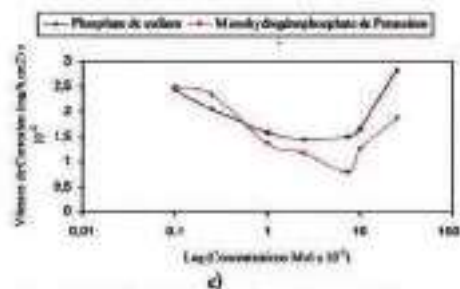
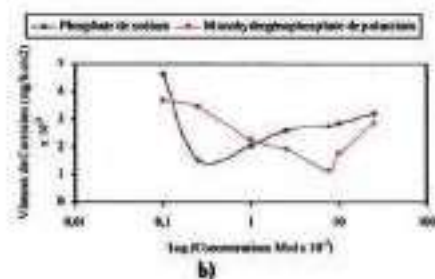
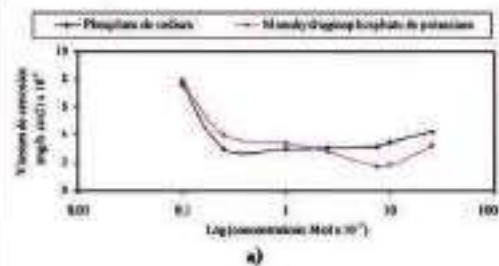


Figure 11 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations des deux inhibiteurs dans : a) Milieu 1 b) Milieu 2 c) Milieu 3.

D'après l'analyse des trois courbes montrées ci-dessus, on remarque que l'inhibition de la corrosion du phosphate de Sodium est autant meilleure que celle du monohydrogénophosphate de Potassium. Dans le milieu 1, l'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 80,17% à une concentration de  $7,5 \times 10^{-3}$  pour le premier inhibiteur; tandis que pour le deuxième inhibiteur, elle est de 65,40% à une concentration de  $2,5 \times 10^{-4}$ . Dans le milieu 2, l'efficacité inhibitrice du phosphate de Sodium est de 75,22%, à une concentration de  $7,5 \times 10^{-4}$ , et pour le monohydrogénophosphate de Potassium, elle est de 65,99% à une concentration de  $2,5 \times 10^{-4}$ . Dans le milieu 3, la valeur de cette efficacité est de 73,73% pour le phosphate de Sodium dans la même concentration déjà signalée, et atteint une valeur de 51,51% pour le monohydrogénophosphate de Potassium.



**5. Tests Complémentaires**

D'autres produits inhibiteurs ont été testés dans cette étude afin d'évaluer leur efficacité inhibitrice et effectuer ainsi une comparaison avec les deux inhibiteurs étudiés. Nous avons sélectionné les produits suivants :

- Benzoate de Sodium  $C_7H_5NaO_2$
- Thiocyanate de potassium  $KSCN$
- Tétraborate de Sodium  $Na_2B_4O_7$
- Thiourée  $CH_4N_2S$

L'évolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations a été relevée pour deux points seulement pour chaque inhibiteur et illustrée ci-dessous.

C (Mol/l)	$7,5 \times 10^{-4}$			$2,5 \times 10^{-3}$		
	Milieu 1	Milieu 2	Milieu 3	Milieu 1	Milieu 2	Milieu 3
Benzoate de sodium	$5,79 \times 10^{-3}$	$2,82 \times 10^{-3}$	$2,79 \times 10^{-3}$	$5,15 \times 10^{-3}$	$2,61 \times 10^{-3}$	$2,67 \times 10^{-3}$
Thiocyanate de potassium	$4,78 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-3}$	$2,56 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$2,24 \times 10^{-3}$	$2,44 \times 10^{-3}$
Tétraborate de Sodium	$6,58 \times 10^{-3}$	$2,58 \times 10^{-3}$	$2,08 \times 10^{-3}$	$5,94 \times 10^{-3}$	$2,28 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-3}$
Thiourée	$7,58 \times 10^{-3}$	$3,85 \times 10^{-3}$	$1,92 \times 10^{-3}$	$7,45 \times 10^{-3}$	$3,44 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$

Tableau 6 : L'évolution des vitesses de corrosion dans les trois milieux

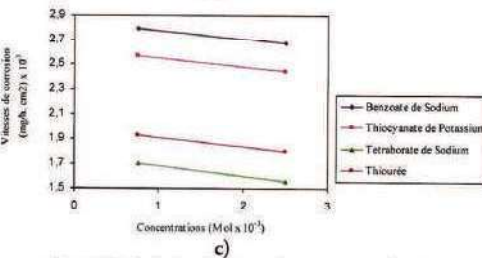
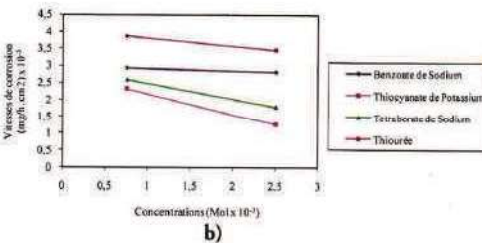
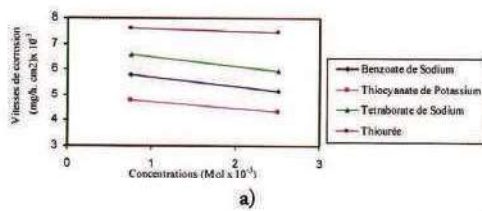


Figure 12 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations des quatre produits testés dans : a) Milieu 1 b) Milieu 2 c) Milieu 3.

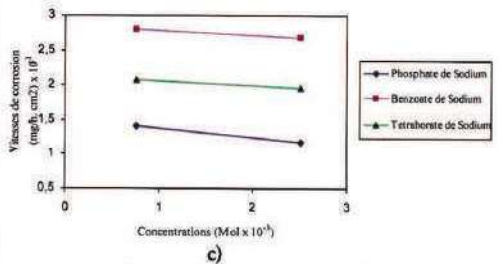
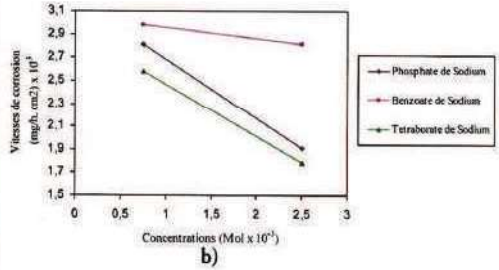
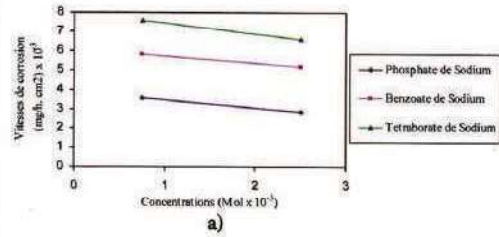


Figure 13 : Evolution des vitesses de corrosion des inhibiteurs dérivés du Sodium en fonction des concentrations dans : a) Milieu 1 b) Milieu 2 c) Milieu 3.

D'après les tests d'inhibition de corrosion par la méthode de perte de masse effectués sur les quatre produits (benzoate de Sodium, thiocyanate de Potassium, tétraborate de Sodium et thiourée), on remarque visuellement une couche de produits de corrosion sur la surface du métal même en ajoutant des concentrations en inhibiteur élevées ( $2,5 \times 10^{-3}$ ), aussi, la couleur de la solution du milieu est jaunâtre (ce qui justifie la dégradation sévère de l'acier par la solution agressive). C'est dû essentiellement à l'attaque du métal par les ions chlorure, dont il faut évaluer un rapport entre les ions inhibiteurs et  $Cl^-$  Ref. [10], de cette façon, la concentration optimale nécessaire pour l'inhibition de la corrosion de l'acier sera estimée.

L'analyse du processus d'inhibition à travers les résultats tirés de la figure 14, nous amène à conclure que le phosphate de Sodium, dans les deux milieux 1 et 3, a montré une efficacité remarquable par rapport au benzoate de Sodium et le tétraborate de Sodium, tandis qu'à une concentration de  $2,5 \times 10^{-3}$ , le tétraborate de sodium a donné une inhibition plus

élevée que les deux autres produits. Pour la troisième, l'effet d'inhibition n'a pas été détecté après les 24h d'immersion.

Ces tests doivent être complétés par des essais électrochimiques afin d'évaluer la cinétique de la corrosion pour les différents produits testés. L'avantage de cette méthode est de déterminer rapidement l'efficacité du produit en question et sa fiabilité pour l'étude approfondie de la corrosion dans les milieux d'études désirés.

## 6. Conclusion

D'après les essais gravimétriques se basant sur les mesures de perte de masse effectués sur plusieurs produits inhibiteurs : dérivés de phosphate (phosphate de Sodium et monohydrogénophosphate de Potassium), les conclusions suivantes ont été retenues :

- Le phosphate de Sodium a démontré une efficacité inhibitrice élevée par rapport au monohydrogénophosphate de Potassium, qui atteint les 80% dans le milieu 1 et proche des 75% dans les milieux 2 et 3. La vitesse de corrosion diminue en fonction des concentrations en inhibiteur jusqu'à atteindre une valeur optimale (concentration optimale), à partir de ce point les vitesses de corrosion commencent à augmenter spontanément. Les résultats obtenus avec le monohydrogénophosphate de Potassium sont en accord avec la littérature Ref. [5]. Afin d'enrichir notre étude, nous avons testé des produits à base de sodium Na<sup>+</sup> (bromate de Sodium, tétraborate de Sodium), et l'ion de potassium K<sup>+</sup> (thiocyanate de potassium), afin de mettre en évidence les différences d'efficacité inhibitrice en présence du Sodium et Potassium Ref. [10].
- L'effet inhibiteur de l'ion PO<sub>4</sub><sup>-</sup> a été révélé pour les deux premiers produits testés. Dans le milieu 1, l'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 80,17% à une concentration de  $7,5 \times 10^{-3}$  en addition du phosphate de Sodium; avec le monohydrogénophosphate de Potassium, elle est de 65,40% à une concentration de  $2,5 \times 10^{-4}$ . Dans le milieu 2, cette valeur est de 75,22% à une concentration de  $7,5 \times 10^{-3}$  pour le phosphate de sodium, et de 65,99% à une concentration de  $2,5 \times 10^{-4}$  pour le monohydrogénophosphate de Potassium. Dans le milieu 3, la valeur de cette efficacité est de 73,73% pour le phosphate de sodium dans la même concentration  $7,5 \times 10^{-3}$ , et atteint une valeur de 51,51% pour le monohydrogénophosphate de Potassium à  $2,5 \times 10^{-3}$ .
- Le pH des solutions traitées a été pris directement à t initial et à t 24h après l'étalonnage de l'appareil, les plages du pH dans le milieu 1 s'insèrent dans l'intervalle de 8,45 et 11,17; dans le milieu 2,

le pH varie entre 11,76 jusqu'à 12,29; pour le milieu 3, le pH des solutions synthétiques est inclus dans l'intervalle de 11,80 et 12,32. L'effet inhibiteur est partiellement dû à l'alcalinité du milieu corrosif (pH entre 11 et 12,1). Les ions phosphates interviennent directement pour inhiber les réactions anodiques de corrosion et favoriser la formation de couches protectrices grâce à des composés mixtes insolubles avec les ions de fer.

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

## 7. Bibliographie

- [1] Abd El Aala E., Abd El Wanees S., Diab A. and Abd El Haleem S.M., Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel III. Measurement of pitting corrosion currents of steel in Ca(OH)<sub>2</sub> solutions under natural corrosion conditions, *Corrosion Science*, Ed. Elsevier, Vol. 51, 2009.
- [2] Apostolopoulos C. A. and Michalopoulos D., Effect of corrosion on mass loss and high and low cycle fatigue of reinforcing steel, *Journal of materials engineering and performance*, Ed. ASM International, Vol. 15, 2006.
- [3] Batis A., Roumoulas A. and Rakanra E., Effects of migrating inhibitors on corrosion of reinforcing steel covered with repair mortar, *Cement & Concrete Composites*, Ed. Elsevier, Vol. 25, 2001.
- [4] Benali O., Larabi L., Traïme M. and Gengembre L., Harek Y., Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1- methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO<sub>4</sub>, *Applied surface science*, Ed. Elsevier, vol. 253, 2007.
- [5] Bensoltane S., Etude électrochimique d'acier de gazoduc API-5L X60 dans le milieu environnant et leur protection par polyphosphate, Thèse de Magister, Université d'Oran, Algérie, 2005.
- [6] Blanco G., Bautista A. and Takenouri H., EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions, *Cement & Concrete Composites*, Ed. Elsevier, Vol. 28, 2006.
- [7] Boummersbach P., Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Thèse de Doctorat, Toulouse, 2005.
- [8] Brousseau R., Protection cathodique contre la corrosion des armatures d'acier, Paris, 1992.

- [9] Codina M., Les bétons bas pH. Formulation, caractérisation et étude à long terme. Paris, Thèse de Doctorat, 2007.
- [10] Dhouibi L., Triki E., Salta M., Rodrigues P. and Raharinaivo A., Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite, *Materials' and Structures*, Ed. Springer, Vol. 36, 2003.
- [11] Dillard J., Glanville J., Osiroff T. and Weyress R., Surface characterization of reinforcing steel with inhibitors in pore solutions, 1991.
- [12] Duprat M., Bonnel A. et Dabosi F., Les monofluorophosphates de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone en solution de NaCl à 3%, *journal of applied electrochemistry*, Ed. Springer, Vol. 13, 1983.
- [13] Gedvilio I A. and Zhmakina A S., Comparative Tests of Corrosion Reinforcement Inhibitors in Reinforced-Concrete Specimens Based on Electrochemical Measurements, *Protection of metals*, Ed. Springer, Vol. 43, 2006.
- [14] Ghods P., Isgor O B., Mcrae B. and Millar T., The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement, cement and concrete composites, Ed. Elsevier, Vol. 31, 2009.
- [15] Huet B., 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.
- [16] Joceline J., Taché G., Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion, AFGC, Paris, 2003.
- [17] Laferrière, Francine Smith, Capteur chimique à fibres optiques pour la mesure des ions chlore dans le béton à un stade précoce, Thèse de Doctorat, Paris, 2005.
- [18] Larabi L. and Harek y., Effect of iodide ions on corrosion inhibition of mild steel in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by Poly(4-vinylpyridine) P4VP, *Electrochimica Acta*, Ed. Elsevier, Vol. 22, 2004.
- [19] Lebrini M., Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2005.
- [20] Mammoliti LT., Brown L C., Hausson C M. and Hope B B., The influence of surface finish of reinforcing steel and PH of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions, *Cement and concrete research*, Ed. Pergamon, Vol. 26, 1996.
- [21] Muralidharan S., Sarasweth V., Thangaval K. and Srinivasan S., Competitive role of inhibitive and aggressive ions in the corrosion of steel in concrete, *journal of applied electrochemistry*, Ed. Springer, Vol. 30, 2000.
- [22] Ollivier J P., Vichot A., La durabilité des bétons, Association technique de l'industrie des liants hydrauliques, Paris, 2008.
- [23] Ormellese b., Berra M., Bolzonib F. and Pastore T., Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures, *Cement and concrete research*, Ed. Elsevier, Vol. 36, 2006.
- [24] Page CL, Vennesland O., Pore solution compositions and chloride binding capacity of silica fume cement paste, *Material & Structures*, Ed. Springer, Vol. 16, 1983.
- [25] Paradis F., Lapointe V., Fellah S., Jolin M. et Marchand J., Avancement des travaux sur l'étude de la corrosion des armatures à l'université Laval, Paris, 2006.
- [26] Pernice P., Aronne A., Muscetta S., Behaviour of stainless steel in Ca(OH)<sub>2</sub> saturated solution containing chlorides, Thèse de Doctorat, Université Naples, 1994.
- [27] Saremi M. and Mahallati E., A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution, *Cement and concrete research*, Ed. Pergamon, Vol. 32, 2002.
- [28] Vézina D., Performance des inhibiteurs de corrosion, Direction des laboratoires et chaussées, Laboratoire LERM, Paris, 1997.