

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE 20 AOUT 1955 DE SKIKDA



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE DE MASTER 2

Filière- chimie - spécialité : ELECTROCHIMIE-CORROSION

Intitulé

**Etude de la performance d'un inhibiteur à base de phosphate sur la
corrosion des structures en béton armé**

Présenté par :

- **LEKOUI Amina**
- **SACI HADEF Seloua**

SOUTENANCES: 02/07/2022

Devant le jury d'examen suivant :

President	MCB	S. Brioua	U. 20Août 1955 -Skikda-
Examineur	MAA	A. Chaouch	U. 20Août 1955 -Skikda-
Encadreurs	MAA	H. Boughazi	U. 20Août 1955 -Skikda-



Remerciements

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre **DIEU**, notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à remercier vivement monsieur **BOULMKRE KAMEL** professeur au département de chimie et responsable du parcours de master professionnel électrochimie corrosion-université du 20 Aout 1955 de Skikda pour ses efforts durant notre formation.*

*Nous adressons nos remerciements à notre encadreur **BOUGHAZI HIND** pour laide l'orientation et pour ses précieux conseils et ses encouragements lors de la réalisation de notre mémoire .*

*Nous remercions l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail commençant par Dr **BRIOUA SMAIL** à l'université de 20 Aout 1955 de Skikda pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury*

*Ainsi que le **M- A. CHAOUCH** de l'université de 20 Aout 1955 de Skikda qui a accepté d'examiner ce travail .*

*Nous tenons à remercier les responsables de laboratoire d'électrochimie et corrosion
(**SAMIRA .NOURA . KHAOULA ET ASSIA**)*

Nos derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres

Vont à tous ceux qui ont participé de près ou de loin

Pour l'aboutissement de ce travail

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ceux que j'ai plus cher au monde ; mon père « ALI »

Et ma mère « RATIBA » mon cher mari « HOCINE »

En gratitude de leur soutien, leur amour et leur présence continus

Tout au long de mes études et de ma vie.

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A tous les membres de ma famille LEKOUÏ ET BOUGAMOUZA

A mes amis pour tous les moments de joies

Et de peines qu'on a passées ensemble.

A mon encadreur

BOUGHAZI HIND

A tous mes amis.

Je cite : SALWA . RANIYA ET MOUNA

Et tous les autres.

AMINA



Dédicace

Je dédie ce travail :

Avant de vous présenter ce modeste travail, je tiens à remercier tous les gens qui m'ont aidé le long de mon parcours académique. Mais tout d'abord, et sans oublier les gens qui nous ont quitté, je dédie ce travail à l'âme de ma mère; que dieu va l'accueillir en son vaste paradis; et Aujourd'hui si je suis là c'est à cause de l'amour que tu m'as donné un jour. Si on sème l'amour on finit toujours par récolter de la joie Je t'aime maman

*Je dédie ce travail mon père « **abdou** »*

*En gratitude de leur soutien, leur amour et leur présence continus
Tout au long de mes études et de ma vie.*

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A tous les membres de ma famille SACIHADEF

A mes amis pour tous les moments de joies

Et de peines qu'on a passées ensemble.

A mon encadreur

BOUGHAZI HIND

A tous mes amis.

*Je cite : **AMINA***

Et tous les autres.

SALWA



Liste des figures

Chapitre I : Le béton armé

Fig I.1:	Structure en béton armé.	4
Fig I.2:	procédés de fabrication du ciment et du béton.	12

Chapitre II : la corrosion des aciers au carbone dans le béton.

Fig II.1:	Diagramme de Pourbaix pour un acier dans l'eau à 25°C.	18
Fig II.2 :	Mécanismes d'initiation de la corrosion des aciers dans le béton.	20
Fig II.3:	Illustration schématique de la corrosion des armatures dans le béton comme un processus électrochimique.	21
Fig II.4 :	Volume relatif des produits d'oxydation du fer.	22
Fig II.5 :	Les aciers corrodés (en bas), comparé à un acier sain(en haut).	22
Fig II.6 :	Diagramme de POURBAIX simplifié du fer. (Conditions théoriques d'immunité et de passivation du fer à 25°C (pour $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}$ mol/L).	24
Fig II.7 :	Schéma de corrosion par piqûre de l'acier en présence des ions chlorure.	27
Fig II.8 :	Représentation simplifiée du processus de corrosion dans les armatures par carbonatation.	28
Fig II.9:	Vue d'une fracture fraîche de béton après aspersion d'une solution de phénolphthaléine.	29
Fig II.10:	Vitesse de diffusion du gaz carbonique et vitesse de carbonatation en fonction de l'humidité relative.	30
Fig II.11:	Evolution (a) du courant de corrosion (b) du potentiel de corrosion (c) de la concentration molaire d'oxygène sur la surface acier au contact d'un béton carbonaté ($E/C=0.487$) en fonction de l'humidité relative.	33
Fig II.12 :	Corrosion généralisée des armatures (par carbonatation) sur une poutre en béton armé.	34
Fig II.13 :	Corrosion localisée par piqûres des armatures (par les chlorures) sur une poutre en béton armé.	35
Fig II.14 :	Représentation schématique de fissures de corrosion sous contrainte	36

	observées au microscope.	
Fig II.15 :	Représentation simplifiée de l'évolution de la corrosion des armatures dans le béton en fonction du temps.	37
Fig II.16 :	Les phases de dégradation par corrosion des aciers dans le béton.	38
Fig II.17:	Effets de la corrosion sur le comportement mécanique de structures corrodées.	39
Fig II.18:	Schéma simplifié du processus corrosion-fissuration.	40
Fig II.19 :	Variation de l'allongement à la rupture de barres d'aciers ($\varnothing = 6\text{mm}$) en fonction des charges pour différents degré de corrosion.	41
Fig II.20 :	Effet de la corrosion sur : (a) la masse (b) le diamètre des armatures d'acier subissent à une attaque accélérée, par un brouillard salin artificiel.	42
Fig II.21 :	Image MEB ($\times 35$) des armatures d'acier: (a)acier non corrodé et aciers exposés à un brouillard salin artificielaprès élimination des produits de corrosion pendant (b) 10 jours, (c) 20 jours et (d) 30 jours.	42

Chapitre III : Matériaux, conditions et techniques expérimentales.

Fig III.1 :	Schéma de montage permettant l'enregistrement du potentiel de corrosion d'un alliage.	44
Fig III.2 :	Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion.	45
Fig III.3 :	Courbe intensité-potentiel représentant un métal en situation de corrosion.	46
Fig III.4 :	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	48
Fig III.5:	Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation.	49
Fig III.6:	Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	50
Fig III.7:	Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.	50
Fig III.8:	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	52
Fig III.9:	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.	53

Fig III.10:	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.	54
Fig III. 11:	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.	54
Fig III. 12:	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.	55
Fig III.13:	Electrode de travail (acier inoxydable AISI 304L et acier au carbone).	58
Fig III.14 :	Schéma du montage pour les essais électrochimiques.	60
Fig III.15 :	Montage électrochimique.	61

Chapitre IV : L'acier Fe E500 dans les solutions interstitielles du béton simulées

FigIV.1 :	organigramme de la procédure expérimentale mesures électrochimique	62
FigIV.2 :	diagrammes OCP pour l'acier immergé dans les trois milieux sans inhibiteurs	63
FigIV.3 :	effet des ions chlorures sur les courbes de polarisation des échantillons en acier Fe E500	65
FigIV.4 :	effet des ions chlorures sur les courbes d'impédance des échantillons en acier Fe E500	66
FigIV.5 :	circuit électrique équivalent	66
FigIV.6:	courbes de stabilisation OCP en fonction des différentes concentrations du Na_2HPO_4 milieu SIS+3%NaCl	67
FigIV.7 :	courbes de polarisation linéaire pour les différentes concentrations du Na_2HPO_4 dans le milieu SIS+3%NaCl	68
FigIV.8 :	courbes d'impédance pour les différentes concentrations du Na_2HPO_4 dans milieu SIS+3%NaCl .	69
Fig IV.9 :	examen microscopique de l'acier immergé dans une solution à différentes	

concentration en Na_2HPO_4 pendant 1 jour dans SIS+3%NaCl .

71

Liste des tableaux

Chapitre I : Le béton armé

Tableau I.1 :	Les granulats les plus utilisés pour la confection des bétons.	7
---------------	--	---

Chapitre II : la corrosion des aciers au carbone dans le béton

TableauII.1 :	Domaines de résistivité et risques de corrosion associés, pour une température de 20°C.	30
---------------	---	----

Chapitre III : Matériaux, conditions et techniques expérimentale

Tableau III.1 :	Composition chimique de l'acier d'armature Fe E500 utilisé	57
TableauIII.2 :	Caractéristiques mécaniques de l'acier d'armature Fe E500 utilisé	57
Tableau III.3 :	Composition pondérable des milieux d'étude.	59

Chapitre IV : L'acier Fe E500 dans les solutions interstitielles du béton simulées

Tableau IV.1 :	paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de L'acier immergé dans les milieux sans présence d'inhibiteurs	65
Tableau IV.2 :	paramètres électrochimique relatifs aux mesures de polarisation linéaire de L'acier exposé au milieu SIS+3%NaCl en présence d'inhibiteur	68
Tableau IV.3 :	paramètre et efficacité inhibiteur de la corrosion de Na ₂ HPO ₄ dans milieu SIS+3%NaCl.	70

Symboles et abréviations

K	Potassium
Na	Sodium
C	Carbone
P	Phosphore
Cl	Chlorure
H	Hydrogène
μ	Micro
Ω	Ohm
Cm	Centimètre
CO ₂	Dioxyde de carbone
H ₂ O	Molécule d'eau
pH	Potentiel d'hydrogène
h_r	Humidité relative
OH ⁻	Ion hydroxyde
Cl ⁻	Ion chlorure
e ⁻	Electron
Fe	Fer
Fe ⁺²	Ion ferreux
NaOH	Hydroxyde de sodium
KOH	Hydroxyde de potassium
FeCl ₂	Chlorure de fer
NaCl	Chlorure de sodium
Fe ₃ O ₄	Magnétite
γ -FeOOH	Lépidocrocite
α -FeOOH	Goethite
E ⁰	Potentiel standard
n	Nombre d'électrons
F	Nombre de Faraday
T	Température
E	Potentiel
i_{corr}	Densité de courant de corrosion
Ag /AgCl	Electrode de référence Argent /chlorure d'argent

E_{corr}	Potentiel de corrosion
V	Volt
A	Ampère
mV	Millivolt
min	Minute
V_{corr}	Vitesse de corrosion
t	Temps
T	Température
E/C	Rapport eau/ciment
M	Métal
OX	Oxydant
Réd	Réducteur
R_p	Résistance de polarisation
Z	Impédance
Z_i	Partie imaginaire de l'impédance électrochimique
Z_r	Partie réelle de l'impédance électrochimique
R_e	Résistance d'électrolyte
R_t	Résistance de transfert de charge
C_d	Capacité de la double couche
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
SIS	Solution interstitielle sain
E_{rup}	Potentiel de rupture
i_{crit}	Densité de courant critique

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Symboles et abréviations

Introduction générale 1

Première partie :Revue bibliographique

Chapitre I : Le béton armé

I.1. Introduction.	3
I.2. Le béton armé.	3
I.2.1. Le béton.	3
I.2.1.1. Le ciment.	4
I.2.1.2. Les granulats.	8
I.2.1.3. Les adjuvants.	8
I.2.1.4. L'eau.	8
I.2.1.5. La solution interstitielle d'un matériau cimentaire.	10
I.2.2. L'acier.	12
I.2.2.1. Les aciers au carbone	12

Chapitre II : Corrosion des aciers au carbone dans le béton armé.

II.1. Présentation générale.	14
II.2. Processus de corrosion des aciers dans le béton.	16
II.3. Passivation et dépassivation des aciers dans le béton.	18
II.3.1. Passivation.	18
II.3.2. Dépassivation.	21
II.3.2.1. Dépassivation induite par les ions chlorures.	21
II.3.2.2. Dépassivation induite par la carbonatation.	23
II.4. Facteurs influents sur la corrosion des armatures du béton.	26
II.4.1. Influence de l'enrobage.	27
II.4.2. Influence de la composition du béton.	27

II.4.3. La disponibilité de l'oxygène et de l'humidité au niveau de l'armature.	28
II.4.4. Influence de la résistivité du béton.	29
II.5. Formes de corrosion de l'acier dans le béton armé.	30
II.5.1. La corrosion généralisée (uniforme).	30
II.5.2. La corrosion localisée par piqûres.	31
II.5.3. Corrosion sous contrainte.	31
II.6. Amorçage et propagation de la corrosion.	32
II.6.1. Corrosion généralisée.	33
II.6.2. Corrosion localisée par piqûres.	33
II.7. Les effets de corrosion sur le comportement mécanique du béton.	34
II.7.1. Dégradation du béton.	36
II.7.2. Diminution de l'allongement à la rupture des sections d'aciers.	37
II.7.3. Détérioration de l'adhérence entre l'acier et le béton.	37
II.8. Les inhibiteurs de corrosion	39
II.8.1. Définition	39
II.8.2. Classe des inhibiteurs de corrosion	39
II.8.3. Méthode d'application des inhibiteurs dans le béton	43

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre III : Matériaux, conditions et techniques expérimentales

III.1. Introduction.	44
III.2. Méthodes expérimentales.	44
III.2.1. Techniques électrochimiques.	44
III.2.1.1. Techniques stationnaires.	44
III.2.1.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (Chronopotentiométrie).	44
III.2.1.1.2. Tracé des courbes de polarisation.	47
III.2.1.2. Technique transitoire (La spectroscopie d'impédance électrochimique).	50
III.2.1.2.1. Principe	50
III.2.1.2.2. Interprétation des diagrammes de Nyquist	52
III.3. Conditions expérimentales.	56
III.3.1. Matériaux utilisés.	56

III.3.1.1. Composition chimique.	56
III.3.1.2. Préparation des électrodes de travail.	57
III.3.2. Milieu d'étude.	58
III.3.3. Montage expérimental.	59
III.3.4. Conditions d'essai.	61
Chapitre IV : L'acier Fe E500 dans les solutions interstitielles du béton simulées	
IV.1.Introduction	62
IV.2.Procédure Expérimentale	62
IV.3.Effet Des Ions Chlorures Sur Le Comportement De L'acier Fe E500 En Absence D'inhibiteur	63
IV.3.1.Evolution Du Potentiel D'abandon	63
IV.3.2.Courbe De Polarisation	64
IV.3.3.Tracé De Diagramme D'impédance Electrochimique	66
IV.4.Comportement De L'acier Fe E500 Dans La Solution Interstitielle Simulée Sis Polluée Par Les Ions Chlorures En Présence D'inhibiteur	67
IV.4.1.Courbes Potentiel-Temps	67
IV.4.2.Courbe De Polarisation $\text{Log} i = f(E)$	68
IV.4.3.Trace De Diagramme D'impédance Electrochimique	69
IV.5.La Surface De L'acier Suivant Les Déférant Durée D'immersion Dans Le Milieu Sis+3%Nacl	70
Conclusion générale	72
Références bibliographiques	73

Introduction générale

Introduction générale

Toute construction connaît, sans exception, une durée de vie limitée. Les structures classiques du génie civil en béton armé sont conçues pour durer quelques dizaines ou une centaine d'années. Au fil du temps, elles se détériorent en raison des charges qui leur sont appliquées, des conditions d'environnement, de leur utilisation. En fin de compte, tout ouvrage est destiné à être démoli, remplacé, rénové ou réparé. Le béton et le béton armé n'échappent pas à cette règle.

Les effets de la détérioration touchent plusieurs aspects, tels que la sécurité, le confort et la qualité esthétique. L'expérience montre que la principale cause de détérioration des constructions est *la corrosion des armatures*. Toutefois, dans certains cas, le matériau béton lui-même peut s'altérer. En fait, n'importe quelle structure en béton se retrouve confrontée durant sa vie à des agressions chimiques, physico-chimiques, mécaniques ou thermiques et, le plus souvent, à ces actions conjuguées. Ces agressions se traduisent, dans la plupart des cas, par une diminution des propriétés mécaniques des matériaux utilisés et, par conséquent, par une diminution notable de la durée de vie de la structure à laquelle ils sont incorporés.

Le béton armé, longtemps considéré comme un matériau idéal dans lequel les armatures étaient à l'abri de la corrosion, génère aujourd'hui des coûts de réparation énormes précisément à cause de la corrosion des aciers provoquée par la pénétration de chlorures ou la carbonatation du béton : la rouille qui se forme occupe un espace bien supérieur à celui de l'acier original et provoque l'éclatement du béton et à terme la destruction des ouvrages. Les dommages dus à la corrosion commencent par des expansions au niveau des aciers qui conduisent à la formation de fissures dans le béton et provoquent éventuellement le décollement de l'enrobage. En plus de la disparition du béton d'enrobage, des dommages structuraux peuvent survenir en raison de la perte d'adhérence des barres et de la diminution de leur diamètre effectif (perte de capacité en traction).

Les réparations conventionnelles ne sont réellement efficaces que si tout le béton qui n'est plus protecteur contre la corrosion est également enlevé et remplacé, opération qui peut provoquer des problèmes de cohésion entre armatures, béton ancien et mortier de réparation et qui allonge la durée des travaux et des nuisances associées.

Durant ces deux dernières décennies, une nouvelle méthode de lutte contre la corrosion des armatures dans le béton qui s'avère efficace, économique et pratique a été développée ; elle consiste à incorporer des inhibiteurs de corrosion dans le béton frais, qui a pour conséquence de retarder le temps d'amorçage de corrosion. Parmi les inhibiteurs de corrosion qui ont prouvé une efficacité remarquable sans pour autant altérer les propriétés du béton, on distingue, les nitrites de calcium qui étaient jadis, utilisés dans le béton par les japonais vers les années 60. Par ailleurs, leur inconvénient majeur réside dans leur effet de toxicité sur l'environnement ce qui a incité les chercheurs à trouver d'autres générations d'inhibiteurs de corrosion qui ne présentent pas d'effets toxiques.

L'objectif de ce travail est de développer une méthode pratique, économique et efficace en s'inspirant des études antérieures sur les inhibiteurs de corrosion, particulièrement, les inhibiteurs à base de phosphate. Nous avons sélectionné un inhibiteur à base de phosphate qui n'a pas présenté d'effets toxiques à moyen ou à long terme et qui est le Monohydrogénophosphate de Sodium (Na_2HPO_4). Nous avons testé l'habileté de ce produit à inhiber la corrosion des aciers dans des milieux synthétiques du béton simulant la solution interstitielle des différents états du béton : sain exempt ou pollué par les ions chlorures.

Le présent rapport se divise en deux grandes parties.

La première partie présente une étude bibliographique, elle comporte deux chapitres :

- Le premier donne un aperçu sur le béton armé.
- Le second correspond à une étude bibliographique axée sur la corrosion des aciers traditionnels dans le béton et lutte contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs.

La deuxième partie est consacrée au travail expérimental qui englobe tous nos résultats ainsi que leurs interprétations. Elle contient quatre chapitres :

- Le troisième chapitre détaille les matériels et méthodes ; il décrit les conditions expérimentales utilisées.
- Le quatrième chapitre expose et analyse les différents résultats et leurs discussions.

Une conclusion générale clôture ce mémoire.

Etude bibliographique

Chapitre I

Le Béton armé

I.1. Introduction

Connu depuis l'antiquité romaine, le béton est aujourd'hui le matériau de construction le plus utilisé dans le monde. D'abord employé en complément ou en substitution de la pierre, le matériau a connu un réel essor dans son association avec l'acier dans le béton armé. La complémentarité, à la fois mécanique et chimique, entre ces deux matériaux, a permis de construire de façon économique et fiable les ouvrages nécessaires à toutes les activités humaines.

I.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. Cet assemblage est rendu possible grâce à la dilatation comparable des deux matériaux [1].



Fig.I.1 :Structure en béton armé[2].

I.2.1. Le béton

Le béton est issu d'un mélange ciment, eau, granulats, et souvent adjuvantsréalisé suivant des proportions bien déterminées en fonction des caractéristiques que l'on veut obtenir. L'ensemble doit être homogène et la pâte, résultante des réactions entre le ciment et l'eau, est l'élément actif du béton.

I.2.1.1. Le ciment

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau. Le ciment est obtenu à partir d'un ou plusieurs constituant(s).

Les ciments anhydres sont en général composés de clinker et de gypse auxquels on peut ajouter éventuellement des additions minérales telles que les fillers, les cendres volantes, les laitiers ou la fumée de silice pour en améliorer les propriétés.

Le clinker, riche en silicates et en aluminates de calcium, est issu de la cuisson à haute température (1450 °C) dans des fours rotatifs d'un mélange de calcaire et d'argile dans des proportions proches de 80 % - 20 %. Du sulfate de calcium, essentiellement sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$), est ajouté au clinker en faible quantité pour réguler la prise[2].

Les quatre principaux constituants du clinker sont les suivants[3] :

- Le silicate tricalcique $3\text{CaO}, \text{SiO}_2 (\text{C}_3\text{S}^*)$ 50 à 70 %
- Le silicate bi calcique $2\text{CaO}, \text{SiO}_2 (\text{C}_2\text{S})$ 15 à 30 %
- L'aluminate tricalcique $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_3\text{A})$ 5 à 10 %
- L'alumino ferrite tétracalcique $4\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{C}_4\text{AF})$ 5 à 15 %

Des additions minérales peuvent être utilisées en complément ou en substitution du ciment, soit incluses dans le ciment lors de sa fabrication (ciment composé), soit ajoutées au moment de la fabrication du béton, lors du malaxage. Les principales sont[2] :

- **Les fillers** (norme NF P 18-501) : matériaux minéraux issus de roches calcaires (norme NF P 18-508) ou siliceuses (norme NF P 18-509), broyés très finement (au moins 85 p. 100 des grains de fillers sont inférieurs à 80 μm). Leur taille très fine leur permet de jouer un rôle de remplissage de la porosité en substitution d'une partie du ciment.

* Une notation cimentière a été établie pour simplifier l'écriture des phases solides. Les équivalences sont les suivantes : $\text{CaO} = \text{C}$, $\text{SiO}_2 = \text{S}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$, $\text{SO}_3 = \text{S}$, $\text{H}_2\text{O} = \text{H}$

- **Lescendres volantes** (normes NF EN 450-1 et 450-2) : poudre dont la taille varie du μm à quelques dizaines de μm , obtenue par filtration des fumées produites par la combustion du charbon dans les centrales thermiques. Selon le type de charbon et de chaudière, on obtient des cendres de nature différente dont certaines, essentiellement silico-alumineuses, ont des propriétés pouzzolaniques (capacité de réagir avec la chaux produite par l'hydratation du ciment, comme la pouzzolane naturelle). L'emploi de cendres volantes, en quantité limitée, permet d'obtenir des bétons résistant bien aux ambiances agressives.

- **Leslaitiers de haut-fourneau** (norme NF P 18-506) : Le processus de fabrication de la fonte utilise des minerais de fer qui contiennent des minéraux voisins de ceux que l'on rencontre lors de la fabrication du ciment. La fusion du minerai dans le haut-fourneau entraîne une séparation par gravité de la fonte liquide, plus lourde, et du résidu, plus léger et qui donc surnage, dénommé laitier en raison de sa couleur claire. En refroidissant très rapidement ce laitier (par une trempe), puis en le broyant, on obtient un minéral qui a, comme le ciment, des propriétés liantes. Le laitier seul a une prise très lente (qui peut toutefois être activée par une base, par exemple la soude). C'est pourquoi on l'emploie en combinaison avec du ciment. On obtient alors des bétons particulièrement résistants aux ambiances agressives. La consommation de laitier est actuellement en augmentation, compte tenu de son effet positif sur le bilan de CO_2 des bétons qui en contiennent.

- **Lesfumées de silice** : (norme NF P 18-502), poudre très fine (grains sphériques submicroniques) composée essentiellement de silice pure et qui est récupérée dans les filtres des fours servant à produire du silicium et ses alliages. Les fumées de silice, compte tenu de leur finesse, jouent un rôle de remplissage du squelette granulaire du béton, qui est donc plus compact, et ont aussi un fort pouvoir pouzzolanique. Associées à des superplastifiants, elles permettent ainsi d'obtenir des bétons de très haute performance.

Les ciments se répartissent en cinq types selon la nature et la proportion des constituants et sont régis par la norme NF EN 197-1 [4]:

- **Les ciments portlands : CEM I**

Ces ciments contiennent au moins 95 % de clinker.

- **Les ciments portlands composés : CEM II**

On distingue deux catégories de CEM II :

- Les CEM II/A qui contiennent plus de 80 % de clinker et moins de 20 % de constituants secondaires ;
- Les CEM II/B dont les valeurs sont respectivement plus de 65 % de clinker et moins de 35 % de constituants secondaires.

- **Les ciments de hauts fourneaux : CEM III**

Ces ciments sont subdivisés en trois catégories selon leur teneur en laitier :

- Les CEM III/A (de 36 à 65% de laitier) ;
- Les CEM III/B (de 66 à 80 % de laitier) ;
- Les CEM III/C (de 81 à 95 % de laitier).

Le reste des constituants est du clinker avec éventuellement un filler dans la limite de 5 % de l'ensemble des constituants.

- **Les ciments pouzzolaniques : CEM IV**

On distingue également deux catégories :

- Les CEM IV/A qui contiennent plus de 65 à 90 % de clinker ;
- Les CEM IV/B dont la valeur est de 45 à 64 % de clinker.

Le reste des constituants sont des ajouts pouzzolaniques avec éventuellement un filler dans la limite de 5 %. Les ajouts pouzzolaniques peuvent être des fumées de silice, des pouzzolanes naturelles et des cendres volantes siliceuses.

- **Les ciments au laitier et aux cendres : CEM V**

Ils sont subdivisés en deux catégories selon leur teneur en laitier de haut fourneau et de pouzzolanes naturelles ou de cendres volantes siliceuses :

- CEM V/A (de 18 à 30 % de laitier) ;
- CEM V/B (de 31 à 50 % de laitier).

I.2.1.2. Les granulats

Les granulats sont obtenus en exploitant des gisements de sables et de graviers d'origine alluvionnaire terrestre ou marine, en concassant des roches massives (calcaires ou éruptives) ou encore par le recyclage de produits tels que les matériaux de démolition. Leur nature, leur forme et leurs caractéristiques varient en fonction des gisements et des techniques de production.

Les granulats sont les principaux composants du béton (70% en poids). Les performances mécaniques des granulats vont donc conditionner la résistance mécanique du béton et leurs caractéristiques géométriques et esthétiques, en particulier, l'aspect des parements des ouvrages. Le choix des caractéristiques des granulats (roulés ou concassés, teintes, dimensions) est déterminé par les contraintes mécaniques, physico-chimiques et esthétiques du projet à réaliser et de mise en œuvre du béton (critère de maniabilité, enrobage)[2].

Les granulats utilisés pour la confection des bétons sont les sables, les gravillons, les cailloux et les graves.

La taille d'un granulat répond à des critères granulométriques précis. Les granulats sont classés en fonction de leur granularité (distribution dimensionnelle des grains) déterminée par analyse granulométrique à l'aide de tamis. Si « d » est la dimension inférieure des granulats et « D » la dimension supérieure, l'intervalle d/D est appelé classe granulaire.

Tableau I.1 : Les granulats les plus utilisés pour la confection des bétons[2].

Familles	Dimensions	Caractéristique
Fillers	0/D	D < 2 mm avec au moins 85 % de passant au tamis de 1,25 mm et 70 % de passant au tamis de 0,063 mm
Sables	0/D	d = 0 et D ≤ 4 mm
Graves	0/D	D ≥ 6,3 mm
Gravillons	d/D	d ≥ 2 mm et D ≤ 63 mm

I.2.1.3. Les adjuvants

Les adjuvants sont des composés organiques ou minéraux, présentés en général sous forme de solution aqueuse mais existent aussi sous forme solide. Ils sont souvent incorporés au béton, à la dose maximale de 5 % par rapport au ciment, afin de modifier ses propriétés à l'état frais ou durci[2].

Il existe plusieurs familles d'adjuvants :

- **les plastifiants et les fluidifiants ou superplastifiants** Ils augmentent la maniabilité du béton, ils modifient le comportement rhéologique des bétons, à l'état frais, avant le début de prise. Ils abaissent le seuil de cisaillement de la pâte et en modifient la viscosité.
- **Les entraîneurs d'air** : Ils servent à améliorer la durabilité des bétons situés dans des zones où les hivers sont froids et donc soumis à des cycles alternant gel et dégel ou aux sels de déverglaçage. Lorsque l'on fabrique le béton, une certaine quantité d'air dit occlus, 1 à 2 %, est emprisonnée. L'emploi de l'entraîneur d'air permet d'augmenter cette quantité de manière à constituer dans le béton durci un réseau de bulles d'air qui servira de vase d'expansion pour les mouvements d'eau qui ont lieu dans le béton en cas de gel.
- **Les hydrofuges de masse** : Ils permettent de diminuer l'absorption capillaire des bétons durcis. Ils sont donc utilisés pour les ouvrages hydrauliques et les mortiers d'étanchéité.
- **Les accélérateurs et les retardateurs de prise et de durcissement** : les accélérateurs de prise servent à diminuer les temps de prise et à accélérer le développement des résistances à court terme du béton. Les retardateurs, à l'inverse, augmentent le temps de prise et retardent le développement des résistances initiales. Ils sont utiles lorsque l'on transporte le béton sur de longues distances ou lorsque l'on bétonne des pièces très massives. Le sucre est un exemple de retardateur de prise. Il est à noter qu'un surdosage peut conduire à une inhibition complète de la réaction d'hydratation du ciment.

I.2.1.4. L'eau

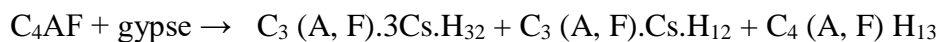
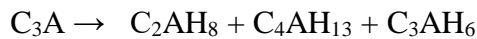
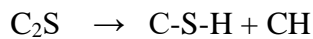
L'eau est avec le ciment l'ingrédient le plus important du béton. Elle remplit à la fois une fonction physique conférant au béton frais les propriétés rhéologiques d'un liquide, et une

fonction chimique contribuant au développement de la réaction d'hydratation du ciment et par la suite à la résistance mécanique du béton.

Les principaux hydrates, formés par réaction entre l'eau et les constituants du ciment, sont les silicates de calcium hydratés (C-S-H), l'hydroxyde de calcium (ou portlandite ; CH), l'ettringite ($C_3A \cdot 3Cs \cdot H_{32}$) et le monosulfoaluminate de calcium hydraté ($C_3A \cdot Cs \cdot H_{12}$).

Les principales réactions d'hydratation des ciments sont résumées dans la liste suivante[5] :

Phases anhydres Phases hydratées



La portlandite, quant à elle, joue un rôle essentiel du matériau. En effet, elle dissout dans l'eau des pores du béton, conférant au béton, avec les hydroxydes alcalins KOH et NaOH, la basicité de sa solution interstitielle, dont le pH va évoluer d'environ 12 à 13 au cours de l'hydratation, c'est cette basicité qui va permettre la passivation des armatures en acier du béton armé.

L'association ciment-eau génère des réactions extrêmement complexes. Les silicates et aluminates qui se développent dans la phase d'hydratation, forment un gel cristallin qui marque le début du phénomène de "prise". Le développement et la multiplication de ces microcristaux au cours de la phase de durcissement, qui peut durer plusieurs mois, expliquent l'augmentation des résistances mécaniques et font du ciment une véritable "roche composite".

Avant d'atteindre son stade final et durant son hydratation, la pâte de ciment passe par trois phases successives[6] :

- **La phase dormante** : la pâte reste en apparence inchangée malgré le démarrage des premières réactions.
- **Le début et la fin de prise** : après une à deux heures, pour la plupart des ciments, une augmentation brusque de la viscosité se produit, accompagnée d'un dégagement

de chaleur, c'est le début de prise. La fin de prise est effective lorsque la pâte cesse d'être déformable et devient un matériau rigide.

- **Le durcissement** : l'hydratation du ciment se poursuit et la résistance mécanique continue à croître durant plusieurs mois. La résistance à 28 jours est la valeur conventionnelle de contrôle.

I.2.1.5. La solution interstitielle d'un matériau cimentaire

La composition de la solution interstitielle résulte de la mise en solution des composés anhydres du ciment lors de son hydratation. Dès la fin de la prise dans le processus d'hydratation du ciment, la libération de grandes quantités de chaux tend à saturer le liquide interstitiel présent dans le réseau poreux. Pendant un certain nombre d'années, il a été admis que la composition de cette solution, saturée en chaux, n'évoluait pas au cours du temps [7].

Des travaux ont été réalisés pour étudier la composition de la solution interstitielle. LONGUET et al [7] a ainsi été le premier à mettre au point un dispositif expérimental permettant l'extraction de cette solution en appliquant des pressions de 375 MPa à des pâtes de ciment durcies. La composition de la solution porale a ainsi pu être déterminée. D'autres études ont été réalisées plus récemment et ont confirmé les observations de LONGUET. Dans une solution interstitielle âgée d'au moins un jour, les seuls ions présents dans des concentrations supérieures à quelques mmol/l sont des ions potassium (K^+), des ions sodium (Na^+) et des ions hydroxydes (OH^-). On a pu montrer que les concentrations de ces ions augmentent avec le temps pour atteindre une valeur limite constante après 28 à 90 jours en fonction de la nature du ciment [7].

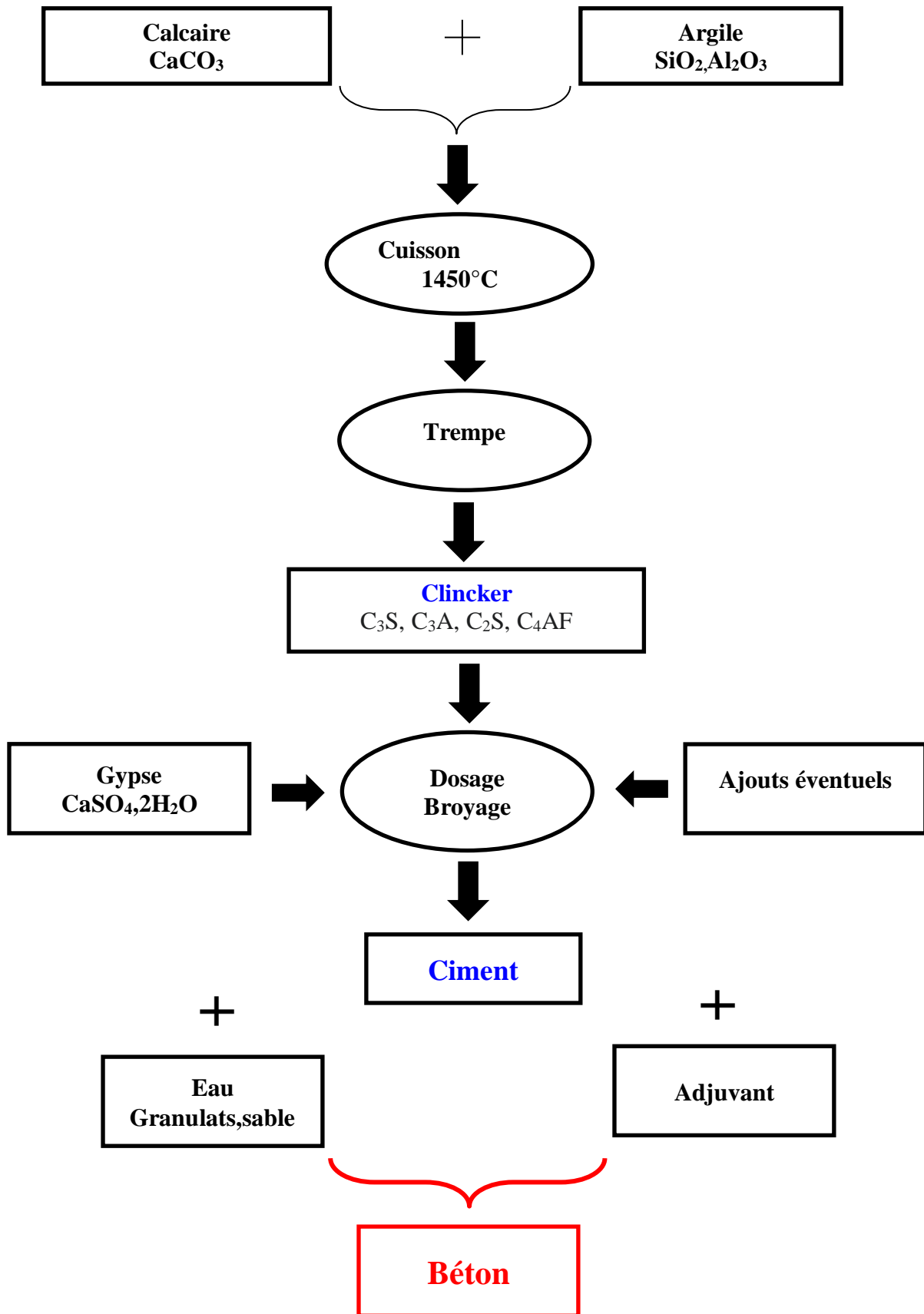


Fig1.2 :procédés de fabrication du ciment et du béton.

I.2.2. L'acier

Le béton possède une grande résistance à la compression et une résistance moindre à la traction. De plus, le béton de ciment a un comportement fragile, c'est pourquoi l'on dispose dans les parties tendues d'une pièce en béton des armatures en acier (matériau qui présente une bonne résistance à la traction) dont les formes utilisées les plus courantes sont des aciers lisses, des aciers à haute adhérence, ou des treillis soudés fils lisses. Chaque constituant joue ainsi son rôle au mieux de ses performances, le béton travaille en compression et l'acier en traction.

L'adhérence entre l'acier et le béton est nécessaire. Celle-ci est en fonction de la forme des armatures, de leur surface (les nervures améliorent l'adhérence), de la rugosité de l'acier et de la résistance du béton.

On distingue deux types d'aciers pour béton armé en fonction de leur forme et de leur surface [8].

- **Les aciers lisses** : barres lisses ou fils tréfilés lisses. Elles sont de section circulaire sans aucune gravure.
- **Les aciers à haute adhérence** dont la surface présente des saillies ou des creux. La surface de ces armatures présente des aspérités en saillies inclinées par rapport à l'axe de la barre appelée verrous ou des aspérités en creux appelées empreintes qui sont destinées à favoriser l'adhérence des armatures au sein du béton.

I.2.2.1. Les aciers au carbone

Les aciers au carbone ne contiennent aucun élément d'alliage autre que le carbone. L'addition de carbone augmente la résistance à la traction, à la dureté et à la corrosion, mais diminue la ductilité et la malléabilité. Même en très petites quantités, le carbone modifie grandement la résistance du fer [9].

La teneur en carbone de l'acier et celle du fer ont peu d'influence sur la résistance à la corrosion, mais elles déterminent, avec le traitement thermique, la dureté et les résistances mécaniques. L'acier au carbone a les caractéristiques mécaniques suivantes [10] :

- Résistance à la traction de 275 à 1380 MPa ;

- Dureté entre 100 à 500 Brinell ;
- Allongement de 5% à 50%.

Les aciers au carbone se divisent en trois sous-familles : les aciers doux (contiennent 0,30% de carbone et moins), les aciers à moyenne teneur en carbone (0,30% à 0,60%) et les aciers à forte teneur en carbone (0,60% à 1,7%). Du point de vue pratique, la teneur en carbone de l'acier est inférieure à 2 % donnant ainsi diverses nuances. Outre le carbone, il existe dans l'acier, en proportions infimes, d'autres éléments tels le manganèse, Mn, le phosphore, P, le soufre, S et le silicium, Si. La dureté d'un acier est fonction de sa teneur en carbone.

Chapitre II

La corrosion des aciers dans le béton et inhibiteurs de corrosion

II.1. Présentation générale

La corrosion métallique est un phénomène qui existe depuis que les hommes ont réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature. La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages métalliques subissent de la part de leur environnement, quel qu'il soit, une attaque destructive dont la conséquence est de les faire retourner vers leur forme d'origine, de minerais.

Le béton est un matériau poreux et réactif, susceptible de se dégrader physiquement et chimiquement en contact avec son environnement, en raison d'un déséquilibre chimique entre ces deux milieux. Ainsi en milieu insaturé (à l'atmosphère), cette réactivité peut conduire par exemple à la réduction de section des armatures du béton armé, à la perte d'adhérence entre matériau métallique et milieu cimentaire ou bien à l'apparition de fissures dans l'enrobage cimentaire. Ces fissures sont dues à la corrosion des armatures en acier.

Dans un béton sain, l'alcalinité de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton (pH entre 12 et 13) engendre la formation d'une couche d'oxydes ou d'hydroxydes de fer sur la surface des armatures, d'une épaisseur entre 10^{-3} et 10^{-1} μm , protégeant contre la corrosion. Cette alcalinité est due à l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produit durant l'hydratation du ciment[13].

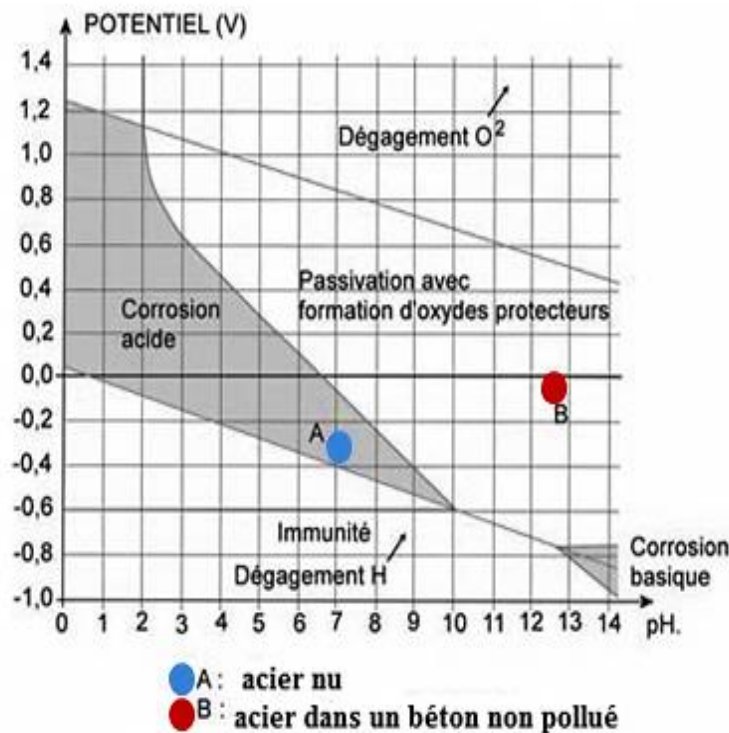


Fig II.1 : Diagramme de Pourbaix pour un acier dans l'eau à 25°C[14].

Le diagramme de Pourbaix présenté à la figure II.1 montre que l'alcalinité du ciment (pH de 12 à 13) rend le milieu passivant. Les aciers se trouvent dans une zone dite de recouvrement ou de passivation (formation d'oxydes protecteurs) ce qui les protège de la corrosion[14].

On accepte généralement que l'acier noyé dans le béton se trouve dans un état passif. Cependant, il y a certaines circonstances exceptionnelles qui provoquent la corrosion des armatures à l'état actif, ce qui peut diminuer aussi sensiblement la durabilité des structures en béton armé [15]. Les deux principaux facteurs de détérioration du béton par corrosion des armatures sont les chlorures et le phénomène de carbonatation[15], qui provoquent la destruction du film de passivation. Cette dépassivation des armatures est initiée lorsque le front de carbonatation ou le front de pénétration des ions chlorures (défini par une concentration critique) a traversé le béton d'enrobage et atteint le premier lit d'armatures. La corrosion des aciers devient alors possible en présence d'oxygène et d'humidité. L'acier est alors dépassivé et la corrosion devient possible avec formation de nouveaux oxydes, dont le volume est plus important à celui de l'acier initial entraînera des fissurations du béton qui accélèrent le processus de corrosion en facilitant la diffusion de l'oxygène et les espèces corrosives.

Le développement de la corrosion de l'acier dépend aussi d'autres facteurs comme le rapport E/C[16], le type de ciment [17], les additions minérales[18], la qualité de l'interface acier-béton[7], l'épaisseur d'enrobage[19], le pH, le potentiel de l'acier, les hétérogénéités de la surface de l'acier, etc.

La corrosion des armatures est issue d'un processus électrochimique qui ne peut se produire que si certaines conditions sont réunies. En effet pour qu'un acier se corrode, il doit avoir simultanément[20] :

- Un électrolyte ayant une conductivité ionique non négligeable ;
- Une quantité d'oxygène accédant à la zone cathodique ;
- La présence d'un agent agressif.

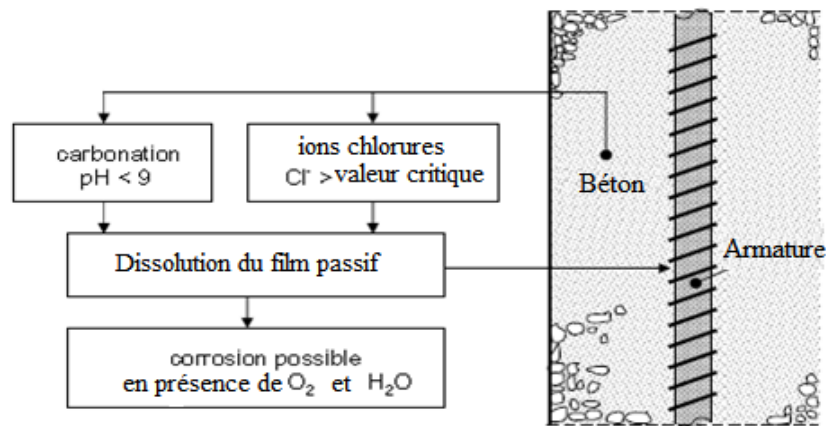
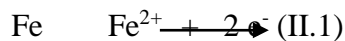


Fig II.2 : Mécanismes d'initiation de la corrosion des aciers dans le béton[21].

II.2. Processus de corrosion des aciers dans le béton

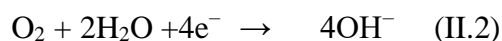
La corrosion des armatures en acier dans le béton est un processus électrochimique qui implique l'existence d'une anode, d'une cathode et d'un milieu électrolytique (solution interstitielle du béton) pour constituer une pile électrochimique[21].

L'armature joue le rôle à la fois d'anode, de cathode et de conducteur électrique. En présence d'un électrolyte (solution interstitielle du béton), l'acier s'oxyde en ions ferreux (Fe^{2+}) selon la réaction anodique suivante :

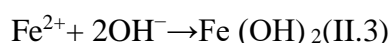


Les électrons libérés à la zone anodique affluent jusqu'à la zone cathodique de l'acier.

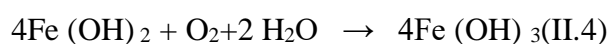
La réaction anodique (Eq II.1) est équilibrée par la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous en ions hydroxydes (Eq. II.2) :



En milieu fortement alcalin (béton sain), les ions hydroxydes (OH^-) dans la solution interstitielle se combinent aux ions ferreux (Fe^{2+}) pour donner une précipitation d'hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque la concentration en ions ferreux (Fe^{2+}) est assez élevée :



L'oxygène dissous dans l'eau oxyde ce film d'hydroxyde ferreux pour former un autre film insoluble d'hydroxyde ferrique :



Puis, une oxydation lente conduit aux oxydes hydratés : γ -FeOOH (lépidocrocite) qui représente la rouille fraîchement formée, α -FeOOH (goethite) qui représente la rouille vieillie, et la magnétite Fe_3O_4 . La rouille formée sur les armatures est un mélange de ces trois constituants, en proportions variables dépendant de nombreux facteurs comme l'âge du béton et la nature du milieu environnant[21].

Comme cité précédemment, dans un système de corrosion, deux couples sont en présence : le fer et le dioxygène. Le fer est oxydé à l'anode et le dioxygène est réduit à la cathode. La figure II.3 présente une synthèse des différents processus mis en jeu. Le système est à l'équilibre lorsque le courant anodique est égal au courant cathodique qui sont alors tous deux égaux au courant dit de corrosion.

La figure II.3 illustre un schéma simplifié du phénomène de corrosion :

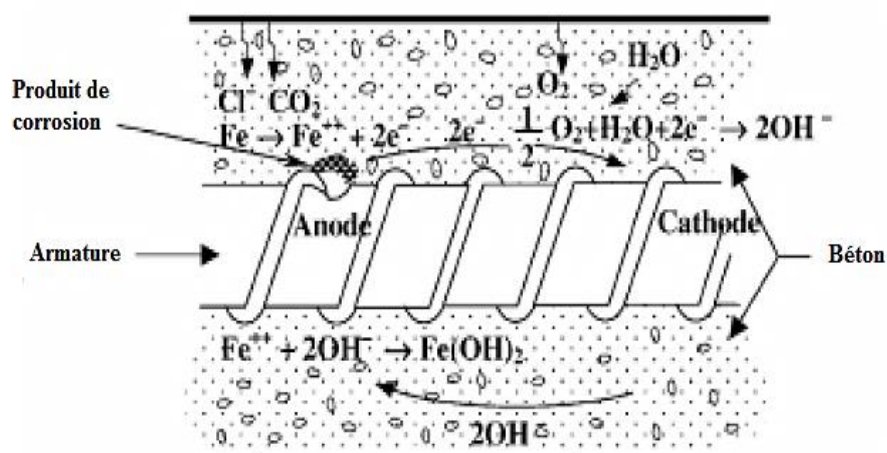


Fig II.3 : Illustration schématique de la corrosion des armatures dans le béton comme un processus électrochimique.

Les investigations effectuées sur les structures de béton en service démontrent aussi que les oxydes sont habituellement distribués inégalement autour des armatures. Les produits de corrosion semblent diffuser de l'armature pour précipiter dans la matrice cimentaire [22].

La corrosion des aciers d'armature peut provoquer des dommages au béton environnant du fait que la rouille est formée de produits fortement expansifs. Le volume de produits de corrosion peut être jusqu'à 6 fois supérieur à celui du métal initial[23]. Une contrainte d'expansion se crée à l'interface acier-béton. Plus l'acier est corrodé, plus cette contrainte est importante, et lorsque celle-ci devient plus importante que la résistance à la traction de

l'enrobage, des fissures apparaissent. Ces fissures vont accélérer la pénétration des espèces agressives.

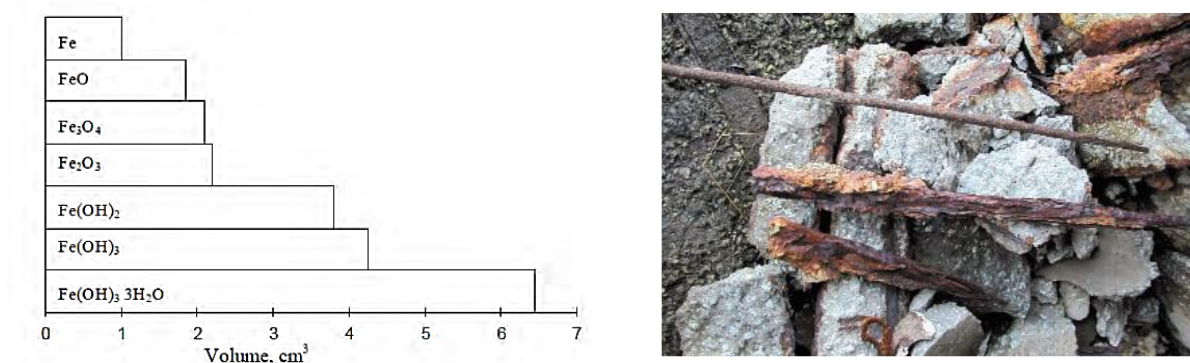


Fig II.4 : Volume relatif des produits **Fig II.5 :** Les aciers corrodés(en bas)d'oxydation du fer[7].comparé à un acier sain(en haut)[14].

II.3. Passivation et dépassivation des aciers dans le béton

II.3.1. Passivation

Le phénomène de passivité d'un métal peut être défini par l'absence d'oxydation du métal considéré due à la formation par voie chimique ou électrochimique de couches d'oxydes capables de protéger le métal de façon durable. Les couches passives sont des films minces, dont l'épaisseur est en général de l'ordre de quelques nm, constitués d'oxydes et/ou d'hydroxydes métalliques. Leur structure et leur composition sont souvent mal connues, car leur faible épaisseur rend leur analyse difficile.

Les constituants cimentaires forment un milieu idéal pour protéger l'acier du processus de dégradation par corrosion électrochimique. Le pH de la solution interstitielle, présente dans le réseau capillaire du milieu poreux, est basique. Une telle alcalinité du milieu favorise une protection chimique de la surface de l'acier par la formation d'une interface qui agit comme une barrière ralentissant fortement le processus de corrosion (corrosion à l'état passif).

Les conditions d'existence et d'équilibre de cette couche peuvent être calculées à l'aide des diagrammes de Pourbaix [24] qui représentent, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{ox}}{C_{Red}} \right] \quad (II.5)$$

E^0 : potentiel standard de l'électrode de travail, le métal.

n : nombre d'électrons.

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

F : nombre de Faraday (96500 C/mol).

T : température absolue.

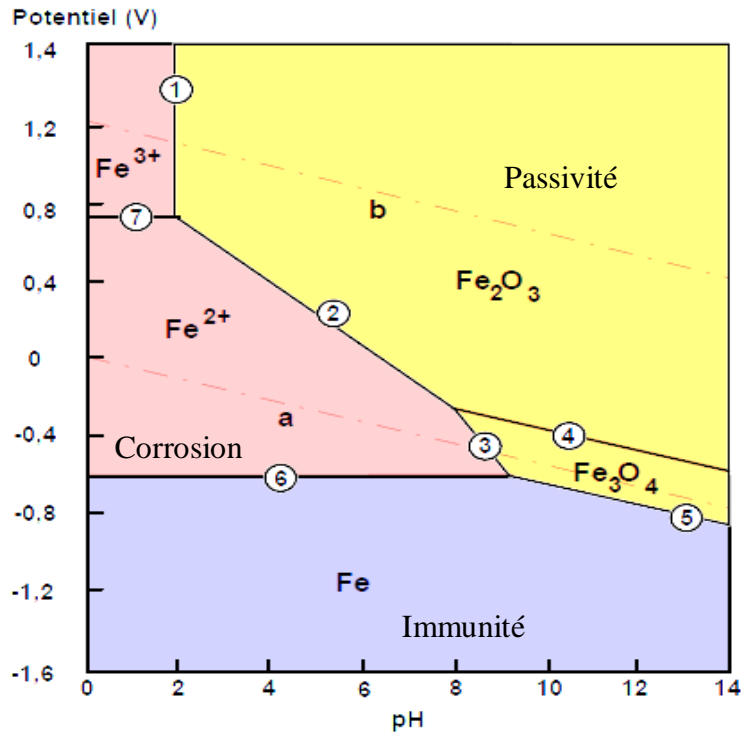
C_{Ox} et C_{Red} : concentration des espèces Ox et Red en solution.

Le potentiel standard de l'électrode E^0 est mesuré par rapport à une électrode de référence.

Le métal a un potentiel qui dépend fortement de son environnement. Certains potentiels d'électrode sont influencés par le pH du milieu environnant. C'est le cas de l'armature dans le béton. Le pH de la solution électrolytique a une forte influence sur le potentiel de l'armature.

Le pH de la solution interstitielle du béton fortement basique joue le rôle de protecteur de l'armature. Si l'on fait varier le pH de la solution interstitielle, le potentiel du système acier/béton va varier et modifier l'état de l'armature. On trace ainsi le diagramme de Pourbaix $E = f(\text{pH})$ à partir des équations d'équilibre donnant le potentiel d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction, issues de l'équation de Nernst (EqII.5). De nombreuses réactions d'électrode dont celles conduisant à la formation d'oxydes en milieu aqueux font intervenir les ions H^+ . Mais en aucun cas, ces prévisions ne font intervenir de considérations cinétiques.

Le potentiel E dépend donc du pH de la solution. Les diagrammes de Pourbaix (potentiel-pH) (Fig II.6) pour le fer tenant compte des oxydes formés, Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . Les lignes pointillées représentent les limites de stabilité de l'eau à la pression atmosphérique : en dessous de la ligne (a) l'eau se réduit en formant de l'hydrogène et au-dessus de la ligne (b) l'eau s'oxyde en formant de l'oxygène. L'oxyde ferrique hydraté et la magnétite sont les seuls oxydes pris en compte et la concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de 10^{-6} moles par litre. Ainsi le rôle de l'oxygène dissous dans l'eau n'est pas pris en compte. Selon ce diagramme, le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre accompagné d'un dégagement d'hydrogène. Par contre en milieu alcalin, la corrosion de fer ne se produit pas car les oxydes formés par réaction avec les ions hydroxydes sont insolubles[25].

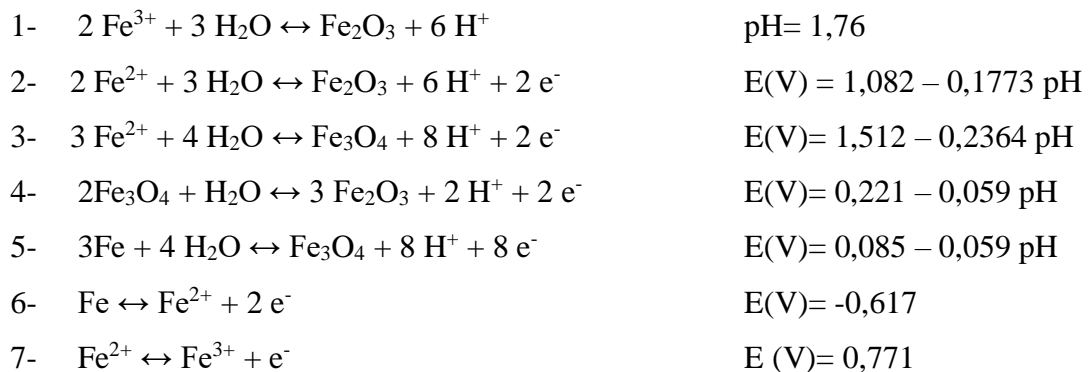


FigII.6 : Diagramme de POURBAIX simplifié du fer[24].

Dans ce diagramme, les zones délimitées par des traits indiquent les couples de valeurs (E, pH) pour lesquelles une espèce est stable. Il met en évidence plusieurs domaines :

- Corrosion du métal : Zones où le fer est soluble sous forme d'ions (Fe²⁺ et Fe³⁺) ;
- Immunité du métal : Zone où le métal ne réagit pas, domaine de stabilité du fer (Fe) ;
- Passivation du métal : Zones de stabilité des oxydes métalliques qui protègent le fer (Fe₂O₃, Fe₃O₄).

Les différentes frontières représentées correspondent respectivement aux équilibres suivants[24] :



Dans le cas des aciers utilisés dans le béton armé, ce diagramme ne correspond pas exactement aux conditions dans lesquelles nous nous trouvons (l'acier utilisé est un composé d'alliages et contient des impuretés, la solution contient des cations (Na^+ , K^+)), nous pouvons supposer que, d'une manière qualitative, le phénomène de passivation est le même pour le système fer/ H_2O et acier/solution interstitielle.

II.3.2. Dépassivation

La dépassivation de l'acier dans le béton se produit le plus souvent par l'action de deux agents pouvant se présenter simultanément : le dioxyde de carbone CO_2 (carbonatation) et l'ion chlorure au niveau des armatures.

Ces deux agents interagissent entre eux puisque la carbonatation peut affecter la diffusion des chlorures au sein du béton en changeant la structure des réseaux poreux. La carbonatation pourrait provoquer une réduction de la porosité totale et une redistribution de la taille des pores. Cela pourrait rendre la pénétration des chlorures plus difficile [25].

II.3.2.1. Dépassivation induite par les ions chlorures

La corrosion des armatures générée par la pénétration des ions chlorures est la principale cause de dégradation des structures en béton armé.

Des ions chlorures véhiculés par l'eau peuvent être présents dans le béton : ils peuvent être présents dans les composants du béton (granulats marins), être incorporés au moment du malaxage (adjuvants accélérateurs de prise chlorés) ou encore pénétrer dans l'ouvrage au fil du temps par diffusion à partir du milieu extérieur (eau de mer, produits chimiques)[26].

Les chlorures peuvent exister dans le béton selon les deux formes suivantes [27] :

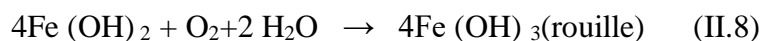
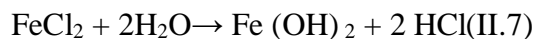
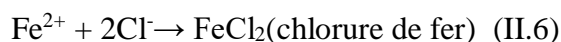
- Les chlorures libres se trouvent sous forme ionique dans la solution interstitielle. Ils sont extractibles à l'eau et sont de ce fait appelés également «chlorures solubles dans l'eau» ;
- Les chlorures chimiquement liés, principalement sous la forme de chloroaluminates ou sel de Friedel[21] résultant des réactions chimiques entre les chlorures et des phases du ciment hydraté ou absorbés physiquement sur les parois des pores du béton.

Seuls les chlorures libres peuvent diffuser et jouer un rôle actif dans le processus de dépassivation et de corrosion des armatures.

Les chlorures qui pénètrent dans le béton peuvent en effet réagir chimiquement avec le C_3A du ciment. Cette réaction produit des monochloroaluminates hydratés ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$) ou sels de Friedel qui sont des hydrates relativement stables dans le béton. La formation des chloroaluminates permet de fixer des chlorures dans le béton, ce qui réduit en conséquence la teneur en chlorures libres et, par le fait même, les risques de corrosion [21]. Ce phénomène explique pourquoi les ciments riches en C_3A offrent en général une meilleure protection contre la corrosion des aciers.

Les chlorures agissent dans les mécanismes de corrosion en diminuant la résistivité de l'électrolyte et en permettant un amorçage plus rapide de la corrosion en dépassivant la couche superficielle. La corrosion qui en résulte, sous forme de piqûres à la surface de l'acier, est une corrosion localisée [21]. Les chlorures agissent aux zones anodiques, de surface bien plus petite que celle des zones cathodiques, et la vitesse de corrosion sur les zones anodiques s'en trouve fortement augmentée.

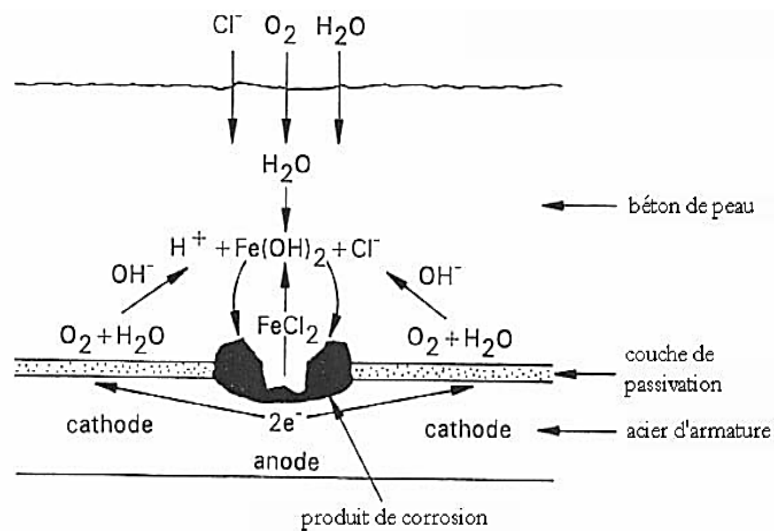
A partir d'une teneur critique en chlorures, une armature peut se corroder localement pour autant qu'elle soit mise en présence d'eau et d'oxygène : des cratères de faible dimension affectent l'acier et s'agrandissent progressivement. En effet, les ions Cl^- réagissent avec les ions Fe^{2+} pour former du chlorure de fer. Celui-ci consomme les ions hydroxyle, migre et s'oxyde plus loin en déposant de la rouille. De là, les taches de rouille en surface du béton, typiques d'une corrosion par les chlorures. Les réactions se déroulent comme suit [28] :



On note, aussi, dans les réactions liées à la corrosion que les ions chlore ne sont pas présents dans la rouille, même si on les trouve dans les étapes intermédiaires de la réaction.

Les ions hydroxyde de la solution interstitielle du béton se combinent alors avec les ions ferreux Fe^{2+} ayant diffusé hors de la piqûre tandis que la réaction cathodique est la même que dans le cas de corrosion en absence de chlorure.

Le mécanisme de dissolution de l'acier dans le béton en présence d'ions chlorure est représenté par la figure II.7.



FigII.7 : Schéma de corrosion par piqûre de l'acier en présence des ions chlorures [29].

Ces réactions acidifient la solution dans la piqûre, il y a chute brutale du pH et la corrosion des armatures se développe [30]. Les ions chlorures régénérés continuent d'être actifs pendant tout le processus de corrosion qui est ainsi autocatalysé.

Les piqûres continuent de croître si la concentration locale en ions chlorure est suffisante (la concentration des chlorures doit augmenter tandis que celle des ions hydroxyde doit diminuer). Si ce n'est pas le cas, la repassivation de l'acier est possible.

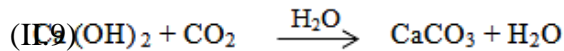
La corrosion des armatures s'amorce dès que la teneur en chlorures au niveau des armatures atteint un certain seuil de dépassivation. Il est admis que ce seuil critique correspond à un rapport de concentration Cl^-/OH^- comprise entre 0,6 et 1, soit de manière plus pratique en fonction de l'alcalinité du béton, une teneur en chlorures de 0,4 %, exprimée par rapport à la masse de ciment. C'est cette valeur qui est retenue par la norme NF EN 206-1, dans le cas des bétons armés [30].

II.3.2.2. Dépassivation induite par la carbonatation

La stabilité du film passif est étroitement liée à la valeur du pH au voisinage de l'acier. Ce film passif disparaît lorsque le pH devient inférieur à environ 9 [26]. Tous les mécanismes qui provoquent une diminution du pH dans le béton peuvent donc contribuer à amorcer ou

accélérer la corrosion des aciers d'armature. Dans la grande majorité des cas, c'est la carbonatation qui est responsable de la baisse du pH dans le béton.

La carbonatation est engendrée par réaction entre le dioxyde de carbone (CO_2) issu de l'air avec les substances alcalines du béton. La combinaison du dioxyde de carbone avec l'hydroxyde de calcium (portlandite) donne lieu à un carbonate de calcium, comme le montre la réaction ci-après [31] :



Le processus de carbonatation peut être succinctement décrit comme suit : le dioxyde de carbone atmosphérique diffuse dans le béton sous forme gazeuse, se dissout dans la solution interstitielle et réagit avec les hydrates de la pâte de ciment, notamment la Portlandite, pour former des carbonates de calcium CaCO_3 [32]. Cette réaction s'accompagne d'une diminution du pH de la solution interstitielle à une valeur inférieure à 9, dépassant ainsi les aciers dans le cas du béton armé et favorisant, par conséquent, leur corrosion.

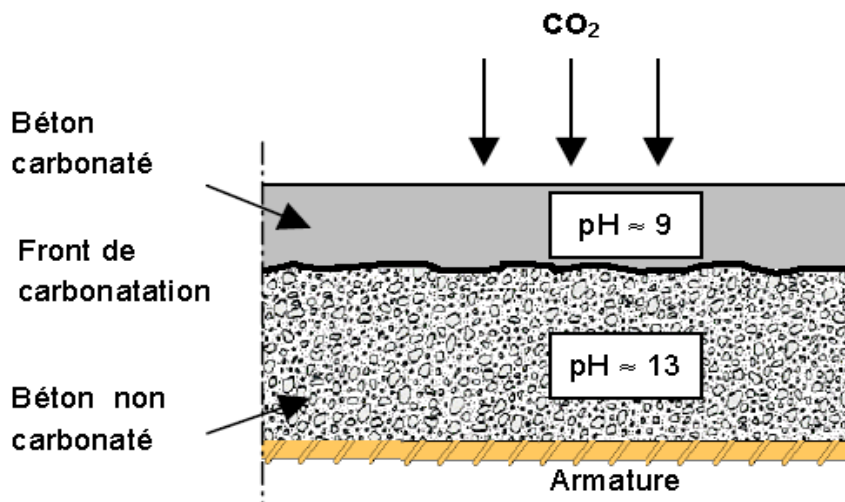


Fig II.8 : Représentation simplifiée du processus de corrosion dans les armatures par carbonatation.



FigII.9 : *Vue d'une fracture fraîche de béton après aspersion d'une solution de phénolphthaléine[14].*

En gris : zone carbonatée (exposée au CO_2 atmosphérique).

En violet : zone non carbonatée.

L'humidité relative du milieu environnant qui détermine la teneur en eau du béton est un paramètre fondamental. En effet, pour que le processus se poursuive, il faut un apport de dioxyde de carbone frais. Or, la diffusion du dioxyde se déroule 10.000 fois plus rapidement dans l'air que dans l'eau[32]. L'humidité relative doit donc être suffisamment faible pour que la diffusion du gaz carbonique soit possible mais elle doit aussi être suffisamment importante pour que la réaction de carbonatation proprement dite, qui ne peut être réalisée qu'en phase aqueuse, puisse avoir lieu[33].

La vitesse de carbonatation diminue avec le temps. Au fur et à mesure que la zone de carbonatation (front de carbonatation) progresse, le carbonate de calcium formé colmate progressivement les pores du béton. Le CO_2 doit parcourir une distance plus longue pour trouver les substances alcalines, et des lors, le processus se ralentit. La carbonatation est maximale lorsque l'humidité relative se situe entre 50 et 60 %, elle diminue, ensuite, rapidement[34].

Dans les environnements secs, la quantité d'eau est insuffisante pour dissoudre le CO_2 , alors que dans les environnements très humides, le béton étant saturé, la diffusion de CO_2 est considérablement ralentie.

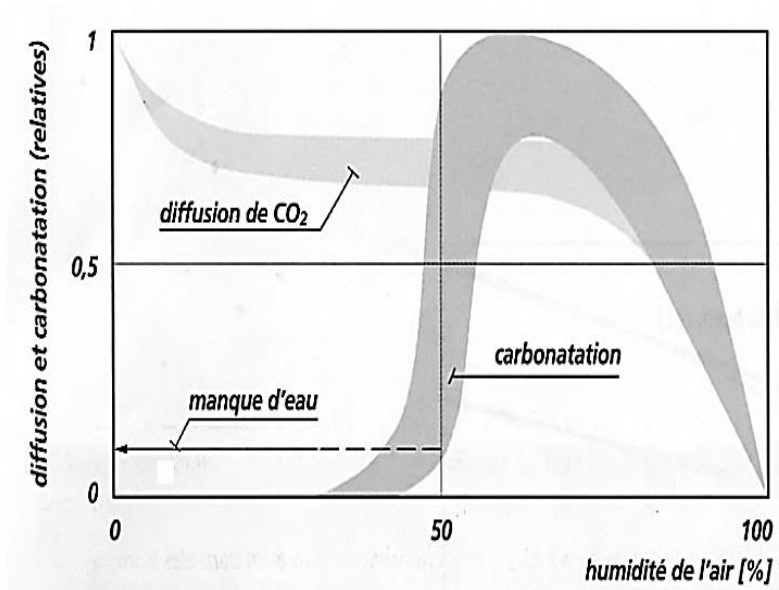


Fig II.10 : Vitesse de diffusion du gaz carbonique et vitesse de carbonatation en fonction de l'humidité relative [33].

La corrosion initiée par la carbonatation est une corrosion généralisée de l'acier qui se traduit par une diminution progressive de la section des armatures [33]. L'accumulation des produits de corrosion volumineux au niveau des armatures génère des gonflements et fait alors éclater le béton d'enrobage.

II.4. Facteurs influents sur la corrosion des armatures du béton

Les ions chlorure et le dioxyde de carbone sont tenus pour responsables de la plupart des cas de corrosion des ouvrages en béton armé. Cependant, d'autres facteurs peuvent jouer un rôle important dans la corrosion d'acier dans le béton.

La tenue, face à la corrosion, des armatures dans le béton est fonction des paramètres concernant l'acier et le béton ainsi que des propriétés existantes à leur interface. Cela est déterminé par la composition de la solution interstitielle du béton et des caractéristiques métallurgiques de l'acier. Les facteurs environnementaux (humidité, température, dioxyde de carbone, ions chlorure) ne peuvent affecter directement les processus de corrosion mais ils peuvent causer des dégradations du béton et accélérer l'entrée d'espèces agressives rendant la solution interstitielle en contact avec l'acier plus corrosive.

II.4.1. Influence de l'enrobage

L'épaisseur de l'enrobage en béton détermine le temps que vont mettre les espèces agressives pour arriver à l'armature. Parfois la durée de vie d'une structure peut être fortement améliorée en augmentant l'épaisseur de l'enrobage, barrière mécanique freinant, voire stoppant la pénétration d'espèces participant à la corrosion des armatures[19].

II.4.2. Influence de la composition du béton

Tout ce qui conditionne la solution interstitielle et la porosité du béton est un facteur pouvant affecter ou non la corrosion. Le type et la teneur en liant, les additions minérales et le rapport E/C (eau/ciment) déterminent la performance d'un béton. Le choix de la formulation du béton et de la nature de ses principaux constituants constitue une approche pour augmenter la résistance à la corrosion du béton. Toutes modifications de la formulation d'un béton produisant une augmentation de sa compacité ou une réduction de sa perméabilité ont généralement un effet favorable sur la résistance à la corrosion.

Le rapport E/C est connu principalement pour contrôler la résistance mécanique, la durabilité, et l'imperméabilité du béton, et donc en conséquence le taux de corrosion d'armatures. La profondeur de pénétration des chlorures et la profondeur de carbonatation augmentent avec l'augmentation du rapport E/C. Le coefficient de diffusion de l'oxygène pourrait également augmenter avec une augmentation du rapport E/C[19].

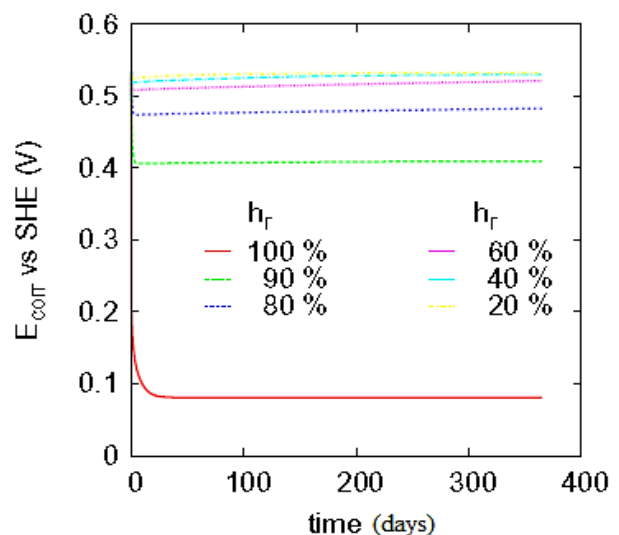
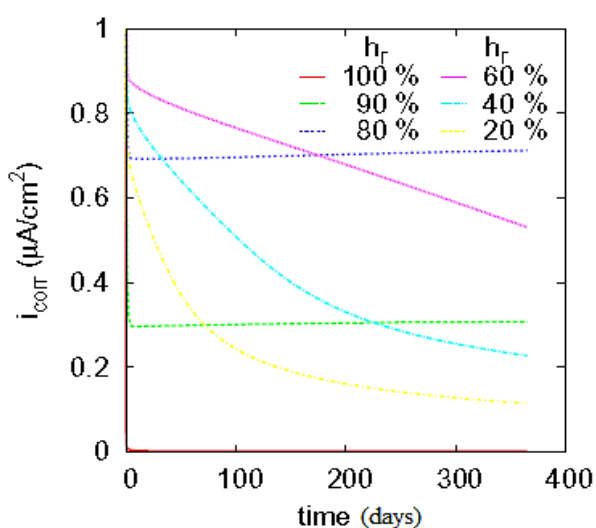
Quant aux ajouts minéraux, en faibles quantités, ce sont les cendres volantes et les fumées de silice qui ont généralement une influence bénéfique puisqu'elles produisent une très nette diminution de la perméabilité, du coefficient de diffusion et de la conductivité du béton [22]. Mais leur teneur ne doit pas conduire à une diminution trop forte du pH de solution interstitielle. Néanmoins, d'après la littérature, l'augmentation de la compacité provoquée par les ajouts minéraux (utilisés en quantité suffisante) semble annuler largement les effets néfastes de la diminution du pH interne et de la moins grande quantité de C₃A qui découlent de leur utilisation.

L'addition de chlorure de calcium au béton pour accélérer l'hydratation du ciment peut être la raison la plus significative de la présence de chlorures dans le béton.

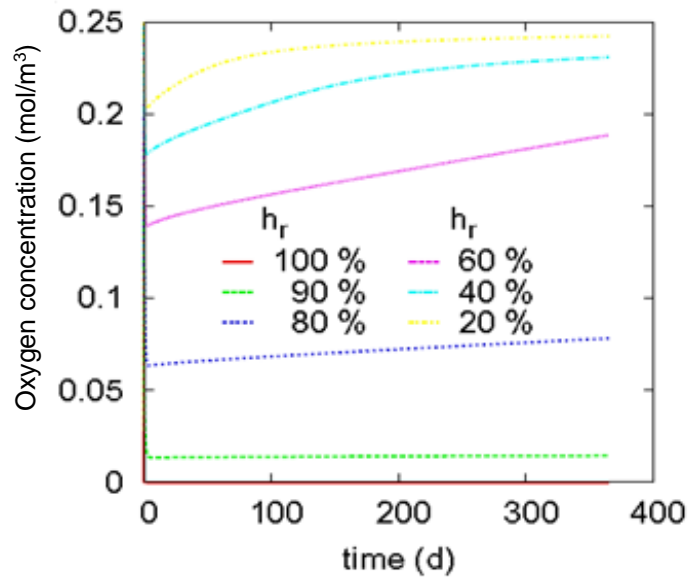
II.4.3. La disponibilité de l'oxygène et de l'humidité au niveau de l'armature

La présence d'humidité et d'oxygène est indispensable à la corrosion. L'humidité remplit la condition électrolytique de la cellule de corrosion, et l'humidité et l'oxygène participent ensemble à la formation d'ions OH^- produisant le premier composant de la rouille, c'est-à-dire $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Lorsque les pores du béton sont saturés d'humidité, le passage des courants de corrosion sera facile mais l'accessibilité de l'oxygène sera limitée : dans ce cas la vitesse de la corrosion ne sera pas élevée. Il en est de même si les pores ne contiennent pas beaucoup d'humidité, car c'est alors le passage des courants de corrosion qui devient difficile. Une vitesse de corrosion élevée correspond à un béton présentant une haute teneur en humidité mais sans arriver à la saturation.

L'humidité relative du milieu environnant est un paramètre pouvant influencer le type de contrôle. En effet, elle agit directement sur la conductivité, la résistivité électrique et la diffusion de l'oxygène. Lorsque l'humidité relative est inférieure à 80 %, l'oxygène peut atteindre facilement l'armature, mais la faible conductivité du béton limite cependant la vitesse de corrosion. À l'inverse, plus l'humidité relative augmente, plus la conductivité du béton augmente et plus la diffusion de l'oxygène est difficile. Ainsi, la valeur d'humidité relative optimale pour la corrosion se situerait entre 70 et 80 % [35].



(a)(b)



(c)

Fig II.11 : Evolution du(a) courant de corrosion(b) potentiel de corrosion, et (c) concentration molaire d'oxygène sur la surface acier au contact d'un béton carbonaté ($E/C=0.487$) en fonction de l'humidité relative [35].

II.4.4. Influence de la résistivité du béton

La résistivité électrique du béton est liée à la composition de la solution interstitielle, la microstructure du béton, l'humidité, la teneur en sels et la température [36]. La résistivité a été utilisée pour évaluer indirectement les caractéristiques du béton comme la diffusion de l'ion chlore, le degré de saturation et l'agressivité, de l'humidité et de la température.

La résistivité électrique du béton dépend de son humidité et de sa salinité. Ainsi, dans une zone toujours humide et polluée par des sels, le béton a une faible résistivité électrique et les armatures sont dans des conditions qui favorisent leur corrosion.

Tableau II.1 : Domaines de résistivité et risques de corrosion associés, pour une température de 20°C[37].

Résistivité ($\Omega \cdot m$)	Risque de corrosion
>1000	Négligeable
500-1000	Faible
100-500	Modéré
<100	Elevé

II.5. Formes de corrosion de l'acier dans le béton armé

La corrosion des aciers dans les ouvrages en béton armé est de trois types :

II.5.1. La corrosion généralisée (uniforme)

La corrosion uniforme se produit lorsque les anodes et cathodes sont irrégulièrement réparties sur la surface d'acier avec un changement aléatoire de position durant le processus. Cette forme est considérée comme caractéristique de la corrosion causée par la carbonatation. Elle conduit à la diminution progressive de la section des armatures.



Fig II.12 : Corrosion généralisée des armatures (par carbonatation) sur une poutre en béton armé [36].

II.5.2. La corrosion localisée par piqûres

La corrosion par piqûres survient lorsque les anodes sont situées à des points fixes et que la superficie des zones cathodiques excède largement celle des zones anodiques. Cette attaque est généralement observée en présence de chlorures qui d'une part réduisent la résistivité du béton et d'autre part acidifient la solution interstitielle dans la zone anodique.

La corrosion par piqûres est l'un des types de corrosion les plus dommageables puisqu'elle agit de manière ponctuelle. Elle implique une diminution localisée de section, engendre nécessairement une grande concentration de contraintes à l'endroit touché.

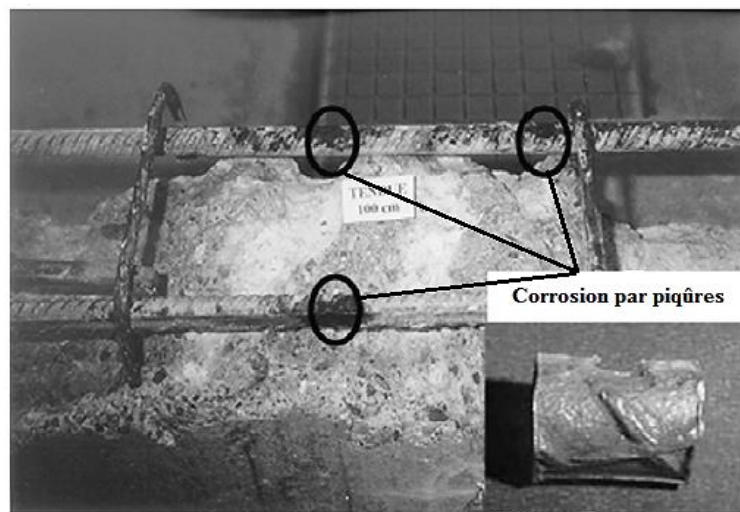


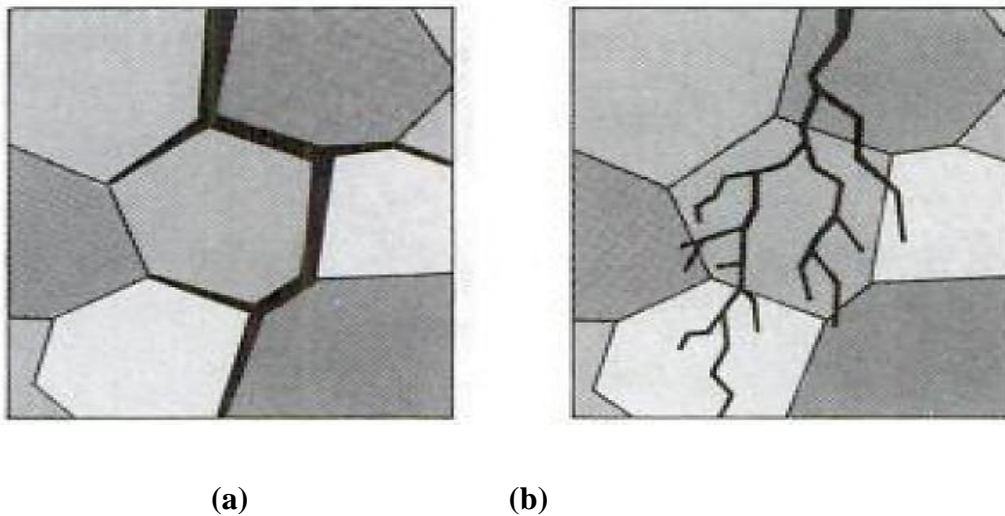
Fig II.13 : Corrosion par piqûres des armatures (par les chlorures) sur une poutre en béton armé[36].

II.5.3. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte est le résultat de l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique. Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce. La fissure naît à partir d'un défaut localisé, dans la couche de passivation. Elle grandit sous l'action combinée d'une dissolution très localisée (au fond de ce défaut) et d'une charge mécanique [37].

La corrosion sous tension se présente sous la forme de fissures intergranulaires, qui suivent les joints de grains, ou des fissures transgranulaires, souvent ramifiées, qui traversent les grains. Les fissures sont habituellement perpendiculaires aux contraintes et possèdent une

branche unique ou plusieurs branches suivant la composition du milieu ainsi que la composition et la structure du métal [37].



FigII.14 :Représentation schématique de fissures de corrosion sous contrainte observées au microscope. (a) fissure intergranulaire, (b) fissure transgranulaire[37].

II.6. Amorçage et propagation de la corrosion

L'évolution de la corrosion des armatures du béton armé s'effectue généralement en deux phases (Fig II.15) [38] :

- Une première phase où la corrosion est dite « à l'état passif ». Pendant cette période, les caractéristiques chimiques du milieu cimentaire au droit de l'armature ne sont pas modifiées et la vitesse de corrosion des armatures reste négligeable. Les espèces néfastes vis-à-vis de la corrosion pénètrent dans le béton pour atteindre un seuil suffisant au niveau des aciers afin d'entraîner leur dépassivation. Cette dépassivation peut être engendrée par la carbonatation et/ou la pénétration des ions chlorure. Cette phase est aussi appelée « phase d'initiation du processus de corrosion ».
- Une deuxième phase où la corrosion est dite « à l'état actif ». Pendant cette période, les oxydes et hydroxydes produits par réactions d'oxydation à la surface s'accumulent. La formation de ces produits d'oxydation expansifs va alors entraîner un gonflement qui finira par provoquer la fissuration de l'enrobage de béton (point D). Ceci va conduire à une accélération de la corrosion en créant de nouveaux

chemins préférentiels pour les agents agressifs. Cette phase est aussi appelée « phase de propagation du processus de corrosion».

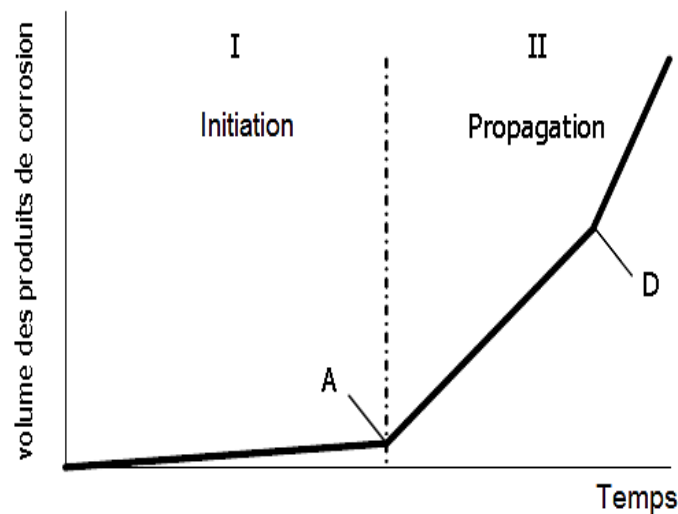


Fig II.15 : Représentation simplifiée de l'évolution de la corrosion des armatures dans le béton en fonction du temps[39].

En pratique, il doit être fait en sorte que la période d'initiation soit la plus longue possible. Pour cela, il faut prévoir des épaisseurs d'enrobage suffisantes et choisir une formulation de béton permettant de diminuer sa perméabilité à l'eau et aux gaz.

II.6.1. Corrosion généralisée

Dans le cas de la corrosion de l'armature par carbonatation du béton, on considère que l'amorçage de la corrosion commence dès que le front de carbonatation atteint les armatures correspondant au commencement du processus de dépasseivation. Pour accélérer ou retarder l'amorçage, il faut intervenir sur l'épaisseur du béton d'enrobage. En comparant les profondeurs de pénétration des agents agressifs et l'épaisseur du béton d'enrobage, on peut estimer si la corrosion est amorcée.

Dès lors que l'amorçage de la corrosion a eu lieu, si les conditions environnementales ne sont pas modifiées, la propagation ne peut pas être interrompue.

II.6.2. Corrosion localisée par piqûres

Les ions chlorures Cl^- pénètrent dans le béton et provoquent, à partir d'une certaine concentration dans la solution des pores, au niveau des armatures, la destruction locale du film de passivation et l'initiation d'une corrosion localisée. Les ions chlorures s'introduisent

dans la couche passive en remplaçant l’oxygène et en augmentant à la fois sa solubilité, sa perméabilité et sa conductivité ionique. Ils sont rarement distribués de manière homogène à la surface de l’acier laissant subsister quelques imperfections dans la couche passive qui facilite l’incorporation des ions chlore. La dégradation de la couche passive est un phénomène local conduisant à une corrosion par piqûre. Des études ont établi des teneurs en chlorures critiques ou valeur limite. La valeur limite de la teneur en chlorures de 0,4% par masse de ciment est utilisée pour la prédiction de vie des bétons.

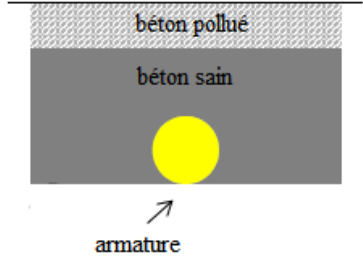
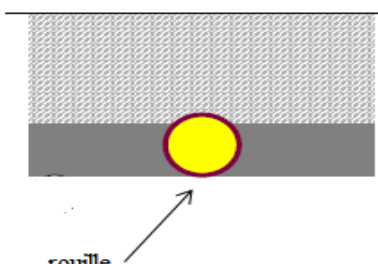
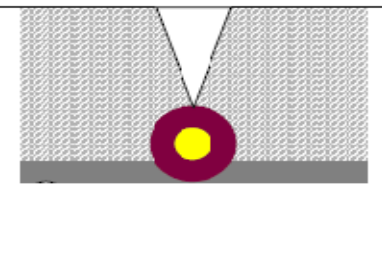



Stade 1 : initiation	Stade 2 : propagation	Stade 3 : fissuration
		
		
<p>Aucune dégradation visible</p>	<p>Défauts difficiles à détecter</p>	<p>Défauts visibles à la surface du béton</p>

Fig II.16: Les phases de dégradation par corrosion des aciers dans le béton.

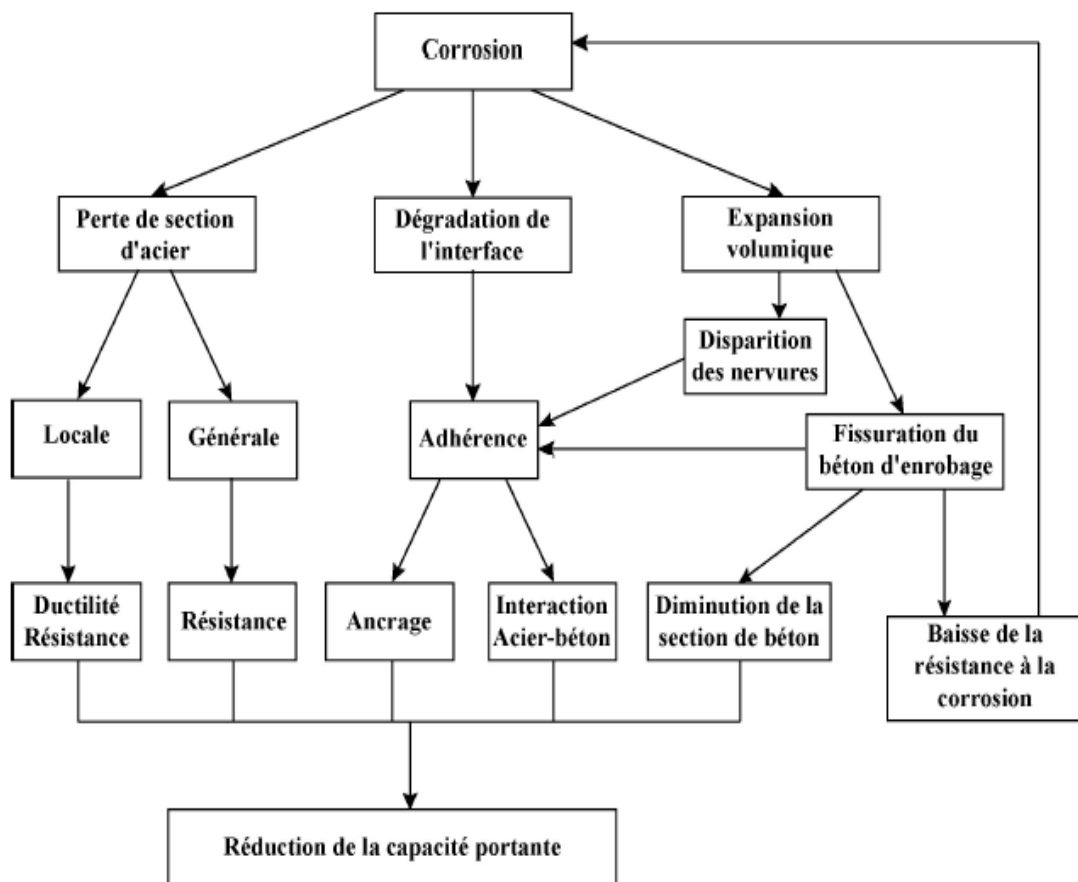
II.7. Les effets de corrosion sur le comportement mécanique du béton

La corrosion des aciers d’armature d’un élément en béton armé s’accompagne de plusieurs changements des caractéristiques mécaniques de l’acier et du béton[40].

Au début de corrosion, il ya une perte de section d'acier qui est due soit à la corrosion par piqûre engendrée par pénétration des chlorures, soit à la corrosion généralisée provoquée par la carbonatation. De plus, la corrosion provoque une diminution de l'adhérence acier-béton. En fin l'augmentation des produits de corrosion formés sur l'armature engendre la fissuration du béton de recouvrement.

Dans un second temps, les pertes de section peuvent mener à une diminution de la ductilité et de la résistance des éléments armés. La diminution d'adhérence peut causer une réduction de l'interaction acier-béton. La fissuration du béton d'enrobage facilite la pénétration des agents agressifs et rend l'acier exposé à la dépassivation. Lorsque la corrosion atteint un certain niveau, le béton de recouvrement éclate et il y a diminution de section de béton. Tous ces aspects peuvent conduire à la diminution de la capacité portante de la structure en béton armé.

La figure II.17 montre les effets de la corrosion sur le comportement mécanique du béton armé.



FigII.17 :Effets de la corrosion sur le comportement mécanique des structures corrodées[22].

II.7.1. Dégradation du béton

Au niveau de la surface du béton, les dégâts provoqués par la corrosion sont dus à l'augmentation des pressions internes. Ces dernières sont causées par l'augmentation de volume provenant de la formation des produits de corrosion[40].

La fissuration du béton engendre des problèmes d'ordre esthétique, mais surtout des problèmes de sécurité. Lorsque la corrosion atteint un certain niveau, le béton de recouvrement éclate et des pièces de béton peuvent chuter de la structure et mettre en danger la sécurité des usagers. Ce phénomène peut se produire à des degrés de corrosion très faible d'environ 1 à 2% de perte d'acier[22]. Il est donc primordial de prendre en considération ce phénomène et essayer de prédire l'endommagement du béton de recouvrement.

Dans ce cas, les fissures se forment au niveau des armatures et elles se propagent jusqu'à la surface. L'augmentation de ces produits de corrosion mène à l'agrandissement de l'ouverture de ces fissures qui finissent par dépasser une valeur critique. En conséquence, l'éclatement ou la désagrégation du béton a lieu et les armatures sont mises à nu.

La figure II.18 montre Schéma simplifié du processus corrosion-fissuration :

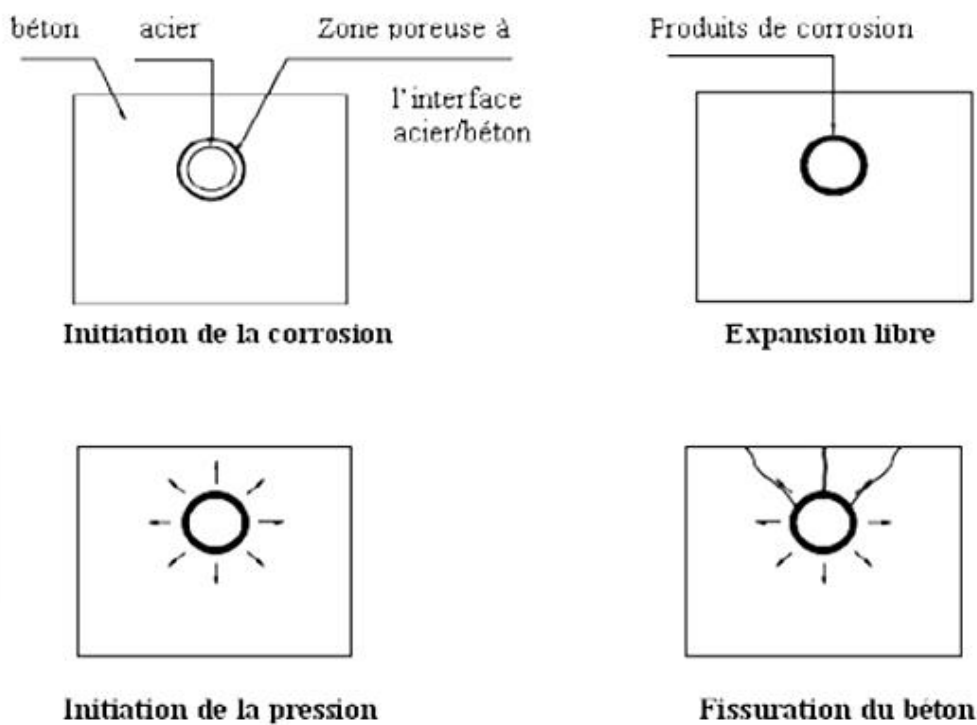
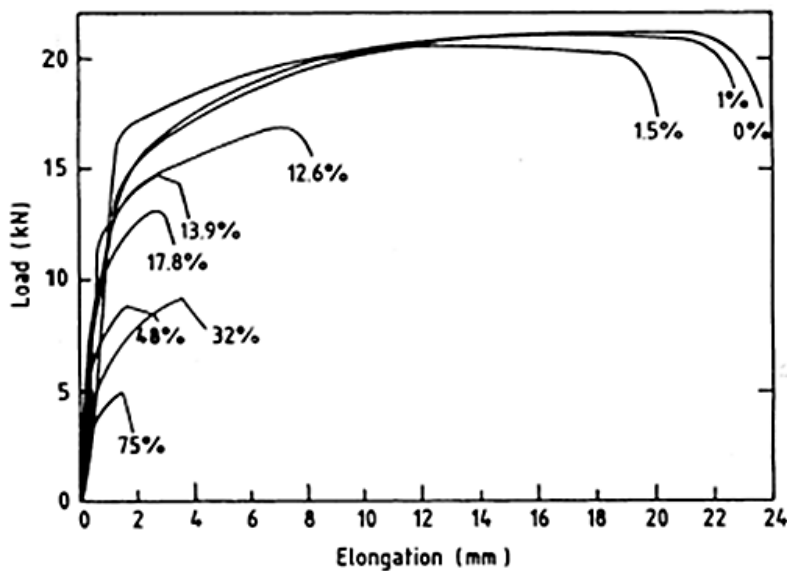


Fig II.18: Schéma simplifié du processus corrosion-fissuration[41].

II.7.2. Diminution de l'allongement à la rupture des sections d'aciers

En ce qui concerne les caractéristiques mécaniques, la ductilité de l'acier semble être réduite lorsqu'elle est fortement corrodée. Si l'acier est soumis à un effort de traction, la perte de section mène à la formation d'une zone perturbée qui se caractérise par une distribution de contraintes différente de celles dans les autres sections. De ce fait, le type de rupture de l'élément peut être influencé par le changement de comportement mécanique de l'acier.

Des essais de traction ont été réalisés sur des barres corrodées de diamètre 6 mm par champs électrique[42]. Les résultats obtenus ont montré que l'élongation diminue avec l'augmentation du degré de corrosion (Fig II.19). La diminution de la surface est due à la réduction de la section de barres corrodées.



FigII.19 : Variation de l'allongement à la rupture de barres d'aciers ($\varnothing = 6\text{mm}$) en fonction des charges pour différents degré de corrosion[42].

II.7.3. Détérioration de l'adhérence entre l'acier et le béton

La réaction de corrosion est un processus électrochimique qui se manifeste par la transformation graduelle du fer en oxydes de fer. Dans un premier temps, cette réaction engendre une perte de section d'acier. Cette perte de section se manifeste selon deux phénomènes : soit la corrosion par piqûre (locale), soit par la corrosion généralisée sur toute la longueur de la barre. Dans un premier temps, la corrosion provoque une dégradation de l'interface acier-béton. Cette dégradation fait diminuer l'adhérence entre les deux matériaux. L'expansion volumique des produits de corrosion provoque d'une part, la disparition des

nervures et d'autre part, la fissuration du béton de recouvrement. Dans un second temps, ces pertes de section peuvent mener à une diminution de la ductilité et de la résistance des éléments armés.

Les figures II.20 et II.21 illustrent l'effet de la corrosion sur la masse et le diamètre des armatures d'acier subit une attaque accélérée par un brouillard salin artificiel.

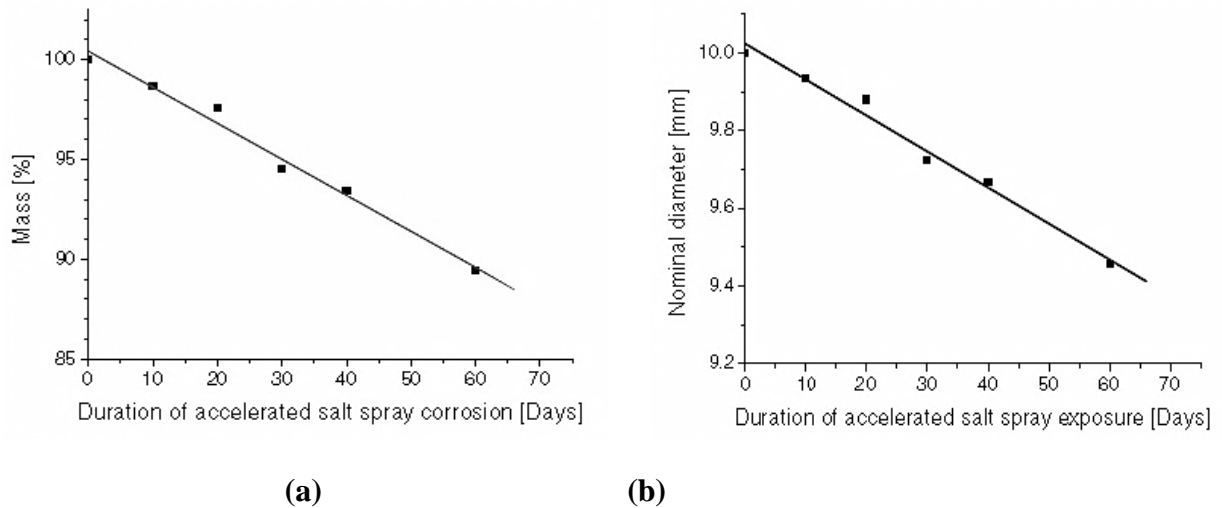


Fig II.20 : Effet de la corrosion sur : (a) la masse (b) le diamètre des armatures d'acier subissent à une attaque accélérée, par un brouillard salin artificiel[13].

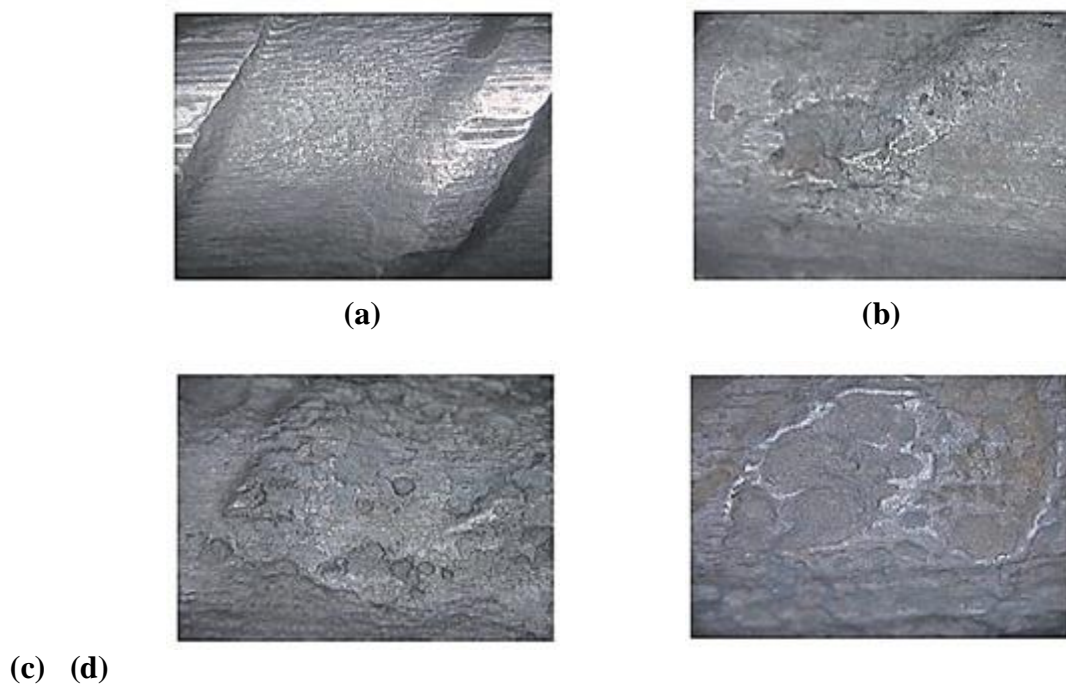


Fig II.21 : Image MEB (x35) des armatures d'acier : (a) acier non corrodé et aciers exposés à un brouillard salin artificiel pendant (b) 10 jours, (c) 20 jours et (d) 30 jours suivi d'élimination des produits de corrosion[13].

II.8. Les inhibiteurs de corrosion.

II.8.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique liquide incolore prêt à l'emploi (organique ou inorganique) qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, diminue sensiblement ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé dans ce milieu [43]. L'imprégnation en phase aqueuse à base d'inhibiteurs de corrosion migre dans les bétons et se fixe à la surface des aciers tout en assurant un effet curatif ou préventif et prolonge la durée de vie des ouvrages en béton [44].

II.8.2. Classes des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal à protéger et l'électrolyte en se fixant à la surface du métal. Ils agissent soit par formation d'un produit insoluble ou bien d'un film adsorbé [45]. Ils réduisent la surface active du métal et changent ainsi l'énergie d'activation du processus de corrosion [46]. Ils peuvent être classés différemment, d'après :

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes).
- Les mécanismes d'interface et le principe d'action (adsorption et/ou formation d'un film),
- Leurs méthodes d'application.

- **La composition de l'inhibiteur**

- a) **Les inhibiteurs organiques**

L'utilisation de molécules organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [47]; Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont [48]:

- La radicalementamine (-NH₂),
- Le radical mercapto (-SH)
- Le radical hydroxyle (-OH),

- Les radicaux carboxyle (-COOH).

b) Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution assurant ainsi les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo anions tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,...

Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [48].

• Les mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés).

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton en milieu acide), voir les deux (Fig 1.4).

a) Les inhibiteurs anodiques

Ces inhibiteurs protègent le métal par passivation et formation d'un film insoluble dans les zones de surface anodiques par adsorption sur le métal (Fig 1.4) comme les chromates, les nitrites, les molybdates, alkali phosphates, silicates et carbonates. Certains de ces inhibiteurs comme les nitrites, peuvent provoquer une corrosion accélérée s'ils sont utilisés en concentrations insuffisantes [49]. Ils agissent sur la dissolution de l'acier et ils réduisent le taux de la corrosion par une augmentation dans le potentiel de corrosion de l'acier. Aussi, ils ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut en outre conduire à un processus de corrosion localisée, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier (voir Fig. 1.4).

L'inhibiteur anodique le plus utilisé est le nitrite de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$). Les nitrites de Sodium, benzoate de sodium, chromate de sodium peuvent aussi être utilisés [50].

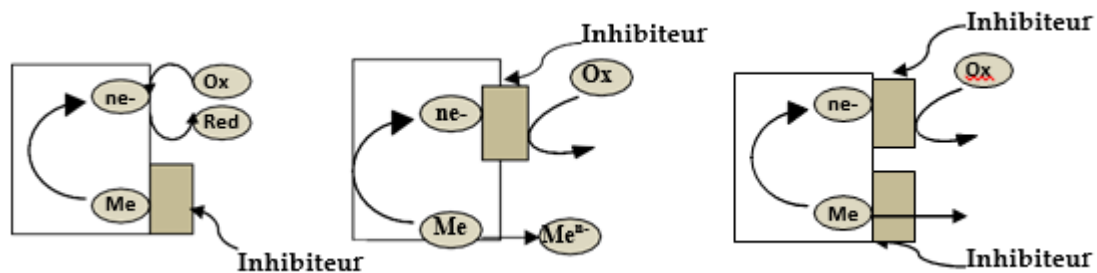


Figure 1.4 : Action inhibitrice sur la surface du métal a) inhibiteur anodique, b) inhibiteur cathodique, c) inhibiteur mixte [50]

b) Les inhibiteurs cathodiques

Ils sont généralement moins efficaces et moins dangereux que les inhibiteurs anodiques, ils agissent sur la réaction de l'oxygène sur la surface de l'acier par formation d'un film insoluble ou adsorbé sur les zones cathodiques ; ils induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion [49]. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH^- sur les cathodes.

Les inhibiteurs cathodiques les plus communément utilisés sont l'hydroxyde de sodium et carbonate de sodium qui sont supposées augmenter le pH près de l'acier et réduisent le transport de l'oxygène en couvrant la surface de l'acier. Le zinc, magnésium, manganèse et Nickel sont aussi utilisés [51].

c) Les inhibiteurs mixtes:

Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques. Ils agissent sur la partie anodique et les emplacements cathodiques et réduisent le taux de corrosion sans un changement considérable du potentiel de corrosion, généralement par adsorption sur la surface de l'acier et par conséquent l'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre à aéré ou siège de la réduction du proton en milieu acide).

- **Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film)**

- a) **Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique**

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant des atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption [52].

- La première, encore appelée adsorption physique, conserve l'identité des molécules adsorbées ; ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, entre les espèces adsorbées et la surface du matériau. Comme son nom l'indique, c'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En général la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 50 kJ/mol, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique, plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du matériau.

- La chimisorption au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, ... (tous ces atomes se distinguent des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [53].

- b) **Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat**

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple); ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [54].

Il existe deux types d'inhibiteurs qui agissent par formation d'un film inhibiteur en surface :

- ✓ Les inhibiteurs passifs qui agissent par passivation et formation d'un film inhibiteur en surface : ces inhibiteurs peuvent être des agents oxydants ou non

oxydants. Les agents oxydants se réduisent dans le processus d'oxydation en une autre molécule comme les ions chromates qui se réduisent en Cr_2O_3 , ou $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sur la surface du métal pour produire un oxyde protecteur mixte de chromates et oxydes ferriques [55]. Les agents non oxydants comme les benzoates et acétates sont d'abord adsorbés en surface avant de former le film passif.

- ✓ Les inhibiteurs précipitants : dans ce cas, une réaction de précipitation entre les cations du métal corrodé et l'inhibiteur conduit au dépôt d'un film barrière tridimensionnel sur la surface du métal. Les phosphates et les silicates sont des exemples d'inhibiteurs du type précipitant [52].

II.8.3. Méthode d'application des inhibiteurs dans le béton

Les principales méthodes d'application des inhibiteurs de corrosion dans le béton sont soit

:

- **L'adjuvantation**: l'inhibiteur peut être ajouté au béton frais ou à l'eau de gâchage « Adjuvant au béton », utilisé généralement comme mortier de réparation,
- **L'imprégnation en surface** : ou appliqué sur la surface du béton durci comme un traitement de consolidation et d'imperméabilisation pour protéger le béton, donc appelé inhibiteur de corrosion migrateur imprégné en surface.

Etude expérimentale

Chapitre III

Matériaux, conditions et techniques expérimentales

III.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales et électrochimiques, utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte et du montage, permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

III.2 Méthodes expérimentales

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal.

Selon les informations recherchées nous pouvons faire appel à l'une ou l'autre méthode; mais du fait de la complémentarité qui existe entre eux l'expert en corrosion est souvent obligé d'effectuer le maximum d'essais afin de cerner au mieux le phénomène.

III.2.1 Techniques électrochimiques

Comme nous avons pu le noter précédemment, la corrosion des aciers dans le béton est un processus électrochimique. Ce processus peut donc être naturellement suivi par des méthodes électrochimiques, Ces méthodes s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène étant donné les informations qu'elles fournissent.

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts :

- Les méthodes stationnaires
- Les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

III.2.1.1 Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

III.2.1.1.1 Chronopotentiométrie

Le potentiel auquel on se réfère est généralement le potentiel de repos, également appelé potentiel en circuit ouvert ou potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre.

Lorsqu'on plonge un métal dans un électrolyte donné, la nature de l'interface métal/solution varie avec le temps donc le métal prend par rapport à une électrode de référence, un potentiel qui évolue avec le temps pour se stabiliser à une valeur appelée : potentiel libre ou d'abandon. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable.

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques.

Le montage expérimental est simple (Fig III.1), on plonge en solution, dans une cellule électrochimique, l'électrode de travail (échantillon métallique à tester) et une électrode de référence (qui a un potentiel constant), Le potentiel est enregistré par un voltmètre jusqu'à sa stabilisation. On obtient ainsi une courbe potentiel-temps $E=f(t)$ renseignant sur les changements se produisant à la surface de l'électrode.

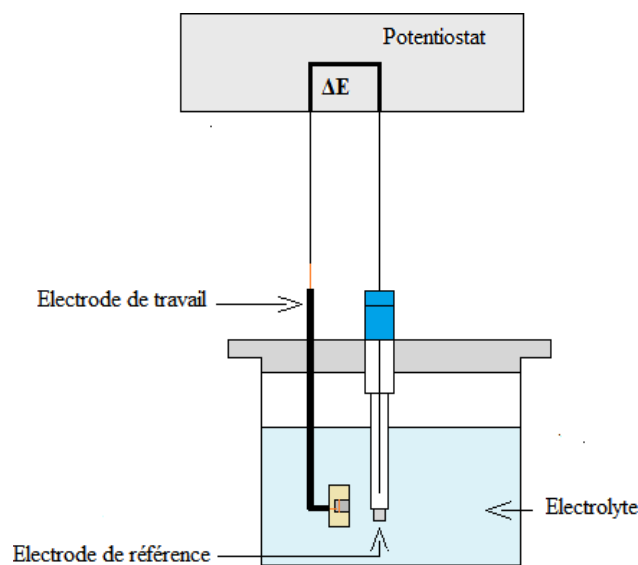


Fig III.1 : Schéma de montage permettant l'enregistrement du potentiel de corrosion d'un alliage.

En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié.

Ce potentiel n'est pas caractéristique du métal. Il dépend des conditions expérimentales liées au milieu (nature, pH, température...) et à l'état de surface du métal. Il correspond à un équilibre tel que les vitesses d'oxydation et de réduction du métal sont égales, c'est-à-dire, il n'y a pas de courant net traversant l'interface.

Durant l'enregistrement, le potentiel de corrosion n'atteint pas une valeur stationnaire immédiatement. Quatre situations (Fig III.2) peuvent se produire :

- Le potentiel augmente puis se stabilise (courbe a). Ce phénomène peut traduire l'apparition d'un phénomène de passivation d'un métal par une couche protectrice isolant le matériau de l'électrolyte. Ce comportement traduit généralement une évolution favorable.
- Le potentiel diminue puis se stabilise (courbe b). Il peut s'agir d'une corrosion continue.
- Le potentiel diminue dans un premier temps puis augmente et se stabilise (courbe c). Il peut s'agir de la destruction d'une couche de passivation préexistante suivie d'une nouvelle passivation du métal par un agent oxydant de la solution.
- Le potentiel augmente puis diminue et se stabilise (courbe d). Il peut s'agir de la formation d'une couche protectrice au premier contact de l'électrode suivie d'une destruction de la même couche par un phénomène de piqûres.

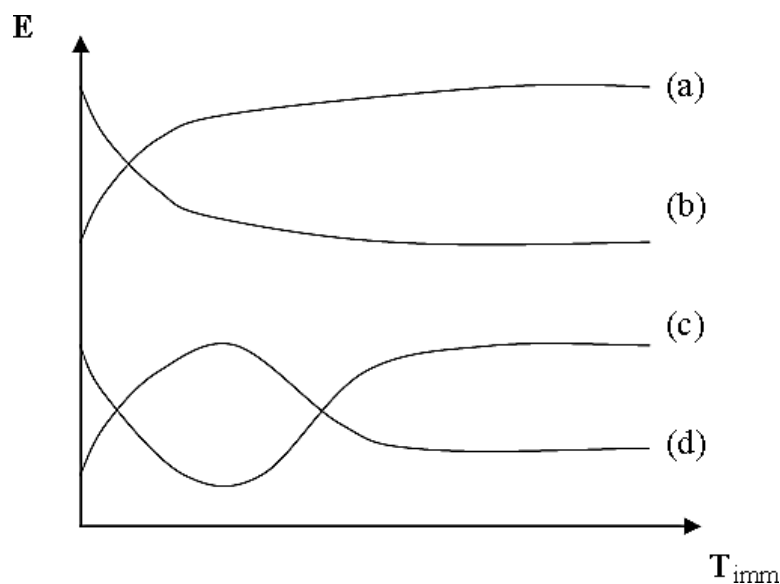


Fig III.2 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion [56].

Cependant la mesure du potentiel de repos ne donne aucune indication sur la vitesse de corrosion. Pour cela il est nécessaire de mesurer la valeur de l'intensité du courant de corrosion (notée I_{corr}).

III.2.1.1.2 Voltampérométrie

Les courbes intensité-potentiel $E=f(i)$ ou $i=f(E)$ représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et le contre électrode.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires :

- Transfert de charge ;
- Transfert de matière ;
- Adsorption des espèces sur l'électrode.

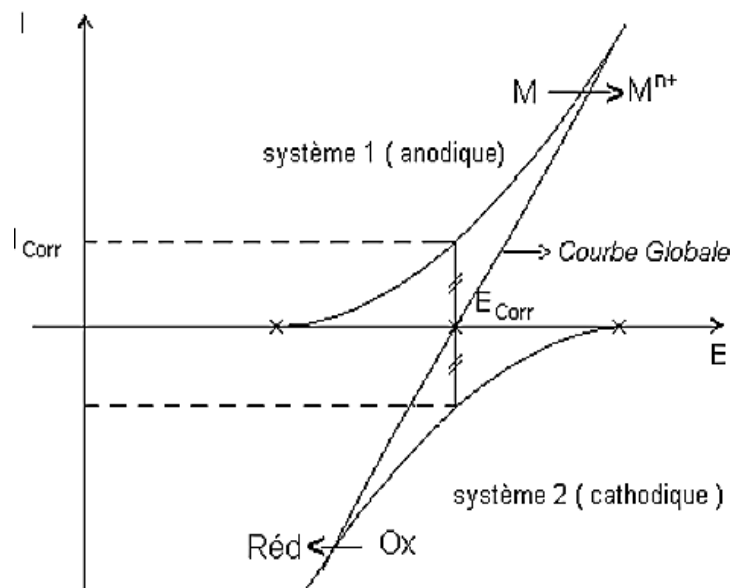


Fig III.3 : Courbe intensité-potentiel représentant un métal en situation de corrosion [57].

Un métal en situation de corrosion se place à un potentiel d'équilibre ou potentiel de corrosion E_{corr} pour lequel aucun courant global I ne passe. Compte tenu du fait que le métal est attaqué, cette situation pour laquelle $I=0$ traduit en fait un équilibre entre deux valeurs algébriquement antagonistes de courant (Fig III.3) :

- le courant anodique qui décrit l'attaque du métal suivant : $M \longrightarrow M^{n+} + ne^{-}$ (réaction anodique de dissolution)
- le courant cathodique qui correspond à la réduction du ou des oxydants présents dans la solution suivant : $Ox + ne^{-} \longrightarrow Red$ (réaction cathodique)

Par convention, la densité de courant est négative dans le domaine cathodique et positif dans le domaine anodique. Le potentiel de corrosion se situe à la valeur pour laquelle les composantes anodique et cathodique sont égales en valeurs absolues : $i_a = |i_c|$.

- **Détermination de la vitesse de corrosion**

- **Méthode d'extrapolation des droites de Tafel**

Cette méthode détermine la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion. Les courbes $\log i = f(E)$ qui représentent la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel présentent deux droites dites "droites de Tafel" (Fig III.4), et cette densité peut être déterminée à partir de la relation suivante [58] :

$$i_{\text{corr}} = \left[\frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \right] \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right) \quad (\text{III.1})$$

Où β_a et β_c les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

Sur le plan quantitatif, la mesure du courant, rapportée à la surface de l'électrode, permet de remonter à la vitesse de corrosion par un calcul basé sur l'application de la loi de Faraday selon l'équation (III.2) [56].

La quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode pendant une électrolyse est directement proportionnelle à la quantité d'électricité passant par la cellule, la vitesse de corrosion peut être reliée directement à la densité du courant de corrosion par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{M \cdot t \cdot i_{\text{corr}}}{n \cdot F} \quad (\text{III.2})$$

V_{corr} : vitesse de corrosion (g/sec.cm²) ;

M : masse atomique (g/mole) ;

t : temps d'immersion du métal dans la solution (seconde) ;

- i_{corr} : densité du courant de corrosion (A/cm^2) ;
 F : nombre de Faraday (96500 coulombs/mole) ;
 n : nombre d'électrons (valence).

L'intersection des droites de Tafel donne i_{corr} et E_{corr} (Fig. III.4)

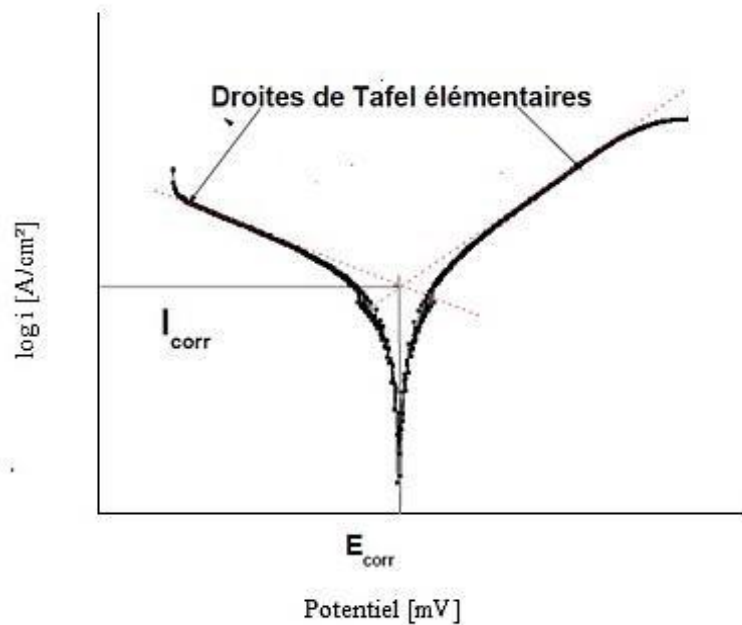


Fig III.4 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel [59].

▪ Méthode de la résistance de polarisation

Le principe de cette mesure consiste à tracer les courbes « intensité-potentiel » au voisinage du potentiel de corrosion E_{corr} (ex : ± 20 mV autour de E_{corr}) de l'échantillon concerné (Fig III.5), la mesure de la pente au voisinage immédiat du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation [60] :

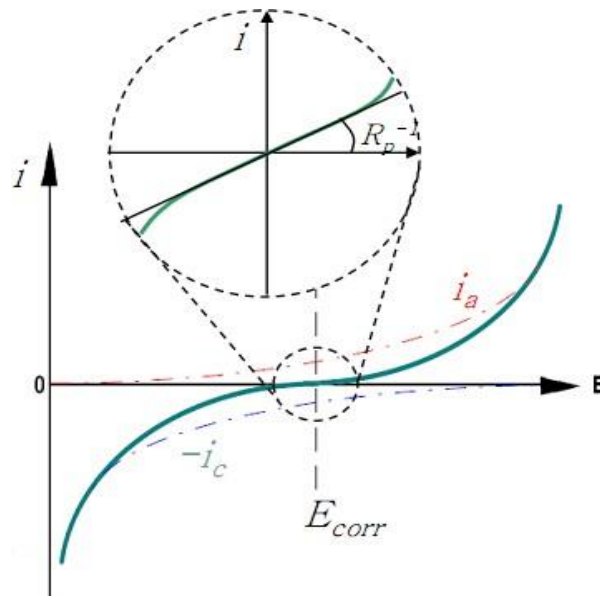


Figure III.5 : Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation [61].

La théorie électrochimique montre qu'en premier approximation, cette résistance de polarisation R_p est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion [61] :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{B}{i_{corr}} \quad (\text{III.3})$$

Où B est un terme constant ($B = \beta_a \cdot \beta_c / 2,3(\beta_a + \beta_c)$) dépendant du système étudié et qui peut être estimé à partir du tracé des droites de Tafel, Plus la résistance de polarisation est grande et plus le courant de corrosion, donc la vitesse de corrosion, est faible. La valeur de R_p traduit donc la résistance d'un matériau à la corrosion.

III.2.1.2 Technique transitoire (La spectroscopie d'impédance électrochimique)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est, entre autre, une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion.

III.2.1.2.1 Principe

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la

chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté $Z(2\pi f)$, qui dépend de la pulsation $2\pi f$ (Fig III.6).

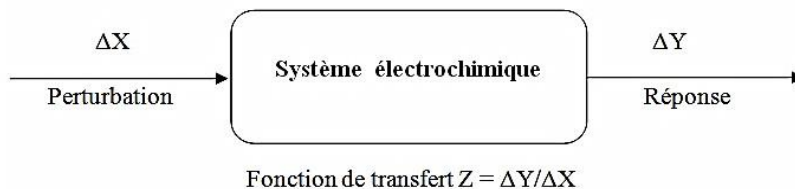


Fig III.6 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal (Fig III.7).

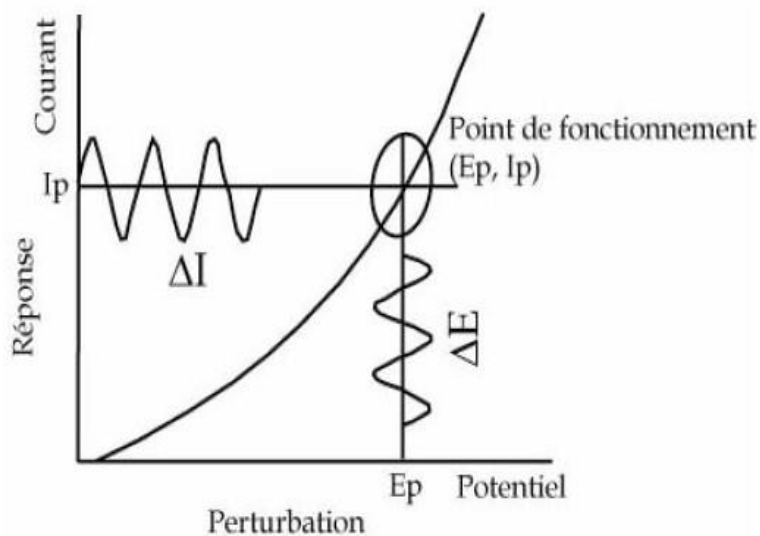


Fig III.7 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [62].

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées :

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $-\text{Im } Z(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $\text{Re } Z(2\pi f)$. Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.

- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\ln [Z (2\pi f)]$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln (f)$.

Seule la représentation dans le plan de Nyquist a ici été utilisée. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, et, lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé.

III.2.1.2.2 Interprétation des diagrammes de Nyquist

- **Transfert de charge**

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_c peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système [63], soit :

$$I = I_F + I_c \quad (\text{III.4})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (Fig III.8).

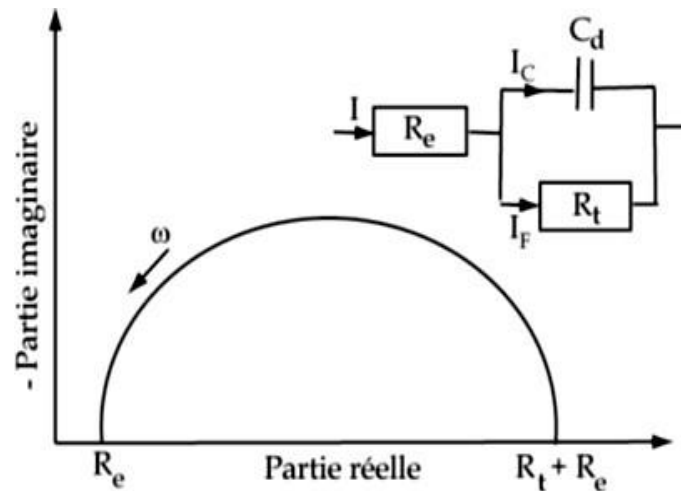


Fig III.8 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [62].

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_t est, quant à elle, traversée par le courant faradique.

- **Hétérogénéités de surface**

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [62]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (Fig III.9). La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur α . Si α est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celui d'une inductance et enfin pour $\alpha = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [62].

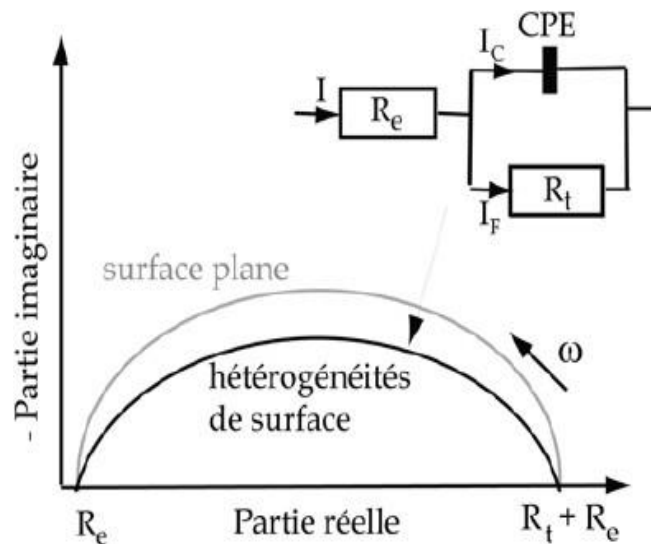


Fig III.9 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [62].

- **Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie**

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (Fig III.10). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple) [63].

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t .

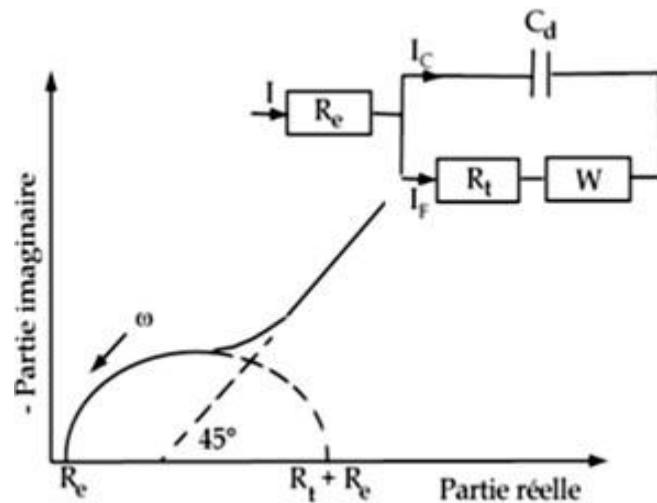


Fig III.10 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent [62].

- **Electrode poreuse**

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de $22,5^\circ$ avec l'axe des abscisses (Fig III.11).

L'impédance de Warburg, W , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée Z_D [64].

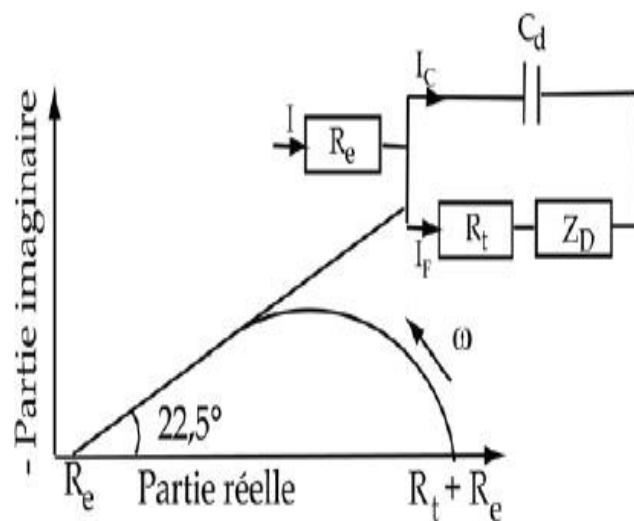


Fig III.11 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent [62].

- **Etape d'adsorption**

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (Fig III.12) [62]. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles.

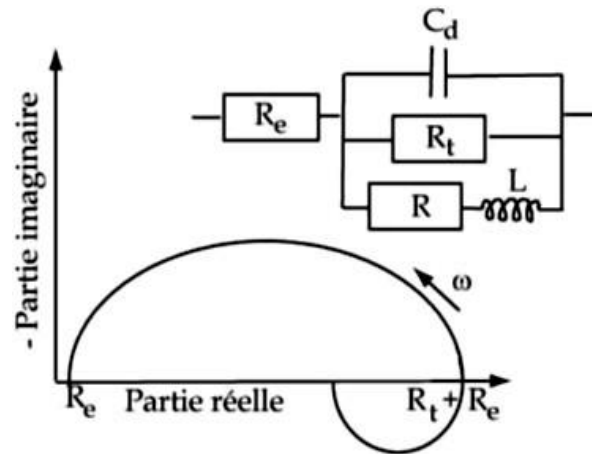


Fig III.12 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [62].

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

III.3 Conditions expérimentales

III.3.1 Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés dans cette étude sont:

- Un acier au carbone FeE500 utilisé classiquement en génie civile.

III.3.1.1 Composition chimique et caractéristiques mécaniques

A- L'acier au carbone

L'acier Fe E500 utilisé dans le cadre de notre travail est un acier doux coupé des barres d'armatures à haute adhérence de 12 mm de diamètre et d'une limite élastique de 500 MPa utilisées classiquement en génie civil, ces aciers ne sont pas définis par rapport à leurs

caractéristiques chimiques mais par rapport à leurs caractéristiques mécaniques. Ces armatures sont désignées HA12, Fe E500. La composition chimique et les caractéristiques mécaniques de cette nuance d'acier sont présentées au tableau III.1 et III.2 :

Tableau III.1: Composition chimique de l'acier d'armature Fe E500 utilisé.

Elément	Cu	Si	Mn	Mo	Fe
Composition %	0,37	0,23	0,36	0,2	reste

Tableau III. 2 : Caractéristiques mécaniques de l'acier d'armature Fe E500 utilisé.

Barres à haute adhérence (HA)	Limite d'élasticité (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Nuance Fe E	500	550	12,0

III.3.1.2 Préparation des électrodes de travail

- **Enrobage des échantillons**

Afin de réaliser nos essais, nous avons confectionné des électrodes de travail, ces dernières sont préparées à partir de nos échantillons (Fig III.13).

Les échantillons sont reliés à un fil en cuivre enfoncé dans un tube en verre et enrobés à froid dans une résine inattaquable par les solutions étudiées qui permet de délimiter une section circulaire libre et qui évite toute infiltration d'électrolyte.

Lors de ce travail de recherche, nous avons utilisé des échantillons de :

- 0,94 cm² de surface pour l'acier au carbone.

- **Préparation de la surface à étudier**

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, la surface à étudier subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste à :

- Un polissage mécanique à l'aide de disques abrasifs en carbure de silicium à différentes granulométries (100, 150, 320, 600, 800, 1000, 1200, 1500 et 2000).

C'est une opération qui consiste à rendre la surface lisse et brillante en supprimant les fissures, les aspérités et toutes les impuretés (produits de corrosion).

- Rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.
- Rinçage à l'acétone : c'est un dégraissage chimique qui élimine les corps indésirables.
- Rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces d'acétone.
- Séchage à l'air chaud pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures.

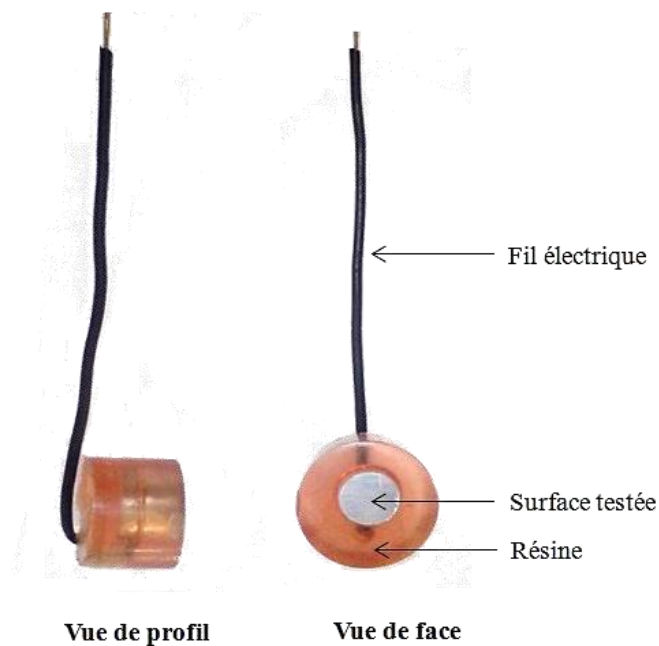


Fig III.13 : Electrode de travail (acier au carbone).

III.3.2 Milieu d'étude

La caractérisation du comportement à la corrosion de structure en béton armé est conditionnée par le vieillissement physique et/ou chimique de l'enrobage. Afin d'éviter cette étape de conditionnement de l'enrobage de béton, de nombreux auteurs ont choisi de travailler en solution simulant la solution interstitielle du matériau cimentaire [38,65-69].

La bibliographie présentée dans le chapitre II a montré que la corrosion des armatures dans le béton est principalement engendrée par l'action des ions chlorures ou de dioxyde de carbone présents, simultanément ou non, dans le béton. Un milieu corrosif pour les armatures pourra être représenté par un milieu simulant un béton sain contaminé ou non par les ions chlorures.

Différents solutions sont utilisées dans la littérature pour reproduire les caractéristiques chimiques d'un béton sain de façon simplifiée :

- Solution alcaline pour le béton sain : NaOH+KOH [65-67].

Pour simuler la phase aqueuse d'un béton pollué par des chlorures, nous avons introduit dans chacune des solutions utilisées les chlorures sous forme de NaCl [66, 67, 69].

Tableau III.3 : Composition pondérale des milieux d'étude.

Solutions	NaCl(g/l)	NaOH (g/l)	KOH (g/l)	pH
Milieu 1	30	/	/	7.2
Milieu 2	/	1	4,66	12.81
Milieu 3	30	1	4,66	12.86

III.3.3 Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour les essais électrochimiques est constitué :

- Une cellule électrochimique cylindrique est surmontée d'un couvercle qui permet d'adapter :
 - Electrode de travail (échantillon élaboré).
 - Electrode de référence au (Ag/AgCl) saturé en KCl : permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée. Le potentiel standard de cette électrode, à 25°C, par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 199 mV.
 - Contre électrode en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques).
- Un potentiostat de type **Autolab** pour le montage potentiodynamique et impédance métrique.
- Un micro-ordinateur muni d'un logiciel NOVA qui asservit le potentiostat et permet l'enregistrement des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance.

Les figures III.14 et III.15 illustrent ce montage expérimental :

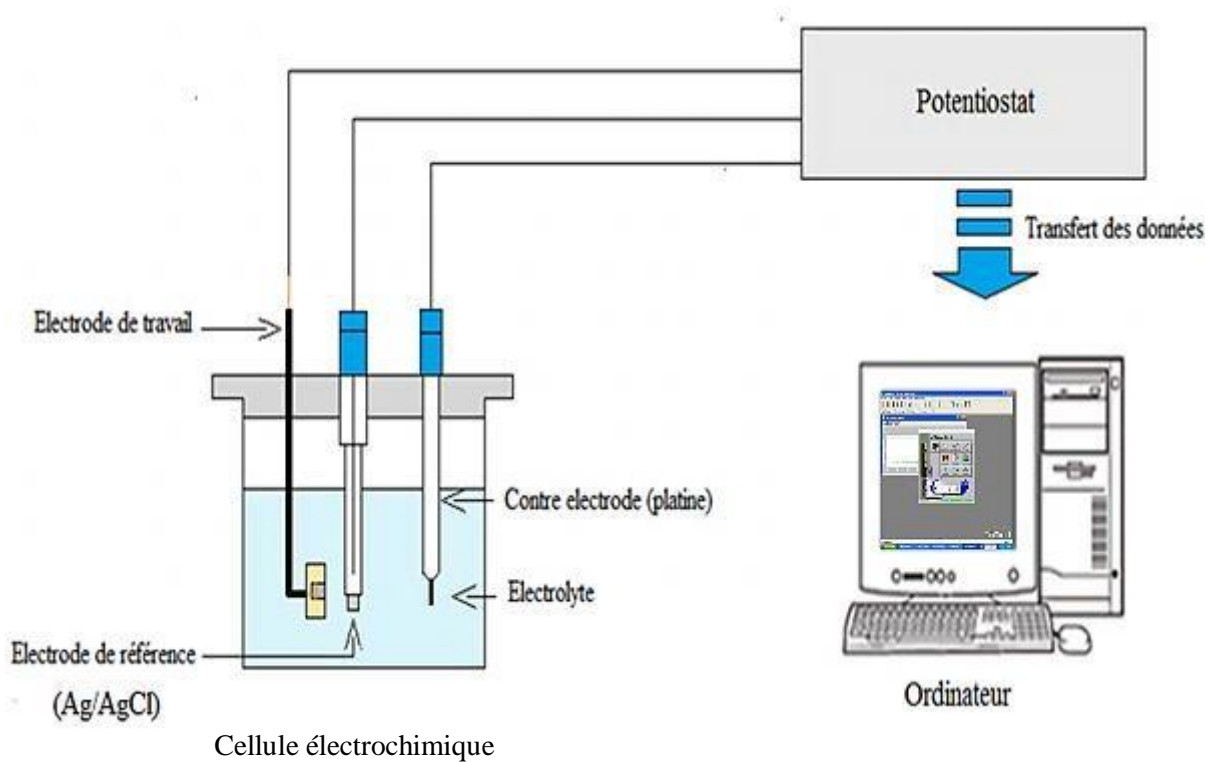


Fig III.14 : Schéma du montage pour les essais électrochimiques.

Cellule électrochimique

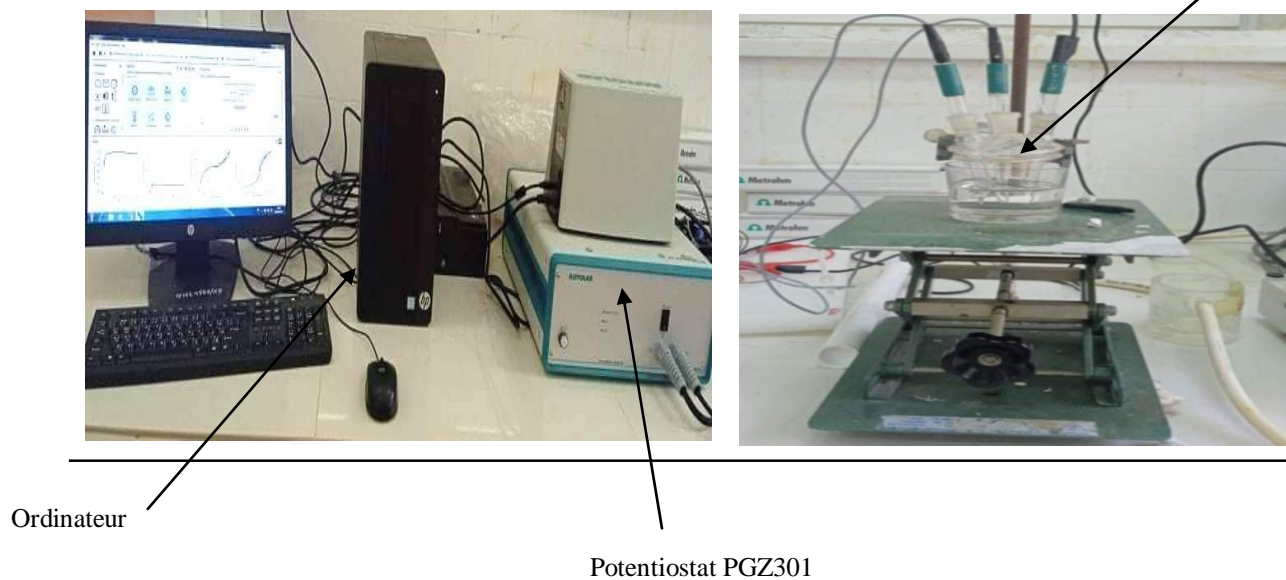


Fig III.15 : Montage électrochimique.

III.3.4 Conditions d'essai

Dans la réalisation des essais de cette recherche, un certain nombre de conditions ont été pris pour l'étude des phénomènes de corrosion, il s'agit de :

- La vitesse de balayage du potentiel : le choix de la vitesse de balayage en potentiel est important. Pour nos essais, nous avons choisi la vitesse de 30 mV/min.
- Le polissage avec un papier abrasif après chaque essai et le rinçage avec l'eau distillée et à l'acétone avant chaque essai.
- Les solutions utilisées sont normalement aérée et la température des essais est celle du milieu ambiant.
- Les solutions synthétiques similaires à la solution interstitielle d'un béton sain sont utilisées immédiatement après préparation afin d'éviter le phénomène de carbonatation.
- Le pH des solutions est vérifié avant chaque expérience par un pH-mètre.

Chapitre IV

Identification du comportement de l'acier FeE500 dans les solutions interstitielles du béton simulées

IV.1. Introduction

Dans cette partie, des essais électrochimiques ont été réalisés pour caractériser l'efficacité inhibitrice de notre corrosion testés. Pour ce faire, différentes techniques électrochimiques ont été utilisées pour évaluer le mécanisme de corrosion d'échantillons en acier, immergés directement dans une solution corrosive à concentrations croissantes de l'inhibiteur étudié Na_2HPO_4 .

IV.2. Procédure Expérimentale

L'organigramme suivant présente la procédure expérimentale préconisée dans les mesures électrochimiques illustré par la figure IV.1.

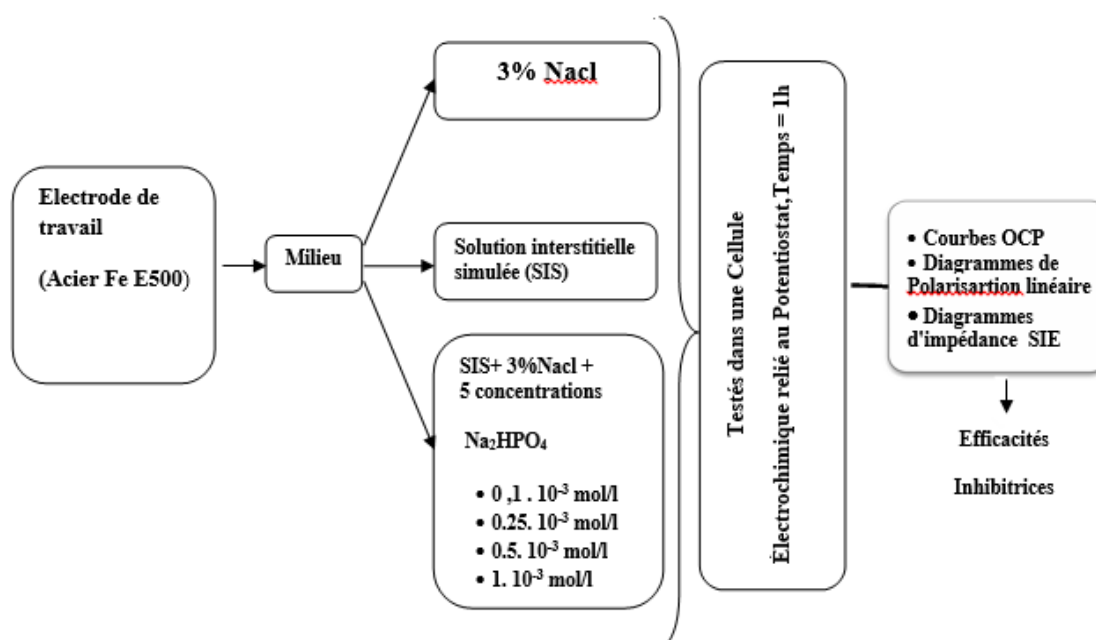


Figure IV.1 : Organigramme de la procédure expérimentale-mesures électrochimiques-

IV.3. Effet des ions Chlorures sur le comportement de l'acier FeE500 en absence d'inhibiteur.

IV.3.1. Evolution du potentiel d'abandon

Les valeurs du potentiel à circuit ouvert ont été mesurées et tracées en se référant à une électrode Ag/AgCl. Tous les tests ont été réalisés après 1h d'immersion dans la solution électrolytique.

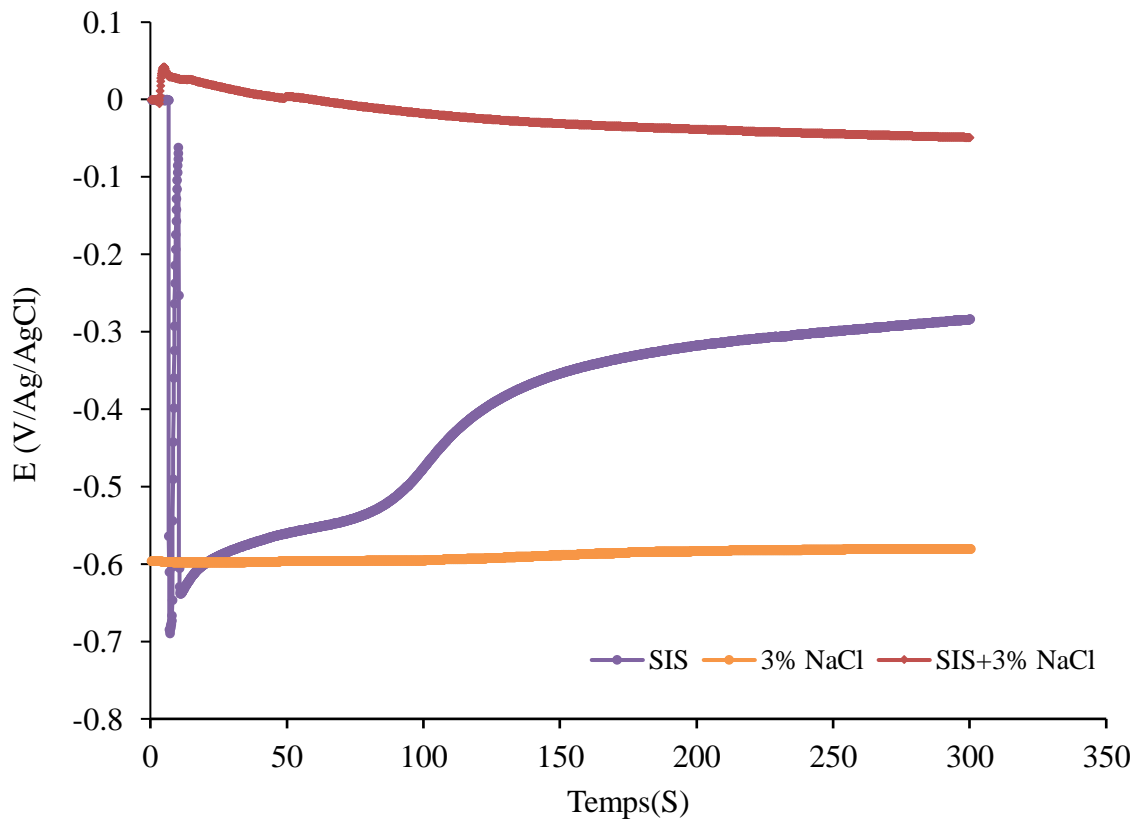


Figure IV.2 : Diagrammes OCP pour l'acier immergé dans les trois milieux sans inhibiteurs.

IV.3.2. Courbe de polarisation.

Les courbes de polarisation intensité – potentiel de l'interface métal/solution ($\log(I) = f(E)$) sont obtenues par potentiodynamique le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue avec une vitesse de balayage de 0,5mV/S.

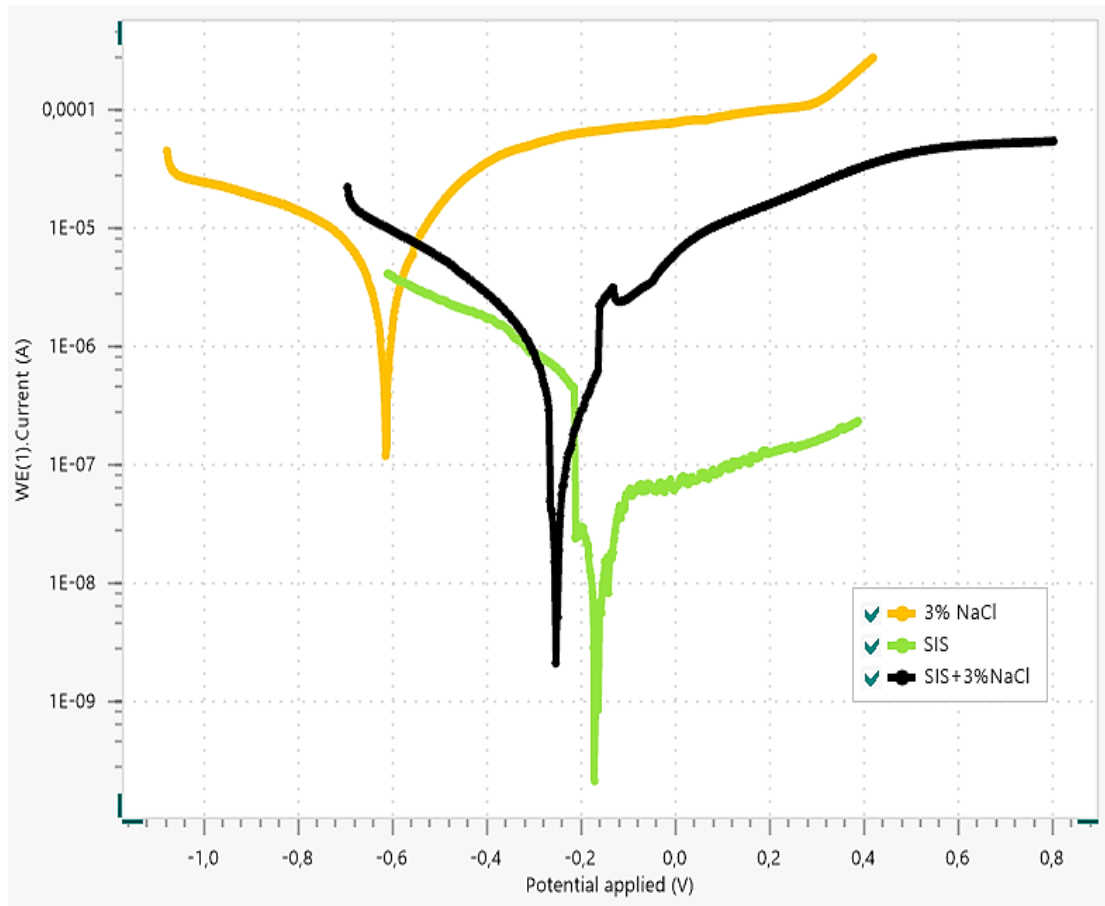


Figure IV.3 : Effet des ions chlorures sur les courbes de polarisation des échantillons en acier Fe E500.

En milieu alcalin, la présence des ions OH^- génère une formation des oxydes et des hydroxydes de fer plus ou moins stables sur la surface métallique[21]. Ainsi il est utile de dire que l'alcalinité du béton protège l'acier.

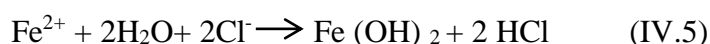
La nature du film passif formé sur la surface de l'acier dans une solution alcaline, comme celle trouvée dans le béton est attribué à la présence de la magnétite Fe_3O_4 et/ou l'hématite Fe_2O_3 [22, 52] ou à la présence de lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ [58].

L'examen des résultats obtenus montre que l'ajout des ions chlorures dans la solution simulée SIS provoque un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives, et l'augmentation de la densité de courant de corrosion.

Les courbes de polarisation présentées sur la figure IV.7 montrent la même tendance que la variation de potentiel d'abandon et mettent en évidence l'effet négatif d'ajout des ions chlorures sur le comportement à la corrosion de l'acier Fe E500 dans la solution synthétique.

Sur la base de ces résultats, nous pouvons expliquer les phénomènes de dissolution de cet acier comme suit [52]:

En présence des chlorures, les ions chargés positivement Fe^{2+} attirent les anions chargés négativement tels que les chlorures Cl^- au voisinage de la piqûre :



Cette réaction diminue le pH au voisinage de l'amorce de la piqûre et entraîne le mécanisme auto catalytique de propagation de la piqûre, la solution acide accélère la dissolution anodique qui, à son tour, augmente la concentration des chlorures dans la piqûre. Il se forme alors une couche insoluble de $Fe(OH)_3$ à l'ouverture de la piqûre. Cette couche restreint la sortie des ions Fe^{2+} , mais elle permet la migration des chlorures vers l'intérieur de la piqûre, ce qui maintient ainsi une forte concentration d'acide dans la piqûre favorisant sa nature auto catalytique [11].

Tableau 4.1 : Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier immergé dans les milieux sans présence d'inhibiteurs.

Milieux	E_{corr} (mv) (Ag/Agcl)	I_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mm/an)	R_p (Ω)
3%NaCl	-612.75	$2.8396 \cdot 10^{-6}$	0.032996	13206
SIS	-0,16985	$6,2244 \cdot 10^{-9}$	0.000072327	$1,378 \cdot 10^6$
SIS+3%NaCl	-252.17	$8,3877 \cdot 10^{-7}$	0,0097465	75964

L'acier immergé dans une solution SIS présente une densité de courant de corrosion très faible ($6,2244 \cdot 10^{-9} A/cm^2$) soit par conséquent une faible vitesse de corrosion due à une passivation de l'acier liée à une faible solubilité des oxydes ; une couche dense et fine protectrice se forme à l'interface métal/ solution alcaline[22,52].

IV.3.3. Tracé de diagramme d'impédance électrochimique.

la figure IV.4 représente diagrammes de Nyquist d'impédance de l'acier FE E500 absence d'inhibiteur.

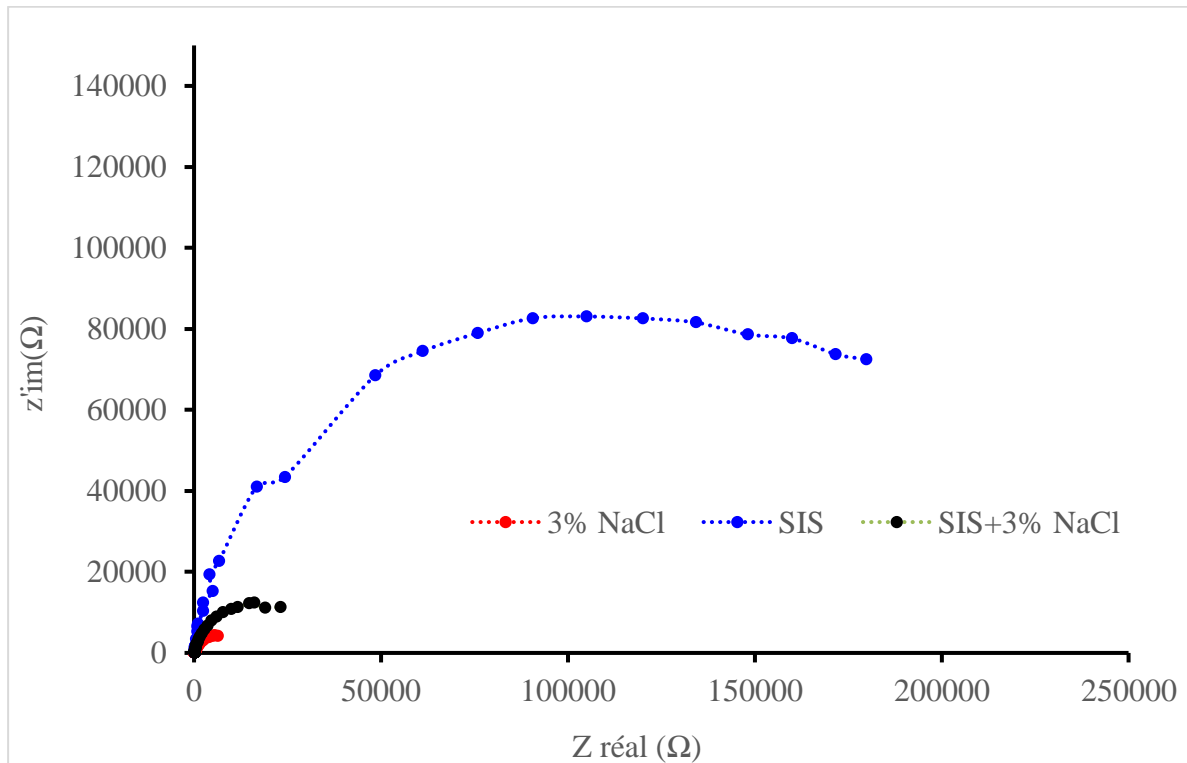


Figure IV.4 : Effet des ions chlorures sur les courbes d'impédance des échantillons en acier Fe E500.

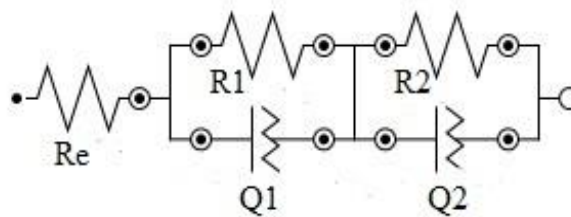


Figure IV.5 : circuit électrique équivalent

Re : résistance d'électrolyte
 R1 : résistance de transfert de charge
 Q1 : capacité double couche
 Q2: capacité

IV.4. Comportement de l'acier FeE500 dans la solution interstitielle simulée SIS polluée par les ions chlorures en présence d'inhibiteur.

IV.4.1. Courbes Potentiel-temps.

La figure IV.6 représente les courbes de stabilisation OCP en fonction des différentes concentrations du Mono hydrogène phosphate de sodium (Na_2HPO_4) dans SIS en présence de 3% NaCl.

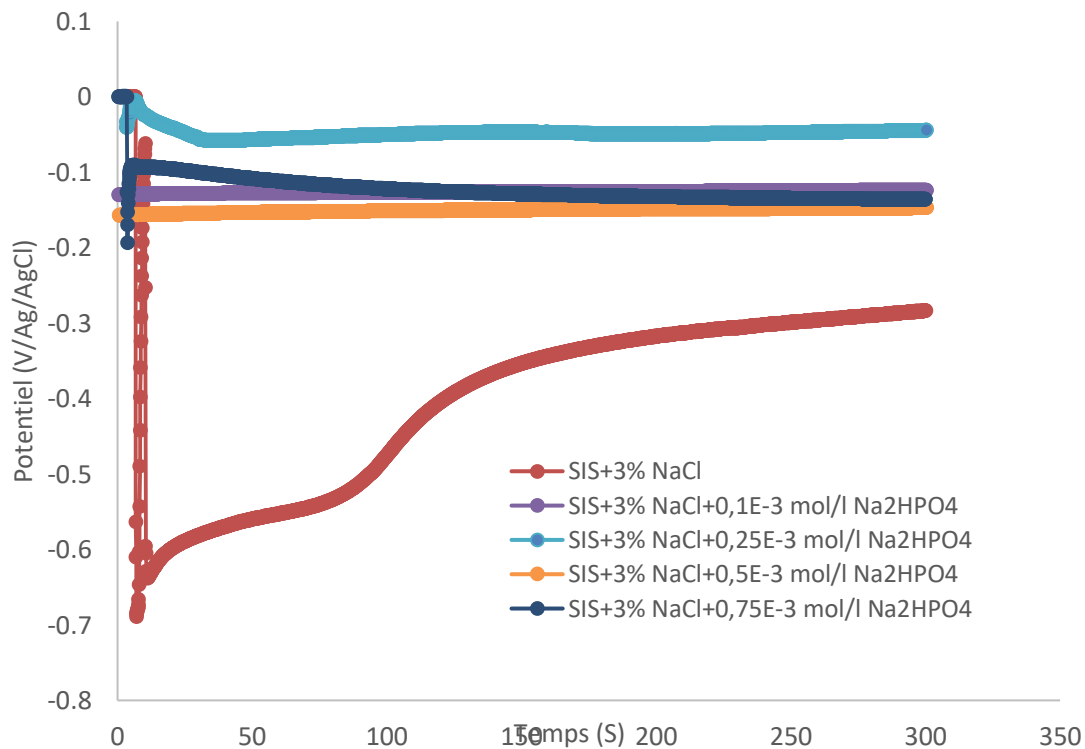


Figure. IV.6.: Courbes de stabilisation OCP en fonction des différentes concentrations du Na_2HPO_4 dans SIS+3%NaCl.

On remarque une diminution des potentiel E_{ocp} vers des valeurs anodiques dans le milieu d'étude pour les différentes concentrations étudiées jusqu'à atteindre des valeurs stables.

A comparer avec la solution à blanc (en absence d'inhibiteurs) ; on constate d'après la figure IV.6 que pour les différentes concentrations ajoutées en inhibiteur, le potentiel est supérieur à celui de référence ; indiquant par conséquent une protection contre la corrosion.

Une concentration de $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ est la concentration optimale.

IV.4.2. Courbe de polarisation $\text{Log } i = f(E)$:

La figure IV.7 illustre les courbes de polarisation linéaire à différentes concentrations en inhibiteurs dans le milieu SIS+3% NaCl.

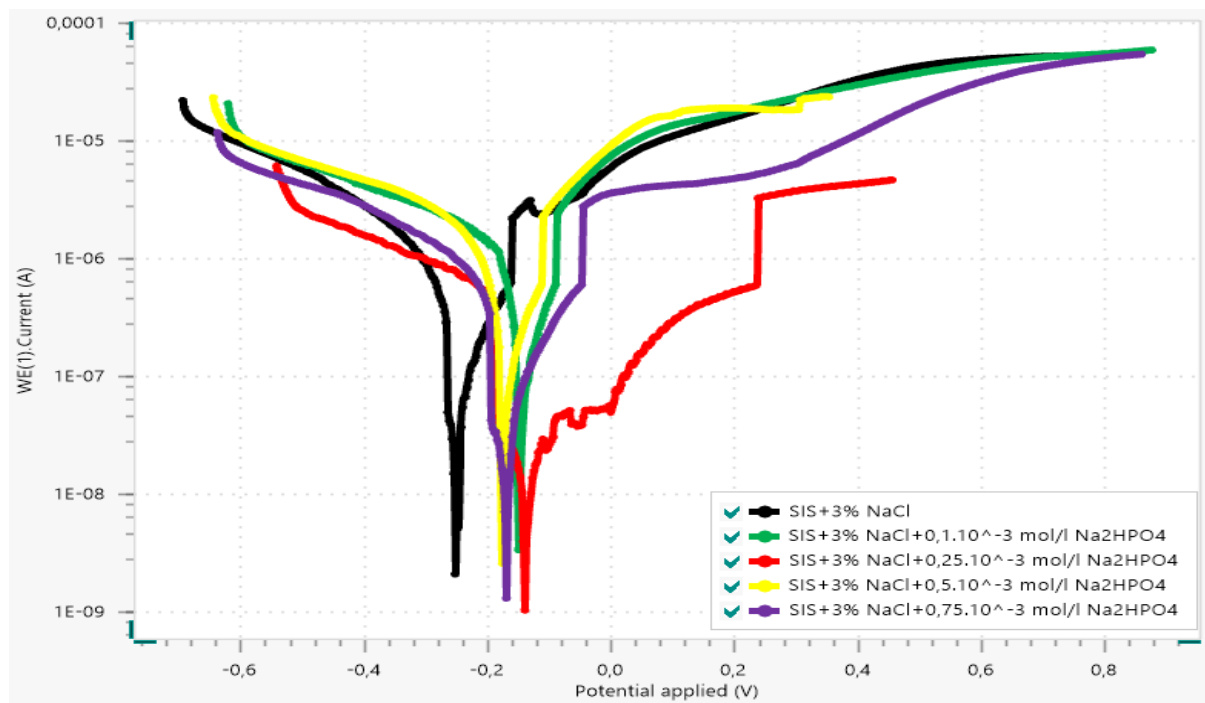


Figure IV.7: Courbes de Polarisation linéaire pour les différentes concentrations du Na_2HPO_4 dans Milieu SIS+3% NaCl.

Tableau IV.2: Paramètres électrochimiques relatifs aux mesures de polarisation linéaire de l'acier exposé aux Milieu SIS+3% NaCl en présence d'inhibiteur.

Concentration	E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	I_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mm/an)	R_p (Ω)	EI
Sans inhibiteur	-252,17	8, 3877 E-07	0,0097465	75964	
0, 1.10 ⁻³ mol/L Na_2HPO_4	-150.47	2,3667E-07	0,0027501	80642	71%
0,25.10 ⁻³ mol/L Na_2HPO_4	-139.97	2,133E-08	0.00024785	1,9613.10 ⁶	97%
0,5.10 ⁻³ mol/L Na_2HPO_4	-175.74	1,6702E-07	0,0019408	91424	80%
0,75.10 ⁻³ mol/L Na_2HPO_4	-169,02	3,0309E-07	0,0035219	1,12550.10 ⁵	63%

Les paramètres électrochimiques déduisent que à travers les courbes de polarisation sont illustrés dans tableau IV.2, à travers lequel, on constate que le courant de corrosion diminue progressivement en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur confirmant ainsi un pouvoir protecteur du produit testé.

On détecte d'autre part, qu'à une certaine concentration de Na_2HPO_4 qui est dans ce cas la concentration optimale d'une valeur de $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ une augmentation du potentiel dans le sens positif justifiant une protection cathodique contre la corrosion de l'acier. Et une diminution du courant de corrosion avec une l'efficacité de la protection maximale de 97%.

On remarque que la densité de courant de corrosion détectée est le plus faible pour la concentration optimale. Cet écart observé confirme l'effet bénéfique de l'addition de Na_2HPO_4 au milieu corrosif.

IV.4.3. Tracé de diagramme d'impédance électrochimique :

Le tracé dans le plan de Nyquist obtenus est illustré dans la figure IV.8 pour les différentes concentrations.

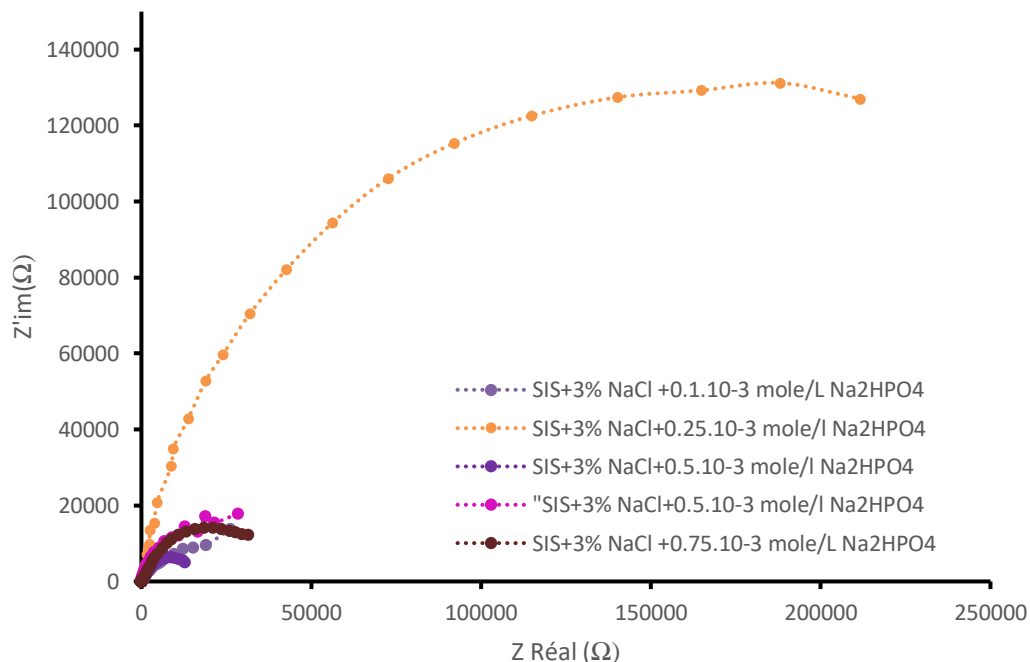


Figure IV.8 : Courbes d'impédance pour les différentes concentrations du Na_2HPO_4 dans Milieu SIS+3%NaCl

le modèle de circuit ajusté était R(QR)(QR) ou les paramètres de circuit sont la résistance de solution R_e , la résistance de transfert de charge de R_1 . La capacité Q_2 . Les résultats des paramètres de circuit obtenus sont énumérés dans le tableau.

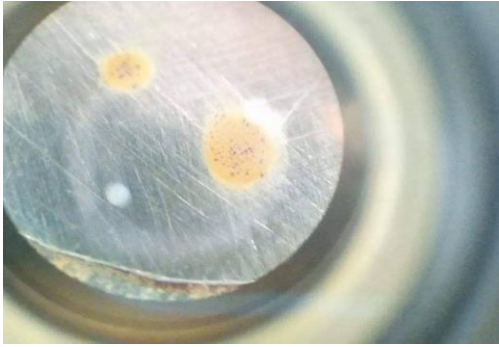
Tableau IV.3 : paramètre et efficacité inhibiteur de la corrosion de Na_2HPO_4 dans $SIS+3\%NaCl$

Elément	Blanc	0.1	0.25	0.5	0.75
R_1 ($\mu.cm^2$)	38.598	50.132	94.241	57.287	32.915
Q_1 ($\mu_f.cm^2$)	$3.36.10^{-05}$	$1.61.10^{-05}$	$1,05.10^{-06}$	$1.74.10^{-05}$	$2.27.10^{-05}$
n_1	0.85407	0.71869	0.99792	0.79567	0.88438
R_2 ($\Omega.cm^2$)	14533	19754	270970.7	13087.17	16372
R_3 ($\Omega.cm^2$)	16648	16123	$3.14.10^{+05}$	17259	18976
Q_2 ($\mu_f.cm^2$)	$4.01.10^{-05}$	$1.50.10^{-05}$	$1.96.10^{-07}$	$4.58.10^{-06}$	$1.04.10^{-5}$
n_2	0.75548	0.74216	0.81076	0.7998	0.7585
$E_i(Qdc)$	/	52.08	96.87	48.21	32.44
$E_i(Qf)$	/	62.59	99.51	88.57	74.06

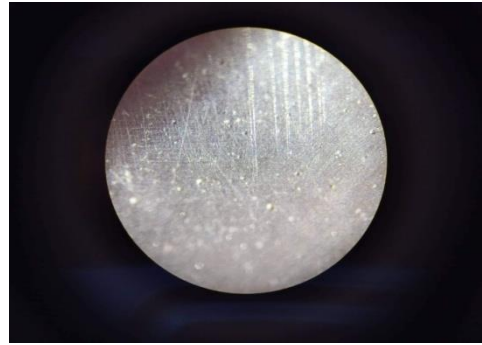
D'après les résultats de la figure IV.8 et du tableau IV.3, on constate que les valeurs des résistances de transfert de charge deviennent plus importantes pour la concentration optimale qui est $0,25.10^{-3}$ mol/l dans le milieu dans le milieu d'étude. Au-delà de ces taux d'inhibition, on constate une diminution des résistances. Par ailleurs, la capacité double couche du film évolue dans le sens inverse et atteint une valeur faible dans le cas de concentration optimale. Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier [59].

IV.5. La surface de l'acier suivant les déférant durées d'immersion dans le milieu $SIS+3\%NaCl$.

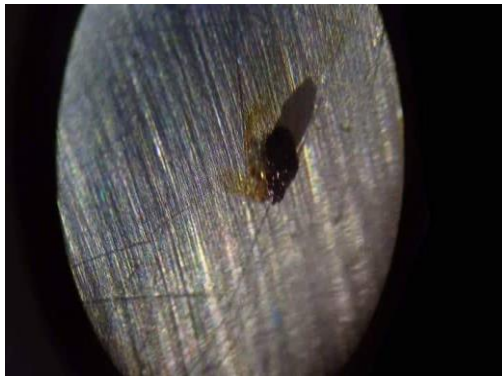
A travers l'examen de la microstructure de l'acier immergé dans une solution à concentration optimale en Na_2HPO_4 pendant 1 jour dans $SIS+3\% NaCl$, on constate d'après la figure IV.9, l'absence de toute trace de corrosion ; une fine couche de couleur grise couvre toute la surface



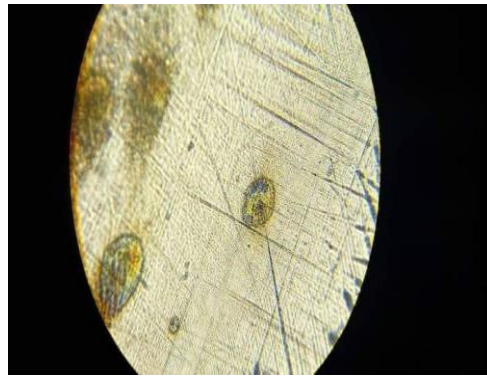
$C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$



$C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$



$C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$



$C(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Figure IV.9 : Examen microscopique de l'acier immergé dans une solution à différentes concentrations en Na_2HPO_4 pendant 1 jour dans SIS+3% NaCl.

Conclusion générale

L'application d'inhibiteurs de corrosion est l'une des techniques utilisées pour l'inhibition d'une corrosion possible des armatures dans les structures en béton armé. Cette technique réduit le taux de corrosion en bloquant les sites de réactions anodiques, cathodiques, ou les deux en même temps. Il est essentiel que l'inhibiteur non seulement pénètre à travers les pores du béton, mais aussi parvient à accéder à l'armature dans des concentrations suffisantes pour inhiber la corrosion.

La protection des armatures par un inhibiteur a été testé dans cette étude en utilisant un inhibiteur à base de phosphate qui (Na_2HPO_4) par des mesures électrochimiques dans des solutions synthétiques simulant les pores du béton contaminé par les ions chlorures, Et ceci afin d'assurer une concentration suffisante d'inhibiteur au niveau de l'armature.

L'étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans des solutions contenant différentes concentrations en inhibiteur a révélé que l'addition de concentrations croissantes en inhibiteurs influe considérablement sur l'efficacité inhibitrice jusqu'à atteindre une concentration optimale au-delà de laquelle les vitesses de corrosion commencent à augmenter et par conséquent le taux de protection diminue.

L'évaluation des efficacités inhibitrice de notre inhibiteur ont révèlent qu'une concentration optimale de $0,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l de Na_2HPO_4 procure la meilleure protection contre la corrosion justifiée par les paramètres électrochimiques obtenus à l'aide des tests de SIE et polarisation.

A travers l'observation de l'état de surface. On ne détecte aucune trace de corrosion pour une concentration optimal $0,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l de Na_2HPO_4 . Tandis que des grandes taches de rouille indiquant une corrosion localisée ont été signalées sans ajout de l'inhibiteur. Ces taches apparaissent à nouveau au-delà de la concentration optimale mais avec des tailles très réduites. En effet, cette analyse confirme que notre inhibiteur à base de phosphate protège l'acier et retarde l'amorçage de la corrosion dans un béton exposé à un milieu pollué par les chlorures.

Références bibliographiques

- | | |
|------|--|
| [1] | Jean-Pierre Mougin, Le Béton armé, Edition Eyrolles, p.13. 2000.
Centre d'information sur le ciment et ses applications. " Les constituants des bétons et des mortiers", Tome I, paris, 2005. |
| [2] | V.S. Ramachandran, Ralph M. Paroli, James J. Beaudoin, and Ana H. Delgado, Handbook of thermal analysis of construction materials, Noyes Publications, p. 37, New York, 2002. |
| [3] | Centre d'information sur le ciment et ses applications, La normalisation française des ciments, p.6, paris, 2001. |
| [4] | Nicolas HYVERT, Thèse de doctorat, Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2009. |
| [5] | Centre d'information sur le ciment et ses applications. "Ciments et bétons", paris, 2005. |
| [6] | Nasser Abdelkader, Thèse de doctorat, La corrosion des aciers dans le béton à l'état passif et par carbonatation : Prise en compte des courants galvaniques et des défauts d'interface acier – béton, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2010. |
| [7] | Jacques Lamirault, Henri Renaud, Le béton armé Guide de calcul, Edition Foucher, p.38, Paris, 1993. |
| [8] | Michel Dupeux, Aide-mémoire science des matériaux, p. 221, Edition Dunod, Paris, 2004. |
| [9] | Jean- Jacques Lamoreux, Sciences des matériaux, Précis de corrosion, p.93, Ed, Beauchemin, 1994. |
| [10] | Pierre-Jean Cunat, Technique d'ingénieur, Aciers inoxydables, Critères de choix et structure, P M4540 17, France, 2000. |
| [11] | C.A. Apostolopoulos, V.G. Papadakis, Consequences of steel corrosion on the ductility properties of reinforcement bar, Construction and Building Materials, Vol 22, pp. 2316–2324, 2008. |
| [12] | J.A. González, S. Feliú, P. Rodriguez, E. Ramirez, C.Alonso, C. Andrade, Some questions on the corrosion of steel in concrete – Part 1: when, how and how much steel corrodes, Materials and Structures, Vol 29, pp. 40-46, janvier-février 1996. |
| [13] | Yves F. Houst, Folker H. Wittmann, Depth profiles of carbonates formed during |

	natural carbonation, Cement and Concrete Research, Vol 32, pp.1923–1930, 2002
[15]	Nicolas HYVERT, Thèse de doctorat, Application de l’approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2009.
[16]	D.D.L. Chung, Corrosion Control of Steel-Reinforced Concrete, Journal of Materials engineering and performance, Vol 9, issue 5, pp. 585-588, 2000.
[17]	G. Balabanić, N. Bićanić, A. Dureković, The influences of w/c ratio, concrete cover thickness and degree of water saturation on the corrosion rate of reinforcing steel in concrete, Cement and Concrete Research, Vol 26, pp. 761-769, 1996.
[18]	Fiche technique, corrosion des aciers dans le béton, oxand, France, 2002.
[19]	M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques, Cement and Concrete Composites. Vol 25, pp 491–502, 2003.
[20]	F. Paradis, V. Lapointe, S.Fellah, M. Jolin et J. Marchand, Avancement des travaux sur l’étude de la corrosion des armatures à l’université laval, Septième édition des Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton, Toulouse, France, pp.16-19, 20 juin 2006.
[21]	J.L Smith et Y.P Virmani, Materials and méthodes for corrosion control of reinforced and prestressed concrete structures in new construction, 76pp, Federal highway administration, virginia, 2000.
[22]	M. Hélie, Matériaux métalliques – Phénomènes de corrosion, Cours CEA/IUP Génie des Matériaux, Université d’Evry, p. 43,44. 2006.
[23]	Centre d’informations sur le ciment et ces applications, Les bétons et les ouvrages en site maritime, T93, paris.
[24]	Mohamed A. el Reedy, Steel-Reinforced Concrete Structures, Gulf of Suez Petroleum Company, Cairo, Egypt, p.21, 22, 2008.
[25]	Ir C. Ployaert, La corrosion Des armatures des bétons Armés et précontraints, T1, Fédération de l’Industrie Cimentière Belge, Bruxelles, p.7, Novembre 2009.
[26]	John Proomfield, Corrosion of steel in concrete, understanding, investigation and repair, E&FN SPON, London and new york, 1997.
[27]	David Conciatori, Thèse de doctorat, effet du microclimat sur l’initiation de la corrosion des aciers d’armature dans les ouvrages en béton armé, Ecole polytechnique fédérale de lausanne, 2006.

- [28] Christophe Carde, Pathologie de la corrosion des armatures, Laboratoire d'études et de recherches sur les matériaux LERM, juillet, août pp. 61-63, 2006.
- [29] Adrian Muntean, Michael Böhm, A moving-boundary problem for concrete carbonation: Global existence and uniqueness of weak solutions, Journal of Mathematical Analysis and Applications. Vol350, pp. 234–251, 2009.
- [30] M.A. Peter, A. Muntean 1, S.A. Meier, M. Böhm, Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study, Cement and Concrete Research. Vol 38, pp.1385–1393, 2008.
- [31] Fiche technique, corrosion des armatures - carbonatation, oxand, France, 2002.
Woo-Yong Jung, Young-Soo Yoon, Young-Moo Sohn, Predicting the remaining service life of land concrete by steel corrosion, Cement and Concrete Research, Vol 33, pp. 663–677, 2003.
- [32] P. Dangla a, W. Dridib, Rebar corrosion in carbonated concrete exposed to variable humidity conditions. Interpretation of Tuutti's curve, Corrosion Science, Vol 5, pp. 1747–1756, 2009.
- [33] J.L. Garciaz, E. Marie victoire, Durée de vie des ouvrages – Approche prédictive performantielle, Agence nationale de la recherche, p. 22, 2008.
- [34] D.Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Vol. 12 de Traité des matériaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, p.76, 1993.
- [35] Guy Taché, André Raharinaivo, Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion, Comité Scientifique et Technique de l'AFGC et CEFACOR (Centre Français de l'Anti- Corrosion), p. 11, Novembre 2003.
- [36] Véronique Nobel Pujol-Lesueur, Thèse de doctorat, Etude de mécanisme d'action du monofluoro-phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton, Université Pierre et Marie curie – Paris 6, 2004.
- [37] Quang Thanh Nguyen, Sabine Caré, Yves Berthaud, A.Millard, Fissuration du béton soumis à la corrosion ; l'objet Volume 8 – n°2, p.1-8, 2005.
- [38] Amarni Lynda, Mémoire de Magister, Durabilité des éléments en béton armé en milieu agressif, corrosion des armatures, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2012.
- [39] AA. Almusallam, Effect Of Degree Of Corrosion On The Properties Of Reinforcing Steel Bars, Construction and building materials, Vol 15, pp 361-368, 2001.
- [40] Laidi Babouri, Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu

- [41] salin, Mémoire de magister, Université du 20 août 1955 – Skikda, 2008.
- [42] B. Grosogeat, P. Colon, La Corrosion, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, p.14, 2009-2010.
- [43] B. Elsener, Corrosion rate of steel in concrete—Measurements beyond the Tafel law, Corrosion Science, Vol 47, pp 3019–3033, 2005.
- [44] Morris W., Vico A., Vazquez M., The performance of a migrating corrosion inhibitor suitable for reinforced concrete, Journal of Applied Electrochemistry, 33 (2003), 1183–1189.
- [45] Hackerman N., Schmidt H. R., Corrosion, 5 (1949), 237 Cement and Concrete Research, Vol 40, pp1451–1458, 2010.
- [46] Kuznetsov Y. I., Protection of Metals, 38 (2002), 103.
- [47] Fiaud C., Lemaitre C., Pebere N., Inhibiteurs de corrosion In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès, Sciences publications, (2002), 245-266.
- [48] Boummersbach P., Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Thèse de Doctorat, 2005, Toulouse – France
- [49] Virmanj P., Clemena G. G., Corrosion protection concrete bridges, Rapport N° FHWa- RD-98.088, (1998), Federal Highway Administration publications research, p.72.
- [50] Baboian R., Corrosion Tests and Standards ASTM, Philadelphia, 1995
- [51] Joceline J. (Setra), Taché G. (CEBTP), Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion, 2008, AFGC, Paris, p. 107
- [52] Cafferty E. Mc., Introduction to Corrosion Science, Springer Science Business Media, 12 (2010), 357-402.
- [53] Saha G., Kurmalh N., The mechanism of corrosion inhibition by phosphate- based cooling system corrosion inhibitors. Corrosion, 42 (1986), 233-235
- [54] Beldjilali F., Essais sur l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 en milieu acide HClO₄ 1M, Projet de Fin d'études en chimie et génie des procédés, (2005), Université de Tlemcen, Algérie
- [55] Cafferty E. Mc., Bennett M. K., Murday J. S., Corrosion Science, 559 (1988), 28.
- [56] AA.Almusallam, Effect Of Degree Of Corrosion On The Properties Of Reinforcing Steel Bars, Construction and building materials, Vol 15, pp 361-368, 2001.

- [57] Laidi Babouri, Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin, Mémoire de magister, Université du 20 août 1955 – Skikda, 2008.
- [58] B. Grosgeat, P. Colon, La Corrosion, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, p.14, 2009-2010
- [59] B. Elsener, Corrosion rate of steel in concrete—Measurements beyond the Tafel law, Corrosion Science, Vol47, pp 3019–3033, 2005.
- [60] Elena Luminata, comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, Thèse de doctorat, Université de Pitesti, 2005.
- [61] A. Poursaei, Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern–Geary constant of reinforcing steel in concrete, Cement and Concrete Research, Vol40, pp1451–1458, 2010.
- [62] Clement Antoine, Simulation de a mesure de résistance de polarisation, premiers résultats, ,34p, LMDC-INSA Toulouse – UPS Paris, 26 mai 2009.
- [63] Johanna Muller, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate, Thèse de doctorat, Université Paris Est – Créteil, 2010.
- [64] Claude Gabrielli, Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances, Techniques de l'Ingénieur, PE 2 210, France, 2000.
- [65] Allen J. Bard Larry R. Faulkner, electrochemical methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc, 2nd edition, 2001.
- [66] J.K. Singh, D.D.N. Singh, The nature of rusts and corrosion characteristics of low alloy and plain carbon steels in three kinds of concrete pore solution with salinity and different pH, Corrosion Science, Vol56, pp 129–142, 2012.
- [67] D. Addari, B. Elsener, A. Rossi, Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions, Electrochimica Acta, Vol53, pp. 8078–8086, 2008.
- [68] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Novoa, G. Pena, M.C. Perez, High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol572, pp.335–345, 2004.
- [69] Robert D. Moser, Preet M. Singh, Lawrence F. Kahn, Kimberly E. Kurtis, Chloride-induced corrosion resistance of high-strength stainless steels in simulated alkaline and

	<p>carbonated concrete pore solutions, Corrosion Science, Vol57, pp. 241–253, 2012.</p>
--	---

Résumé

Parmi les nombreuses pathologies responsables de la dégradation des ouvrages en génie civil, la corrosion des armatures en acier est à l'origine de surcoûts importants liés à la maintenance des constructions en béton armé. Il est par conséquent important de se mettre dans la logique de la prévention en tentant d'inhiber les effets de cette maladie de manière à retarder le vieillissement des ouvrages. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail à caractère expérimental.

Dans la première partie, nous avons mis en revue les connaissances de base relatives à la corrosion des ouvrages exposés à cette pathologie avec une technique de protection, qui est l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion.

Deux modes d'inhibition de la corrosion sont fréquemment utilisés et se présentent soit sous la forme d'un adjuvant mélangé à l'eau de gâchage ou dans la masse du béton frais, soit par la technique d'imprégnation en surface (inhibiteurs migrants) sur le béton à l'état durci.

Nous avons opté, dans la deuxième partie, pour le premier mode en testant un inhibiteur à base de phosphate. Dans le but d'évaluer l'efficacité inhibitrice du produit testé dans des solutions synthétiques simulant les pores du béton frais et nous avons utilisé les méthodes électrochimiques. L'analyse de la surface de l'acier a été examinée par microscopie optique.

Mots clés: Corrosion, Acier, Solution interstitielle du béton, Inhibiteur à base de Phosphate.

Abstract

Among the many pathologies responsible for the degradation of civil engineering structures, corrosion of steel reinforcement is causing significant additional costs associated with the maintenance of reinforced concrete structures. It is therefore important to put logic in the prevention by inhibiting the effects of this pathology in order to delay the aging structures. That is the context of our experimental work.

In the first part, we exposed clear knowledge of corrosion basics, as well as various works on this type of pathology with a protection technique that recently experienced which is the use of corrosion inhibitors.

Two modes of corrosion inhibition are frequently used and are either in the form of an additive mixed with the mixing water or the fresh concrete mass or by surface impregnation technique (migratory inhibitors) on the concrete in the cured state. We opted in the second part, the first mode, by testing inhibitor basis of phosphate. In order to evaluate the inhibitory efficiency of the tested product in solutions simulating synthetic pores of fresh concrete, we used electrochemical methods. The analysis of the steel surface was examined by microscopy.

Keywords: Corrosion, Steel, Concrete pore solution, Inhibitor basis Phosphate.

ملخص

من بين العديد من الأمراض المسؤولة عن تدهور هياكل الهندسة المدنية ، يعتبر تآكل التعزيزات الفولاذية مصدر تكاليف إضافية كبيرة تتعلق بصيانة المنشآت الخرسانية المسلحة. لذلك من المهم تبني منطق الوقاية بمحاولة منع آثار هذا المرض لتأخير شيخوخة الهياكل. في هذا السياق يتم عملنا التجريبي.

في الجزء الأول ، راجعنا المعرفة الأساسية المتعلقة بتآكل الهياكل المعرضة لهذا المرض بتقنية حماية ، وهي استخدام مثبتات التآكل.

يتم استخدام طريقتين لمنع التآكل بشكل متكرر وتأتي إما في شكل خليط ممزوج بمياه الخلط أو في كتلة الخرسانة الطازجة ، أو عن طريق تقنية التشريب السطحي (مثبطات الترحيل) على الخرسانة في حالة تصلب.

اخترنا ، في الجزء الثاني ، الوضع الأول عن طريق اختبار مثبط أساسه الفوسفات. من أجل تقييم الفعالية المثبطة للمنتج الذي تم اختياره في المحاليل الاصطناعية التي تحاكي مسام الخرسانة الطازجة واستخدمنا الطرق الكهروكيميائية. تم فحص تحليل سطح الفولاذ بواسطة الفحص المجهرى البصري.

الكلمات المفتاحية: التآكل ، الصلب ، المحلول الخلاقي للخرسانة ، مثبط الفوسفات.