

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA - JIJEL
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES

THESE

En vue de l'obtention
DU DIPLOME DE DOCTORAT LMD
Spécialité : GENIE DES PROCEDES
Option: GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Par

Mme Somia BELKHIR

**Valorisation d'un déchet de liège dans l'amélioration
des propriétés anticorrosion des armatures à béton**

Soutenue le:

Jury

Mr. N. BOUNAR	Professeur, Université MSBY - Jijel	Président
Mr. H. BENSABRA	Professeur, Université MSBY - Jijel	Rapporteur
Mr. K. BOUDEGHDEGH	Professeur, Université MSBY - Jijel	Examineur
Mr. N. BELIARDOUH	Professeur, Université BM- Annaba	Examineur
Mr. H. FERKOUS	MCA, Université 20 Août 1955 - Skikda	Examineur
M. Y. BOUDINAR	MCA, Université 20 Août 1955 - Skikda	Examineur

Année universitaire 2021/2022

Dédicace

Au nom du Dieu le clément, je dédie ce modeste travail à :

❖ *La mémoire de mon très cher Père ; aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.*

❖ *La plus précieuse des êtres au monde, Ma mère, qui m'a toujours encouragée et soutenue dans mon travail comme dans la vie, et à qui je souhaite une longue vie pleine de bonheur, de joie, de santé et de prospérité... Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation.*

❖ *Ma petite perle **Ward Djouri***

❖ *Toute ma famille, mes sœurs, mes frères, mes nièces et mes neveux.*

❖ *Ma belle-famille*

❖ *Et comme dirait l'adage, le meilleur pour la fin, je remercie mon époux **Bilel** pour son soutien, sa compréhension et de m'avoir aidé intensivement à surmonter les moments les plus difficiles que j'ai vécus durant ces années de thèse. Merci pour ta confiance, ta fidélité, tes encouragements qui m'ont vraiment poussés à mener à terme ce travail de thèse.*

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout premier à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la puissance qu'il m'a donné durant toutes ces années d'études.

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Interactions Matériaux-environnement (LIME), Faculté des sciences et de la technologie, Département de Génie des Procédés de l'université Mohamed Seddik Benyahia de Jijel sous la direction de Monsieur **Hakim BENSABRA**, Professeur à l'université de Jijel, à qui je tiens à mentionner mon profond respect et mes sincères remerciements pour son aide, sa disponibilité permanente, sa gentillesse et ses judicieux conseils*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame **Farida BOUREMMAD**, Directeur du laboratoire (LIME), pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions possibles.*

*Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance à monsieur **N. BOUNNAR**, Professeur à l'université de Jijel, pour avoir accepté d'examiner ma thèse et de présider le jury.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur, **Kamel BOUDEGHDEGH**, Professeur à l'université de Jijel, Mme **Yamina BOUDINAR**, maître de conférences à l'université de Skikda, Madame **Hana FERKOUS**, Maître de conférences à l'université de Skikda, ainsi qu'à Monsieur **N. BELIARDOUH**, Professeur à l'université d'Annaba, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu me porter en acceptant d'être examinateurs de ce travail.*

*Je voudrais adresser un remerciement particulier à monsieur **Noureddine AZZOUZ**, Professeur à l'Université Mohamed Seddik Benyahia de Jijel. J'ai eu l'honneur et la chance de bénéficier de ses connaissances et compétences, de ses précieux conseils et de son suivi durant mon parcours académique.*

*J'exprime également mes plus sincères remerciements à monsieur **Jean-paul Chopart**, Professeur à l'université de Champagne-Ardenne, Reims et directeur du laboratoire (LISM), d'avoir accepté de m'accueillir au sein de son laboratoire et de m'avoir suivie durant mes séjours scientifiques dans le cadre de la réalisation de ma thèse.*

*Je tiens à remercier très vivement tout le personnel enseignants et administratifs du département de génie des procédés et tous les membres du laboratoire LIME avec lesquelles j'ai partagé une très bonne ambiance de travail et je garderai un bon souvenir de nos discussions amicales notamment : **Assia, Loubna, Meryem et Sabrina**.*

Symboles et abréviations

Ox	Oxydant
Red	Réducteur
SSB	Solution simulée du béton
ECS	Electrode au Calomel Saturé
OCP	Potentiel à circuit ouvert
ED	Potentiel de dissolution (mV)
E_{corr}	Potentiel de corrosion (mV)
I_{pass}	Densité de courant de passivation ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
E_{pass}	Potentiel de passivation (mV)
E_p	Potentiel de piqûration ou de dépassivation (mV)
I_{corr}	Densité de courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
R_p	Résistance de polarisation ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)
W	Vitesse (taux) de corrosion ($\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{J}$)
EI	Efficacité inhibitrice (%)
SIE	Spectroscopie d'impédances électrochimiques
R	Rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$
R	Rapport $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cl}^-]$
E/C	Rapport entre la quantité d'eau (E) et la quantité de ciment (C) dans le béton
S/C	Rapport entre la quantité du sable et la quantité de ciment dans un mortier
Z	Impédance électrochimique
F	Fréquence (Hz)
Ω	Vitesse angulaire (rad/s)
Φ	Angle de déphasage (rad)
ΔE	Amplitude (mV)
R_e ou R₀	Résistance de l'électrolyte ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)
R_{tc} ou R₁	Résistance de transfert de charges ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)
R_f	Résistance du film de passivation ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)
Q_{dc}	Capacité de la double couche électrochimique ($\text{S}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$)
Q_f	Capacité du film de passivation ou de phosphate ($\text{S}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$)
CPE	Elément à constante de phase
ZF	Impédance Faradique

ZW ou W	Impédance de Warburg
R_p	Résistance de polarisation (ohm.cm ²)
d.d.p	Différence de potentiel
p.p.d.	Point par décade
η	Rendement d'un inhibiteur (%)
EG	Eau de gâchage des spécimens en mortier
E_{im}	Eau d'immersion des spécimens en mortier
BCHF	Boucle haute fréquence
BCBF	Boucle basse fréquence

Liste des figures

<u>Chapitre I</u> Synthèse bibliographique		
Figure I.1	Etapes de fabrication du béton	8
Figure I.2	Microstructures des aciers non alliés	10
Figure I.3	Répartition mondiale de la subéraie	13
Figure I.4	Représentatif des principales parties de chêne-liège	14
Figure I.5	Ecorçage manuel du liège et sa composition.	14
Figure I.6	Représentation schématique du lien entre la chaîne aliphatique de la subérine et la matrice ligno-cellulosique	16
Figure I.7	Conditions de la corrosion des armatures en acier dans le béton	21
Figure I.8	Mécanisme de corrosion des aciers d'armature	22
Figure I.9	Diagramme de Pourbaix pour le système Fe-H ₂ O	24
Figure I.10	Schéma de la cinétique de corrosion des armatures dans le béton selon Tutti	25
Figure I.11	Evolution de la composition de la solution interstitielle d'un béton de CEM I	27
Figure I.12	Mécanisme d'attaque des armatures par les chlorures	33
Figure I.13	Aspect de dégradation par corrosion des structures à béton	36
Figure I.14	Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques	41
Figure I.15	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	41
Figure I.16	Courbes types potentiel de corrosion en fonction du temps	45
Figure I.17	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	47
Figure I.18	Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale	48

	en potentiel et sa réponse en courant	
Figure I.19	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent	49
Figure I.20	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 le circuit électrique équivalent	50
Figure I.21	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent	50
Figure I.22	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent	51
<u>Chapitre II</u> <i>Méthodes et conditions expérimentales</i>		
Figure II.1	Microstructure d'un acier de précontrainte	56
Figure II.2	Electrodes de travail en acier utilisée pour les essais	57
Figure II.3	Oxyde de zinc	59
Figure II.4	Dimensions des spécimens	61
Figure II.5	Etapes de préparation des spécimens en mortier	62
Figure II.6	Mesure de potentiel libre	64
Figure II.7	Chaine de corrosion	64
Figure II.8	Cellule de corrosion accélérée	66
Figure II.9	Banc expérimental	66
Figure II.10	Presse hydraulique modèle CONTROLAB	67
Figure II.11	Le microscope optique métallographique	68
<u>Chapitre III</u> <i>Résultats et analyses</i>		
Figure III.1	Micrographie traduisant l'hétérogénéité structurale du matériau.	71
Figure III.2	Formation de la rouille verte dans un béton.	73

Figure III.3	Etat de la surface de l'échantillon rouillé : (a) Photo microscope optique , (b) Image MEB	74
Figure III.4	Evolution du potentiel OCP de l'acier dans la solution SSB2 sans et en présence des chlorures	75
Figure III.5	Courbes de polarisation traduisant l'effet des chlorures sur le comportement électrochimique de l'acier dans la solution SSB2	76
Figure III.6	Variation de E_{corr} , E_p et I_{corr} en fonction du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$	77
Figure III.7	Diagramme de Nyquist type pour un acier dans une solution alcaline	79
Figure III.8	Circuit équivalent utilisé pour la simulation des résultats expérimentaux	80
Figure III.9	Spectres d'impédance traduisant le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution SSB2 sans chlorures	81
Figure III.10	Evolution des paramètres R_{tc} , Q_{dc} , R_f et Q_f en fonction du temps d'immersion de l'acier dans la solution SSB2 sans chlorures	83
Figure III.11	Spectres d'impédances traduisant le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution SSB2 en présence des chlorures (0.5M)	83
Figure III.12	Effet du pH sur l'évolution du potentiel de corrosion dans la solution simulée : (a) sans chlorures (b) avec chlorures	85
Figure III.13	Effet du pH sur le comportement électrochimique de l'acier (a) en absence des chlorures (b) en présence des chlorures	87
Figure III.14	Spectre EIS traduisant l'effet du pH sur le comportement électrochimique de l'acier (a) sans chlorures, (b) en présence des chlorures	88
Figure III.15	Macrographies des échantillons en acier après immersion de 7 jours dans les différentes solutions simulées, sans et avec chlorures	90
Figure III.16	Observations micrographiques des échantillons obtenues après 7 jours d'immersion de dans les différentes solutions simulées, sans et avec chlorures (250X)	90

Figure III.17	Variation de la vitesse de corrosion et l'évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier en fonction de la concentration d'oxyde de zinc dans la solution simulée chlorurée : (a) SSB1 et (b) SSB2.	92
Figure III.18	Effet de l'inhibiteur ZnO sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier dans la solution SSB1: (a) sans chlorures, (b) avec chlorures	93
Figure III.19	Effet de l'inhibiteur ZnO sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier dans la solution SSB2: (a) sans chlorures, (b) avec chlorures	93
Figure III.20	Courbes de polarisation traduisant l'effet de l'inhibiteur ZnO sur le comportement électrochimique de l'acier dans la solution SSB1 : (a) en absence des chlorures, (b) en présence des chlorures.	95
Figure III.21	Courbes de polarisation traduisant l'effet de l'inhibiteur ZnO sur le comportement électrochimique de l'acier dans la solution SSB2 :(a) en absence des chlorures, (b) en présence des chlorures	97
Figure III.22	Evolution du rendement de l'inhibiteur ZnO en fonction du rapport $R = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cl^-]}$	99
Figure III.23	Spectres d'impédance traduisant l'effet de l'oxyde de zinc sur le comportement de l'acier dans la solution simulée SSB2 : (a) sans chlorures (b) avec chlorures	100
Figure III.24	Evolution du pH en fonction du temps d'immersion dans la solution simulée SSB2 sans et avec inhibiteur	102
Figure III.25	Macrographies et micrographies optiques traduisant l'effet de l'inhibiteur sur l'état de surface de l'acier	103
Figure III.26	Photos MEB traduisant l'effet de l'inhibiteur (ZnO) sur l'état de surface	104

Figure III.27	Spectre EDS obtenu pour l'acier après 24 heures d'immersion dans la solution simulée chlorurée en présence de l'inhibiteur	105
Figure III.28	Mécanisme d'attaque par les chlorures selon Pages	108
Figure III.29	Effet des chlorures sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier	112
Figure III.30	Effet des chlorures sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier	113
Figure III.31	Effet de la teneur en liège sur l'évolution du potentiel de corrosion (granulométrie : (a) 0.08 et (b) 0.2mm	115
Figure III.32	Effet de la granulométrie du liège sur l'évolution du potentiel de corrosion (différentes concentrations: 1%, 3% et 5%)	117
Figure III.33	Effet de la teneur en liège sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier (granulométrie : (a) 0.08 et (b) 0.2mm)	118
Figure III.34	Effet de la granulométrie du liège sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier (concentration : 1%, 3% et 5%)	119
Figure III.35	Spectres EIS traduisant l'effet de la concentration en liège sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier (a) 0.08 et (b) 0.2mm.	120
Figure III.36	Spectres EIS traduisant l'effet de la granulométrie du liège sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier (concentration : 1%, 3% et 5%)	121
Figure III.37	Effet de la teneur et de la granulométrie du liège sur la résistance à la compression du mortier	123
Figure III.38	Photographie des spécimens avant et après écrasement dans la presse. (a) spécimen avant essai (b) spécimen dans la presse (c) spécimen après essai	123
Figure III.39	Macrographies traduisant l'état de l'acier après immersion de 8 jours dans la solution 3 % NaCl : Granulométrie = 0.08 mm	124
Figure III.40	Macrographies traduisant l'état de l'acier après immersion de 8 jours dans la	125

	solution 3 % NaCl : Granulométrie = 0.2 mm	
Figure III.41	Macrographies traduisant l'état de l'acier après essai de corrosion accélérée: Granulométrie = 0.08 mm	126
Figure III.42	Macrographies traduisant l'état de l'acier après essai de corrosion accélérée : Granulométrie = 0.2 mm	126
Figure III.43	Effet de l'oxyde de zinc sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier dans le mortier en présence des chlorures d'origine externe	129
Figure III.44	Effet de l'inhibiteur ZnO sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier en présence des chlorures d'origine externe	129
Figure III.45	Effet de l'inhibiteur ZnO sur la résistance mécanique du mortier après 28 jours de cure humide	131

Liste des tableaux

<u>Chapitre I</u> Synthèse bibliographique		
Tableau I.1	Récapitulatif de la répartition de la subéraie à l'échelle mondiale.	13
Tableau I.2	Principaux constituants du liège	14
Tableau I.3	Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux	43
Tableau I.4	Inhibiteurs de corrosion pour le béton	52
<u>Chapitre II</u> Méthodes et conditions expérimentales		
Tableau II.1	Composition chimique de l'acier	56
Tableau II.2	Composition chimique des solutions simulant le béton sain	58
Tableau II.3	Différentes concentrations utilisées du nitrite de sodium	60
Tableau II.4	Concentration et granulométrie du liège utilisées	62
<u>Chapitre III</u> Résultats et analyses		
Tableau III.1	Paramètres électrochimiques traduisant l'effet des chlorures sur le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution SSB2	78
Tableau III.2	Paramètres électrochimiques calculés traduisant le comportement électrochimique de l'acier dans la solution SSB1 sans chlorures	82
Tableau III.3	Paramètres électrochimiques calculés traduisant le comportement électrochimique de l'acier dans la solution SSB2 avec chlorures	84
Tableau III.4	Paramètres électrochimiques traduisant l'effet du pH sur le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution SSB2	88
Tableau III.5	Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices obtenues à partir des mesures de perte de poids de l'alliage en absence et en présence d'oxyde de zinc à différentes	91
Tableau III.6	Evolution des paramètres électrochimiques en fonction de la concentration de l'inhibiteur ZnO ($R = [Zn^{2+}] / [Cl^-]$) (cas de la solution SSB1)	96

Tableau III.7	Evolution des paramètres électrochimiques en fonction de la concentration de l'inhibiteur ZnO ($R = [Zn^{2+}] / [Cl^-]$) (cas de la solution SSB2)	98
Tableau III.8	Paramètres électrochimiques calculés traduisant l'effet de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique de l'acier dans la solution simulée SSB2	101
Tableau III.9	Effet des chlorures sur l'évolution des paramètres électrochimiques de l'acier dans le mortier	114
Tableau III.10	Effet de l'inhibiteur ZnO sur l'évolution des paramètres électrochimiques de l'acier dans le mortier	130

Sommaire

Introduction générale	1
<u>Chapitre I</u> <i>Synthèse bibliographique</i>	
I.1. Introduction	5
I.2. Le béton et le béton armé	5
I.2.1. Le béton	5
I.2.1.1. Composition du béton	6
A. Le ciment	6
B. Les granulats	7
C. L'eau de gâchage	7
D. Les adjuvants.	8
I.2.2. Le béton armé	9
I.2.2.1. Les aciers d'armatures à béton	9
A. Définition	9
B. Composition chimique et rôle des éléments des aciers d'armatures	9
C. Structure des aciers d'armatures	9
I.2.3. Vieillessement du béton	11
I.2.3.1. Réaction Alkali-granat	11
I.2.3.2. Lixiviation	11
I.3. Le liège	11
I.3.1. Introduction	11
I.3.2. Définition	12
I.3.3. Répartition mondiale et locale	12

I.3.4. Formation	13
I.3.5. Composition	14
I.3.6. Propriétés physico-chimiques du liège	16
I.3.7. Le liège utilisé comme adjuvant dans le béton (état de l'art)	18
I.4. Corrosion des aciers dans le béton	20
I.4.1. Mécanisme de la corrosion des aciers dans le béton	21
A. Processus électrochimique primaire (fondamental	21
B. Processus électrochimiques secondaire	22
I.4.2. Influence du pH sur la stabilité du film passif	23
I.4.3. Etapes de corrosion des armatures	25
I.4.4. Passivation des armatures par la solution interstitielle du béton	26
I.4.5. Dépassivation des armatures	28
I.4.5.1. Carbonatation	29
I.4.5.2. La pénétration des chlorures	29
A. Origine	30
B. Forme	30
C. Action	31
D. Mécanisme d'attaque	32
I.4.6. Facteurs de corrosion des armatures à béton	33
I.4.6.1. Influence de la composition du béton	33
I.4.6.2. Influence de l'enrobage et de l'humidité	34
I.4.6.3. Influence de la température	34
I.4.6.4. Influence de l'état de surface	35
I.4.6.5. Rôle de la fissuration dans le béton d'enrobage	35

I.4.7. Conséquence de la corrosion des armatures à béton	36
I.4.8. Diagnostique de la corrosion des armatures dans le béton	36
I.5. Prévention contre la corrosion des armatures à béton	37
I.5.1. Introduction	37
I.5.2. Protection par utilisation des inhibiteurs de corrosion	38
I.5.2.1. Définition	38
I.5.2.2. Propriétés	38
I.5.2.3. Classification des inhibiteurs	38
I.5.2.3.1. Nature des molécules de l'inhibiteur	38
A. Inhibiteurs inorganiques	38
B. Inhibiteurs organiques	39
I.5.2.3.2. Mécanismes d'action électrochimique	39
A. Les inhibiteurs anodiques	39
B. Les inhibiteurs cathodiques	40
C. Les inhibiteurs mixtes	41
D. Mécanisme réactionnel	41
I.5.2.4. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	42
I.5.2.5. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux	43
I.5.2.6. Critères du choix d'un inhibiteur	43
I.5.2.7. Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion	44
I.5.2.8. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion	44
I.5.2.8.1. La gravimétrie	44
I.5.2.8.2. Les méthodes électrochimiques	45
A. Suivi du potentiel en circuit ouvert	45

B. Tracé des courbes de polarisation	46
C. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	47
I.5.2.9. Inhibiteurs de corrosion utilisés pour le béton armé	51
<u>Chapitre II</u> <i>Méthodes et Conditions expérimentales</i>	
II.1. Objectif et protocole expérimental	55
II.2. Matériau d'étude	56
II.2.1. Composition chimique et microstructurale	56
II.2.2. Echantillonnage et élaboration des électrodes	57
II.3. Milieux électrolytiques	58
II.3.1. Milieu simulé au béton	58
A. Solutions simulant un béton sain	58
B. Solutions simulant le béton contaminé	59
C. Inhibiteur	59
II.3.2. Milieu cimentaire	60
II.3.2.1. Préparation des spécimens en mortier	61
II.3.2.2. Préparation des spécimens en mortier avec l'ajout du liège.	62
II.4. Appareillage et conditions expérimentales	63
II.4.1. Mesures gravimétriques	63
II.4.2. Techniques électrochimiques	63
II.4.2.1. Mesure du potentiel de corrosion	63

II.4.2.2. Tracé des courbes de polarisation	64
II.4.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	65
II.4.3. Essais de corrosion accélérée	66
II.4.4. Caractérisation mécanique	67
II.4.4.1. Essai de compression sur béton	67
II.4.5. Analyse de la surface	68
II.4.5.1. Microscopie optique métallographique	68
II.4.5.2. Microscopie électronique à balayage et analyse EDS	68
<u>Chapitre III</u> Résultats et analyses	
III.1. Effet de l'hétérogénéité microstructurale et de l'état de surface initial	71
III.1.1. Caractérisation de la couche d'oxyde a la surface de l'acier	72
III.2. Comportement électrochimique de l'acier dans les solutions simulées	75
III.2.1. Action des chlorures sur le comportement électrochimique de l'acier.	75
III.2.1.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP)	75
III.2.1.2 Tracé des courbes de polarisation	76
III.2.1.3. Spectroscopie d'impédances complexes	78
III.2.2. Effet du pH sur le comportement à la corrosion des aciers dans la solution simulée	84
III.2.2.1. Potentiel de corrosion	84
III.2.2.2. Courbes de polarisation	86
III.2.2.3. Spectroscopie d'impédances complexes	88
III.2.2.4. Caractérisation de surface	89

III.2.3. Effet de l'inhibiteur ZnO sur le comportement à la corrosion de l'acier	91
III.2.3.1. Etude gravimétrique	91
III.2.3.2. Caractérisation électrochimique	92
III.2.3.2.1. Le potentiel libre	92
III.2.3.2.2. Courbes de polarisation	95
III.2.3.2.3. Spectroscopie d'impédances complexes	100
III.2.3.3. Observations métallographiques	103
III.2.3.4. Observations au microscope à balayage	104
III.2.4. Discussion	106
A - Effet des Chlorures et du pH du milieu	106
B - Effet de l'inhibiteur ZnO	109
III.3. Comportement électrochimique de l'acier dans le milieu cimentaire	111
III.3.1. Comportement électrochimique de l'acier dans le mortier en absence de liège	111
III.3.1.1. Potentiel libre	111
III.3.1.2. Courbes de polarisation	113
III.3.2. Comportement électrochimique de l'acier dans le mortier en présence de liège	115
III.3.2.1. Evolution du potentiel de corrosion	115
III.3.2.1.1. Effet de la concentration en liège	115
III.3.2.1.2. Effet de la granulométrie	116
III.3.2.2. Courbes de polarisation	118
III.3.2.2.1. Effet de la concentration	118

III.3.2.2.2. Effet de la granulométrie	119
III.3.2.3. Spectres d'impédances complexes	120
III.3.2.3.1. Effet de la concentration	120
III.3.2.3.2. Effet de la granulométrie	121
III.3.2.4. Essai mécanique de la compression	122
III.3.2.5. Caractérisation de surface	123
III.3.2.6. Discussion : effet des fines de liège	127
III.3.3. Effet de l'inhibiteur	128
III.3.3.1. Potentiel de corrosion	128
III.3.3.2. Courbes de polarisation	129
III.3.3.3. Effet de l'inhibiteur sur le comportement mécanique du mortier	130
Conclusion générale	133
Recommandations et perspectives	136
Références bibliographiques	

Introduction Générale

La durabilité des ouvrages en béton armé dépend de leur comportement face aux sollicitations climatiques et environnementales imposées par les milieux et les atmosphères où ils sont construits. En effet, ces ouvrages sont souvent exposés à de nombreuses agressions physico-chimiques auxquelles ils doivent résister afin de remplir de façon satisfaisante, pendant leur période d'utilisation, toutes les fonctions pour lesquelles ils ont été conçus. Lorsqu'ils ne peuvent pas résister à ces agressions, des désordres dont le plus fréquent est la corrosion des armatures, apparaissent dans le béton de ces structures. Ces désordres sont généralement dus à des défauts de conception, à une mauvaise mise en œuvre ou à des causes accidentelles.

Bien conçu et mis en œuvre suivant les règles de l'art, le béton offre aux armatures une double protection à la fois physique et chimique. D'une part, l'enrobage assure la protection physique en jouant le rôle d'une barrière face à la pénétration et la diffusion des agents agressifs à partir de l'environnement[1]. D'autre part, du fait de sa forte alcalinité, le béton apporte aux armatures une excellente protection chimique contre la dégradation par corrosion. En effet, les conditions du pH d'un béton frais et de bonne qualité permettent la formation d'un film d'oxyde extrêmement mince, étanche et bien adhérent à la surface de l'acier, ce phénomène est connu sous le nom de « passivation ». Cependant, la stabilité de ce film passif n'est pas permanente, elle peut être perturbée par deux principaux mécanismes : la carbonatation, due à la diffusion du CO₂ atmosphérique, et la pénétration des agents agressifs tels que les chlorures, les sulfates et l'oxygène. Ces deux phénomènes provoquent la baisse du pH du milieu interne du béton ainsi que la destruction locale du film de passivation. Une fois dépassivé, l'acier d'armature sera le siège d'une corrosion localisée avec formation d'oxydes et d'hydroxydes du fer dont le volume est au moins deux fois plus supérieur à celui du métal de base[2]. La présence de ces produits de corrosion induit des contraintes de compression importante sur le couvercle du béton ce qui conduit à sa fissuration et même à son décollement (délamination). La formation des fissures facilite d'avantage la pénétration et la diffusion des ions agressifs vers l'interface métal-béton ce qui accélère le mécanisme de corrosion.

Face aux importantes altérations que provoque la corrosion des armatures dans le béton ainsi que ses graves conséquences notamment sur le plan socioéconomique, l'étude de la cinétique de ce mécanisme ainsi que les paramètres dont il dépend est devenue plus qu'une nécessité. En effet, le but principal de la majeure partie des études menées sur ce phénomène est de mettre en évidence les moyens et les techniques permettant une prolongation au maximum de la durée de vie des structures en particulier celles qui se trouvent dans des milieux

environnant polluants. La durée de vie d'un ouvrage en béton armé, définie principalement par la dégradation du béton lui-même ainsi que par la dégradation de ses armatures, peut être influencée par de nombreux facteurs en particulier la qualité du béton, l'évolution de l'environnement, la conception de l'ouvrage et pour ce qui nous intéresse ici l'utilisation des méthodes de protection qui demeure le facteur le plus important. En effet, il existe actuellement une variété de méthodes de protection contre la dégradation par corrosion du béton armé, celles-ci peuvent agir directement au niveau de l'acier, c'est le cas de la protection cathodique ou anodique et l'application des revêtements sur les armatures, ou au niveau du béton soit en empêchant la pénétration d'éléments agressifs par l'augmentation de sa compacité, soit en réhabilitant la qualité du béton affecté par des traitements de réalcalinisation et de déchloruration. Cependant, il existe des méthodes de protection qui peuvent agir à la fois sur le béton et l'acier, c'est le cas de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion qui demeure jusqu'à présent la technique la plus populaire en raison de son efficacité, sa simplicité et son bas prix de revient. Les inhibiteurs utilisés dans le domaine de bâtiment sont de deux catégories principales : inhibiteurs à caractère curatif et inhibiteurs à caractère préventif.

La pollution atmosphérique due aux dégagements des fines de liège par l'usine de Jijel est devenue une réelle préoccupation publique suite à son impact environnemental indésirable et ses conséquences socioéconomiques. De ce fait, nous avons pensé à travers cette étude à la valorisation de ce type de déchet par son utilisation comme adjuvant pour la préparation du béton. L'objectif étant double, ce travail permettra, d'une part, de contribuer dans la préservation de l'environnement et réduire le problème de la pollution atmosphérique et d'autre part de tester l'effet de ce déchet sur les propriétés anticorrosion du béton armé. L'éventuel effet protecteur de la modification du béton par les fines de liège est comparé par la suite à l'effet protecteur d'un composé minéral utilisé comme inhibiteur ; il s'agit de l'oxyde de zinc. La caractérisation du comportement à la corrosion des armatures, sans et en présence des différents composés testés, a été réalisée moyennant différentes techniques électrochimiques et non électrochimiques, dans deux milieux électrolytiques différents : solutions simulées du béton sans et en présence de l'inhibiteur (ZnO) et spécimens en mortier modifiés ou non par l'ajout des fines de liège de granulométries différentes.

Le présent manuscrit a été structuré d'une manière simple et efficace permettant au lecteur d'appréhender la problématique, l'approche expérimentale ainsi que les résultats présentés avec beaucoup de fluidité. Il est divisé en trois principaux chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique permettant de dresser un état des connaissances concernant les différents points abordés lors de ce travail, à savoir : le béton et le béton armé, le liège (caractéristiques et application dans le domaine de bâtiment), la corrosion des aciers dans le béton ainsi que les méthodes de protection mises en œuvre, plus précisément l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

- Le deuxième chapitre concerne la présentation du matériau de l'étude, les milieux électrolytiques ainsi que toute la partie d'appareillages utilisés dans cette étude. Sont décrites aussi les méthodes et les conditions expérimentales pour l'analyse du comportement électrochimique de l'acier ainsi que les techniques d'analyse physicochimiques de surface (MO, MEB et EDX).

- Le chapitre III a été réservé à la présentation et l'analyse des résultats obtenus concernant l'étude du comportement électrochimique de l'acier ainsi que l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des différents composés inhibiteurs utilisés.

A la fin de ce manuscrit seront présentées la conclusion générale ainsi que les recommandations nécessaires concernant la protection contre la corrosion des armatures à béton par utilisation des fines de liège et les inhibiteurs de corrosion testés ainsi que les travaux futurs à réaliser comme perspectives.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Depuis l'antiquité, le béton est connu comme matériau de construction, son utilisation est devenue de plus en plus intensive depuis l'invention du béton armé [3,4]. Le béton prendra son plein essor lorsqu'on y introduira des armatures métalliques qui lui confèrent une bonne résistance à la traction. Le béton armé est devenu le grand matériau de construction moderne parce qu'il est simple d'emploi, économique et qu'il s'adapte en souplesse aux conditions variées [5].

Le béton, du fait de sa forte alcalinité, apporte aux armatures une excellente protection face à la corrosion qui est un phénomène très ennuyeux limitant la durée de vie des structures en béton armé. Dans ces conditions de pH, l'acier est protégé grâce à la formation d'un film extrêmement mince et adhérent, nommé film passif, pouvant être constitué de divers oxydes. Cependant, la réduction du pH due au phénomène de la carbonatation par le CO₂ et la pénétration des agents agressifs, en premier lieu les chlorures, provoque la dépassivation de l'acier d'armature et déclenche le mécanisme d'une corrosion localisée [2]. Les produits de corrosion formés induits des contraintes sur le béton et conduit à sa fissuration.

La corrosion du rond à béton est la cause majeure de la dégradation des structures en béton armé dans les différents milieux agressifs, afin de minimiser les dégâts causés par ce phénomène, on fait recours de plusieurs méthodes de protection. Le choix d'une telle ou telle méthode dépend surtout de l'état de la structure et des conditions d'application.

Ce chapitre comporte des généralités sur le béton, le liège et son utilisation dans le domaine de bâtiment, le phénomène de corrosion des armatures dans le béton ainsi que les différentes méthodes de protection. Il met l'accent également sur certaines études menées sur ce phénomène.

I.2. Le béton et le béton armé

I.2.1. Le béton

Le béton est un matériau composite hétérogène résultant des réactions entre le ciment, les granulats de différentes tailles, l'eau et éventuellement de faibles quantités d'adjuvants. Il est réalisé en des proportions bien déterminées en fonction des caractéristiques que l'on veut obtenir [6], avec des techniques relativement simple et en utilisant des ingrédients économiques et localement disponibles. Après son durcissement, un produit solide résulte dont les propriétés mécaniques peuvent être très supérieures à celles des roches naturelles [6].

Dans la mesure où le ciment est un liant hydraulique fabriqué essentiellement à partir de minéraux naturels, le béton peut être considéré comme une roche artificielle.

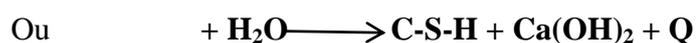
I.2.1.1. Composition du béton

A. Le ciment

Le ciment est un liant hydraulique, se présentant sous la forme d'une poudre très fine, largement utilisé dans la construction et dans d'autres domaines. Le ciment, qui représente 7 à 14 % du volume des bétons usuels [7, 8], est constitué essentiellement de clinker; c'est lui qui assure la fonction liante grâce à laquelle le béton passe d'un état initial de fluide modulable à un état final de solide mécaniquement résistant; obtenu à partir de la cuisson vers 1450 °C d'un mélange de 80 % de calcaire et de 20 % d'argile [4]. Selon la teneur en clinker et d'autres constituants, cinq types de ciment courant sont définis par la norme NF EN 197-1 [4, 8, 9]. Parmi ces ciments, le plus communément utilisé est le ciment Portland ordinaire. Il est constitué de quatre phases principales : les silicates tricalciques C_3S et bicalciques C_2S , les aluminates tricalciques C_3A dont l'hydratation conduit à la formation de la portlandite ($Ca(OH)_2$), ainsi que les alumino-ferrites tétra-calciques C_4AF [10]. Des oxydes alcalins (Na_2O , K_2O) en faible quantité par rapport aux constituants minéraux sont également présents et leur dissolution partielle et progressive dans la solution interstitielle du béton permet le maintien d'un pH élevé (entre 12.4 et 13.6) [11, 12].

Hydratation du ciment

Lors de l'ajout de l'eau, des réactions d'hydratation se déclenchent engendrant la constitution d'un réseau poreux et la formation de produits hydrate qui donnent avec le temps une masse ferme et dure [13, 14]. L'hydratation des C_3S et C_2S produit en majorité de la Portlandite (CH) ou $Ca(OH)_2$ et des CSH (l'hydrosilicate de calcium) (avec: $C = CaO$; $S = SiO_2$; $H = H_2O$) ; ils résultent de la réaction chimique suivante :



Les CSH définissent la phase hydratée la plus importante dans la pâte durci et c'est d'elle que vont dépendre les principales propriétés mécaniques du matériau. Cependant, la portlandite est la phase la plus soluble dans l'eau des pores du béton, qui maintient, par son équilibre de solubilité avec les hydroxydes alcalins KOH et NaOH, le pH élevé de la solution

interstitielle (pH variant approximativement entre 12.5 et 13.6) [15]. C'est cette basicité qui va permettre la passivation des armatures à béton. Les quantités de C-S-H et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formées dépendent essentiellement du rapport eau/ciment, et du temps de réaction [16].

Les produits de l'hydratation des phases aluminées sont obtenus, en présence de gypse, l'ettringite ou le tri-sulfo-aluminate de calcium hydraté ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot \text{H}_{32}$ noté Aft) et le mono-sulfo-aluminate de calcium ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CS} \cdot \text{H}_{12}$ noté Afm). La consommation des sulfates lors de la formation des Afm et Aft implique que les alcalins sont présents sous forme de soude ou de potasse solubles dans la solution interstitielle [1].

B. Les granulats

Les granulats sont constitués d'un ensemble de grains minéraux de différentes dimensions (inférieurs ou égales à 125 mm). Ils sont obtenus lors de l'exploitation des gisements de sables et de graviers d'origine alluvionnaire terrestre ou marine, par concassage des roches massives (calcaires ou éruptives) ou encore par recyclage de produits tels que les matériaux de démolition. Ils se composent de roches carbonatées (CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ou siliceuses (SiO_2) [16]. Ils constituent 60% à 70% en volume de béton. Leur nature, leur forme et leurs caractéristiques varient en fonction des gisements et des techniques de production. Les granulats font l'objet de la norme XP P18-545 [17, 18].

C. L'eau de gâchage

C'est l'un des constituants du béton qui définit, dans une large mesure, la qualité et les propriétés de l'épiderme du béton. Elle intervient, par ses propriétés mécaniques et physicochimiques, à toutes les étapes de la vie du matériau. L'eau confère au béton une plasticité qui permet son écoulement et son moulage. Elle assure ensuite l'hydratation du ciment et participe à la cohésion du matériau [19].

La teneur en eau est un facteur très important de la composition du béton (14% à 22% en volume) et se détermine par le rapport de la masse d'eau sur la masse de ciment (noté E/C). L'influence de ce rapport aussi bien sur la porosité que sur la résistance mécanique est non négligeable. La norme NF EN 1008 fixe les propriétés de l'eau utilisée dans la formulation des matériaux cimentaires [20], elle ne doit pas contenir d'éléments nuisibles et d'impuretés en quantités telles qu'ils pourraient porter préjudice à la prise, au durcissement et à la durabilité du béton. Les eaux potables fournies par les réseaux publics de distribution conviennent à tous les types de béton [21].

D. Les adjuvants

Les adjuvants sont des produits dosés en faible quantité dans les bétons : moins de 5% de la masse de ciment afin d'améliorer les propriétés des matériaux cimentaires [22]. Ils se présentent sous forme de liquide ou de poudre.

Les adjuvants peuvent modifier l'ouvrabilité du matériau frais ainsi que sa rhéologie [23]. Ils sont souvent des composés organiques spécialement formulés pour les applications béton, et disponibles commercialement.

Leur classification repose essentiellement sur les propriétés qu'ils confèrent au béton frais ou durci (plasticité, fluidité, compacité, etc.) et peuvent être incorporés sous forme de plastifiants et super-plastifiants réducteurs d'eau ; accélérateurs de prise ; retardateurs de prise ; entraîneurs d'air ; hydrofuges de masse et inhibiteurs de corrosion. Les étapes de fabrication d'un béton sont représentées par le schéma de la Figure I.1.

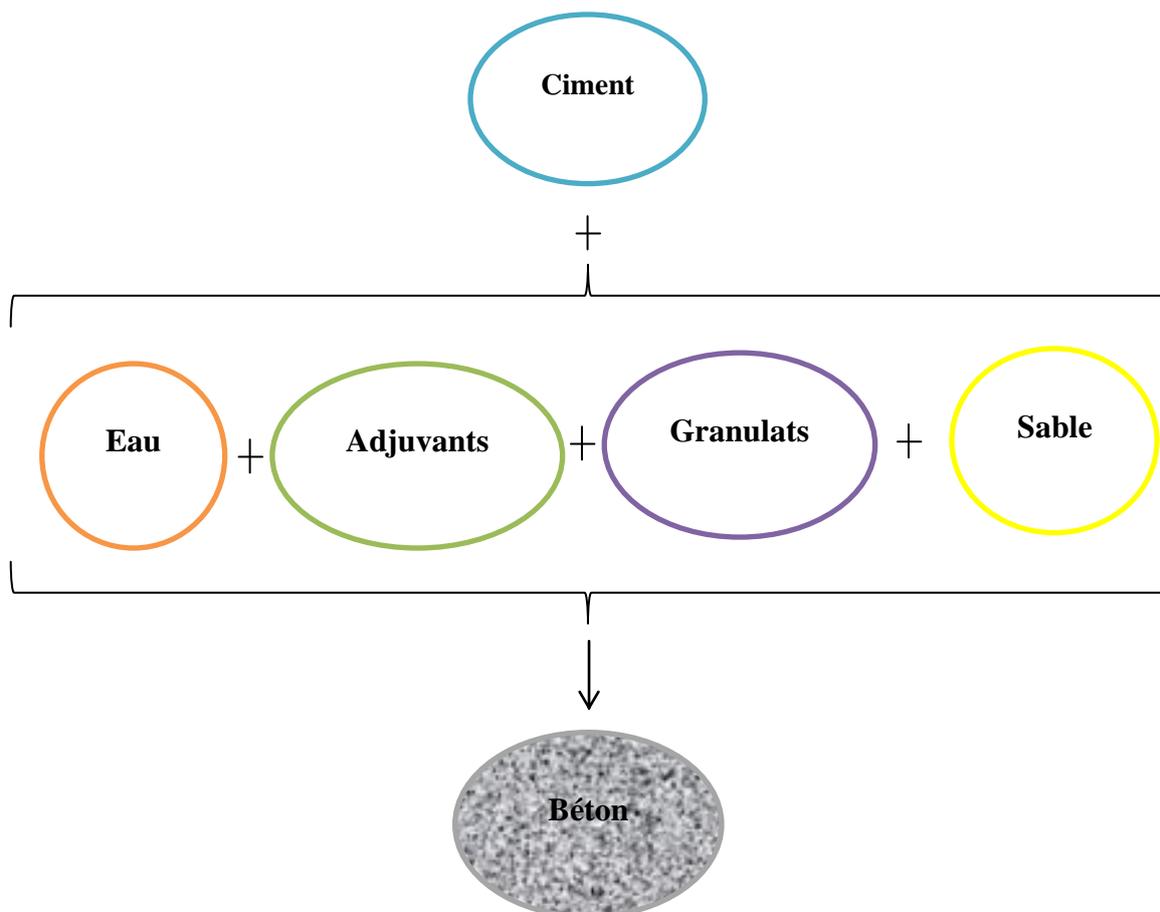


Figure I.1. Etapes de fabrication du béton

I.2.2. Le béton armé

Si le béton possède une bonne résistance aux efforts de compression, il n'en est plus de même lorsqu'il est soumis à des efforts de traction. A titre indicatif sa résistance à la compression est d'environ 12 fois plus élevée que sa résistance à la traction [24]. Le béton armé est l'intime assemblage de barres d'acier (armatures) et de béton afin de compenser la mauvaise tenue de ce dernier à la traction. En effet, l'utilisation du béton est la plupart du temps couplée à celle d'armatures en acier doux pour former des structures composites en béton armé. Dans ces structures, le béton assure la résistance à la compression et la protection des aciers qui, eux, reprennent les efforts de traction et limitent la fissuration, tout en donnant de la ductilité à l'élément composite [1].

I.2.2.1. Les aciers d'armatures à béton

A. Définition

L'acier est un alliage à base de fer et du carbone dont la teneur de ce dernier ne dépasse pas les 2%. Il contient également d'autres éléments inévitables dits éléments normaux tels que le Si, le P et le Mn. Les bonnes propriétés de ductilité de l'acier (aptitude à la mise en forme par déformation plastique) ont fait que l'acier est le plus utilisé de tous les alliages, ferreux ou non ferreux, notamment dans le domaine de la construction.

B. Composition chimique et rôle des éléments des aciers d'armatures

La composition chimique des aciers joue un rôle très important en tant du point de vue mécanique (dureté, limite d'élasticité, charge à la rupture, etc.) que du point de vue physico-chimique (résistance à la corrosion, etc.). Les principaux éléments chimiques qui peuvent influencer la composition microstructurale des aciers de construction, et par conséquent ses propriétés de mise en œuvre, sont : le carbone (C), le silicium (Si), le manganèse (Mn), le soufre (S), le phosphore (P), le nickel (Ni), le cuivre (Cu) et le chrome (Cr).

Il est à noter que les aciers de construction métallique sont des aciers qui possèdent leurs caractéristiques d'emploi à la sortie de l'usine du producteur et n'exigent pas l'exécution d'un traitement thermique ultérieur pour les acquérir.

C. Structure des aciers d'armatures

Les microstructures des aciers non alliés à l'état recuit peuvent être comprises et interprétées à partir de la lecture du diagramme fer-cémentite. Certaines structures peuvent également être obtenues après traitement thermique (recuits de normalisation, recuit de

globalisation). D'autres sont le résultat d'un refroidissement à des vitesses un peu plus rapide, mais ce sont toujours des structures pour lesquelles les phases obtenues sont celles figurant sur le diagramme d'équilibre fer-cémentite [23].

Selon la composition chimique (teneur en carbone surtout) et les conditions de chauffage et de refroidissement (traitements thermiques ou thermomécaniques lors du processus de fabrication) les aciers de construction présentent, dans les conditions de mise en œuvre, deux structures métallographiques distinctes :

Structure ferrito-perlitique:

C'est une structure biphasée composée de ferrite (solution solide d'insertion du carbone dans le fer α) [25] et de perlite (agrégat de ferrite et de cémentite (Fe_3C)) dont la première est la plus prédominante, structure n° 2 sur la Figure I.2. Ce type de structure confère à l'acier de bonnes propriétés de ductilité et des caractéristiques de dureté médiocres.

Structure perlito-ferritique:

Contrairement à la précédente, la structure perlito-ferritique, structure n° 3- Figure I.2, contient plus de perlite que de la ferrite, elle est la conséquence d'une teneur relativement élevée du carbone et une vitesse de refroidissement plus élevée. Les aciers perlito-ferritiques présentent un bon compromis entre la caractéristique de ductilité et de dureté.

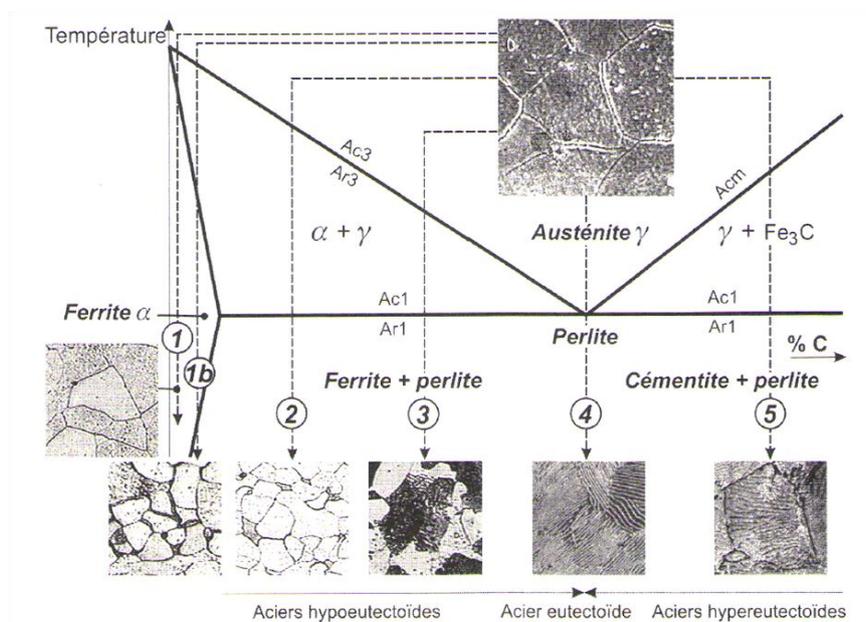


Figure I.2. Microstructures des aciers non alliés [23]

I.2.3. Vieillessement du béton

Lorsqu'une structure est mise en service, elle est susceptible aux dégradations dont l'origine peut être physique, mécanique ou chimique. Le vieillissement du béton armé est généralement attribué à la corrosion des armatures métalliques. Des réactions chimiques se produisent aussi au sein de la structure en béton et contribuent fortement à sa fragilisation et à l'apparition de fissures permettant la pénétration des agents agressifs.

I.2.3.1. Réaction Alkali-granulat

L'alcali-réaction est une attaque chimique favorisée par un milieu humide et une teneur en alcalins élevée du béton. La formation de gels gonflants de silico-calco-alcalin et des cristaux ; dans les fissures, dans les pores ou au tour des granulats du béton durci ; résulte de la réaction entre les granulats contenant des formes de silices réactives et la phase liquide interstitielle du béton contenant des alcalins comme le potassium et le sodium. A l'échelle de l'ouvrage, l'alcali-réaction se traduit par un certain nombre de désordre, tel que la fissuration en réseau (faïençage) et la formation, parfois, de *pop-outs* (éclats) [26].

I.2.3.2. Lixiviation

La phase interstitielle contenue dans le béton a un pH élevé. Si le béton se trouve en contact avec des eaux de ruissellement sous l'effet de la pluie, eau de mer, eau sous terraines et neige, très peu chargées en ions et donc de pH plus faible que celui de la solution interstitielle, la pâte du ciment durci se trouve en déséquilibre chimique avec ce milieu. On constate alors une lixiviation progressive des hydrates se traduisant par une décalcification de la pâte : dissolution de la portlandite et attaque progressive des C-S-H [1]. La formation et la propagation des sels solubles ou insolubles entraînent alors la dégradation et la fragilisation du matériau cimentaire, en augmentant la porosité interne et en diminuant les propriétés mécaniques du béton. Cela se manifeste par l'apparition d'efflorescences en surface du béton.

I.3. Le liège

I.3.1. Introduction

Aujourd'hui, il trouve encore toute sa place, aussi bien pour ses propriétés barrières aux liquides et aux gaz que pour son aspect matériau biologique. En effet dans une politique actuelle de développement durable, le liège est un matériau naturel qui peut fixer 8.8 g de CO₂ par bouchon [27]. Il est 100 % recyclable avec une faible consommation d'énergie et l'industrie du liège contribue au renouvellement de l'écosystème de la forêt chêne-liège. Le

liège utilisé pour le bouchage, provient de l'écorce du chêne-liège *Quercus suber* L. Actuellement la surface d'occupation de cet arbre est estimée à 2.3 millions d'hectares répartis dans la région méditerranéenne et principalement dans la péninsule ibérique où le chêne liège trouve les conditions les plus favorables pour se développer.

I.3.2. Définition

Le liège est un matériau naturel, provenant d'une variété de chêne-liège qui reconstitue son écorce dès quelle est prélevée chaque année. C'est un tissu végétal formé de cellules mortes aux parois subérifiées.

I.3.3. Répartition mondiale et locale

Le chêne-liège exige à la fois de la lumière, une température annuelle moyenne de 14 à 17 °C, une humidité élevée et un sol siliceux. Il est circonscrit à la région de la Méditerranée occidentale et déborde le long du sud de la façade atlantique, où les influences de la mer et de l'océan permettent de tempérer la grande amplitude des oscillations thermiques et l'aridité de la saison d'été du climat méditerranéen au sens strict [28, 30].

L'aire naturelle de la subéraie mondiale est d'environ 2687000 hectares répartis principalement sur sept pays (Tableau I.1). Le chêne-liège totalise plus d'un million et demi d'hectares en Europe et près d'un million d'hectares en Afrique du Nord [29].

L'Algérie offre une superficie appréciable de 414 000 hectares du chêne-liège selon la direction générale des ressources forestière portugaise (DGRF) en 2006. Elle s'occupe la troisième place mondiale après le Portugal et l'Espagne. La partie dominante se situe dans la région humide, de l'Est d'Alger jusqu'à la frontière tunisienne, elle s'étend d'une manière assez continue le long de la zone littorale où il offre le maximum de son aire de répartition. Dans la partie Ouest, le chêne-liège reste disséminé et constitue des îlots de moindre importance.

Tableau I.1. Récapitulatif de la répartition de la subéraie à l'échelle mondiale.

Pays	Superficie (ha)*	Pourcentage(%)
Portugal	736700	32.4
Espagne	506000	22.2
Algérie	414000	18.2
Maroc	345000	15.2
Italie	92000	4
France	92000	4
Tunisie	92000	4

*Source : Direction générale des ressources forestière portugaise (DGRF) Année : 2006.



Figure I.3. Répartition mondiale de la subéraie.

I.3.4. Formation

La croissance en diamètre de la tige de chêne-liège résulte de deux assises génératrices de cellules, dont une que l'on nomme "phellogène", "mère du liège" ou plus scientifiquement "assise subéro-phellodermique", situé entre le liège et le liber. L'assise subéro-phellodermique produit vers l'extérieur le liège et vers l'intérieur le phelloderme ; l'assise libéro-ligneuse (aussi appelée cambium) produit quant à elle vers l'extérieur le liber (chargé de transporter la sève élaborée) et vers l'intérieur le xylème ou bois (chargé du transport de la sève brute). Après un écorçage, la mère ainsi découverte se dessèche en partie pour former une croûte et se reforme plus en profondeur par différenciation des cellules du liber[31].



Figure I.4. Représentatif des principales parties de chêne-liège.

Après l'atteinte d'un diamètre d'environ 25 cm, les arbres de chêne liège font l'objet d'une première récolte de liège. La récolte ou le décapage du liège se fait généralement de manière manuelle, en réalisant des coupes à travers la couche de liège afin de pouvoir obtenir des planches rectangulaires et en les tirants à la main en dehors de l'arbre (Figure I.5).

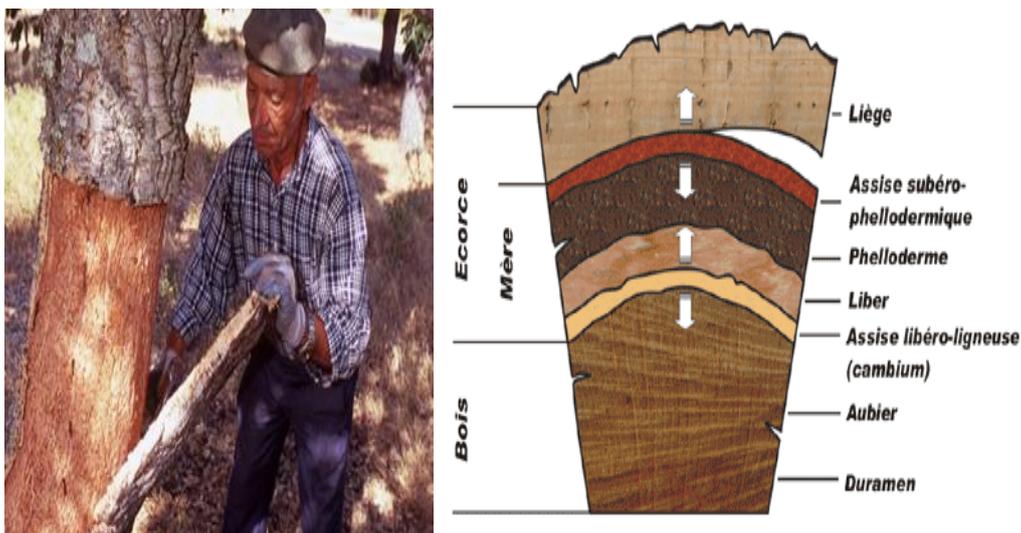


Figure I.5. Ecorçage manuel du liège et sa composition.

I.3.5. Composition

Selon les types de lièges utilisés ou les méthodes d'analyses employées, les résultats sont sensiblement différents quant à la proportion des éléments chimiques déterminés. Les résultats trouvés par [32] sont récapitulés dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Principaux constituants du liège.

Subérine	Lignine	Phytosaccharide, cellulose
45%	27%	12%

Un grand nombre de facteurs vont influencer la composition chimique du liège tels que : les origines géographiques et génétiques de l'arbre, ses dimensions, son âge, le climat, le sol et les conditions de croissance [33]. Donc la composition chimique va être différente d'un arbre à un autre mais également au sein d'un même arbre entre le haut et le bas du tronc.

Les cellules du liège sont constituées par trois couches de différents polymères agencés de façon précise (Figure I.5) : la paroi interne primaire est fine et riche en lignine qui joue un rôle de « ciment », la paroi secondaire plus épaisse est formée par l'alternance de lamelles de subérine et de cire et enfin la paroi tertiaire, fine, est constituée de polysaccharides [34].

La subérine est le principal constituant du liège. Elle représente environ 50 % du matériau. La subérine est très stable chimiquement et sa principale fonction est son rôle barrière à l'eau [35], aux solutés et aux agents microbiens [36, 37]. Les premières études de sa structure ont été menées sur l'écorce de différents arbres (chênes, pins, hêtres...) [38], les pommes de terre [39] et les plantes [40]. Pour ce qui concerne la subérine du liège il a fallu attendre ces dix dernières années [30, 36] pour obtenir de meilleures connaissances.

Le second constituant structural du liège est la lignine, environ 20 à 25 %. Même si la chimie de la lignine est étudiée depuis longtemps par l'intermédiaire de la recherche sur le bois, la caractérisation de la lignine provenant du liège est beaucoup plus récente [30]. Dans le liège, son rôle est d'offrir un support mécanique et une rigidité aux parois cellulaires. Comme pour la subérine sa structure n'est pas encore complètement établie. C'est une macromolécule complexe formée par la polymérisation de trois monomères phényl-propanes liés par des liaisons covalentes (C-O et C-C), possédant des groupements fonctionnels différents : des groupements hydroxyles aromatiques et aliphatiques, des groupements méthoxyles et des composés chimiques tels que l'alcool benzylique et les éthers.

Les polysaccharides (cellulose et hémicellulose) représentent environ 20 % de la composition chimique du liège. La cellulose ne joue pas un rôle déterminant dans les propriétés physicochimiques du liège et très peu de données existent [41] quant à son degré de polymérisation, sa cristallinité et l'orientation des chaînes, contrairement à la cellulose du bois qui a été bien étudiée, car étant le constituant majoritaire de celui-ci. Concernant les hémicelluloses du liège, leur étude a permis d'en identifier trois différentes phases à base de xylans [42, 43] : la 4-O-méthylglucuronoxylan, l'arabino-4-O-méthylglucuronoxylan et la 4-O-méthylglucurono-arabinogalactoglucoxylan. La proportion molaire de chaque sucre par rapport aux unités d'acide 4-O-méthylglucuronique va être différente pour les 3 hémicelluloses. Par exemple, la proportion de xylose pour la première hémicellulose est de 94:6, pour la deuxième de 170:13 et pour la troisième de 17:4. L'hémicellulose 4-

Omethylglucorono-arabinogalactoglucoxytan, fortement réticulée, est partiellement soluble et nécessite une très longue durée d'extraction (6 mois) dans une solution d'éthanol à 12 % [44].

Plus récemment, d'autres auteurs ont tenté d'établir les liaisons chimiques existantes entre la subérine, la lignine et les polysaccharides [30, 45]. Ils montrent que la lignine serait étroitement liée à la cellulose pour former une matrice lignocellulosique. Cette matrice serait ensuite liée au domaine aliphatique de la subérine par une liaison avec la lignine ou une liaison avec la cellulose[30, 45].

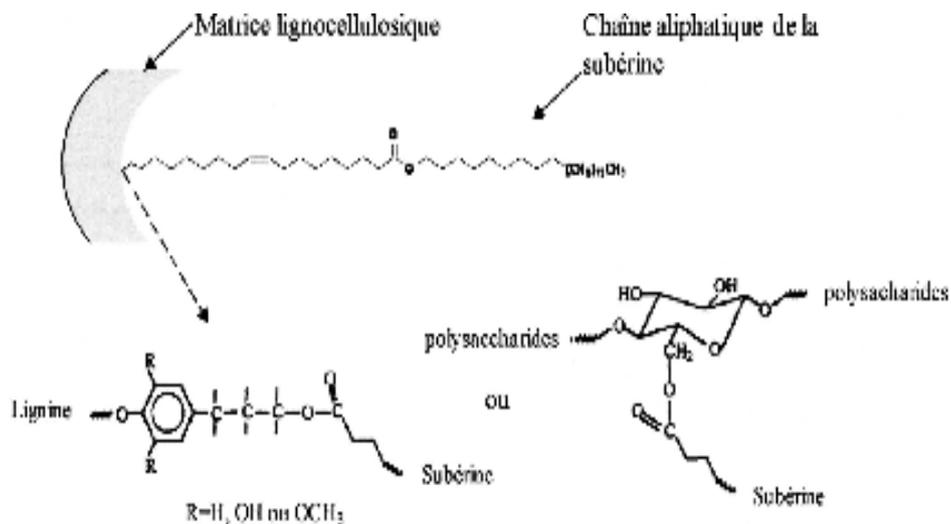


Figure I.6. Représentation schématique du lien entre la chaîne aliphatique de la subérine et la matrice ligno-cellulosique[30].

I.3.6. Propriétés physico-chimiques du liège

Grâce à sa microstructure poreuse et sa composition chimique unique, le liège, ce matériau noble possède plusieurs propriétés qui en font de lui un matériau de qualité.

Les propriétés physico-chimiques du liège sont nombreuses, lui conférant ainsi des performances en matière d'isolations thermique et électrique, d'obturation, de frottement, de résistance à l'usure et de barrière aux liquides et aux gaz. Ces propriétés sont liées à sa densité, à sa teneur en eau, à ses propriétés thermiques et électriques, à ses propriétés de surface (mouillabilité, énergie de surface) et à son comportement mécanique.

- La densité du liège peut varier entre **110** et **300 Kg.m⁻³** selon l'âge, les traitements subis par le liège et la proportion de lenticelles [34, 41]. Cette variation serait liée également aux dimensions des cellules. En effet une densité élevée correspondrait à des parois épaisses et lourdes [46] et à des cellules de petite hauteur (**15 µm**). Cette densité peut atteindre **1250 Kg.m⁻³** sous l'effet d'une forte compression (**55 MPa**)[47]. Cette faible densité fait du liège un bon

isolant thermique et acoustique. Cela permet également au liège de pouvoir être utilisé pour amortir les vibrations (chocs).

- La température a également une influence sur les constituants des parois des cellules du liège. L'analyse thermogravimétrique sous air du liège montre qu'au début du chauffage une perte d'eau se produit [30], puis les extractibles se volatilisent. Le liège est relativement stable thermiquement puisque jusqu'à **200-250°C** il perd seulement **6 %** (m/m) de sa masse totale et les principaux constituants ne sont pas encore dégradés [30]. L'hémicellulose est le premier constituant structural à se dégrader, la subérine étant plus stable (sa dégradation se faisant entre **300°C** et **400°C**[48]) ainsi que la lignine (dégradation entre **225** et **450°C**)[30]. A **470°C** le liège est complètement décomposé en résidu de carbone.

- La teneur en eau du liège fini (c'est-à-dire qui a subi les opérations de bouillage et de séchage) va évoluer selon les conditions environnementales : température et humidité relative (HR). En effet, à température ambiante, pour une **HR** de **75 %** la teneur en eau du liège est d'environ **8%** alors qu'elle est le double pour une **HR** de **95 %**[47]. Le liège peut également adsorber la vapeur d'eau [49, 50] (Adrados *et al.*, 1994; Gil *et al.*, 1998) et absorber l'eau liquide ce qui provoque un gonflement du matériau. Ce gonflement est aussi affecté par la température. C'est pourquoi le gonflement est maximal pendant le traitement thermique du liège à **100°C** dans l'eau liquide, avec une expansion de volume de **10** à **15 %** selon la direction radiale et de **5** à **7 %** dans les directions axiale et tangentielle (Rosa *et al.*, 1990). En revanche à une température de l'eau de **40°C** cette expansion de volume est inférieure à **1 %** et c'est seulement à partir de **80°C** que l'expansion est significative (**10%** dans la direction radiale et **4 %** dans les deux autres directions). Le séchage à l'air libre n'a pas d'effet sur les dimensions du liège.

- Ces interactions avec l'eau et l'effet de la température vont modifier les propriétés physiques et mécaniques du liège comme il l'a également été montré sur le bois. Le module d'élasticité du liège (module de Young), qui traduit la rigidité du matériau, diminue quand la teneur en eau augmente. Cette diminution est même immédiate quand il est immergé dans l'eau à **100°C**. Par ailleurs, plus le liège est dense plus il est résistant à la compression. La présence de pores (lenticelles) semble avoir un léger effet également sur le module de Young mais il est plus difficile à mettre en évidence (Anjoset *et al.*, 2008).

- Néanmoins la présence des lenticelles est très importante pour le comportement du liège sous tension puisque des cassures peuvent apparaître le long de ces lenticelles (dans la direction perpendiculaire à la tension) quand le liège est placé sous une contrainte de **I**

MPa dans la direction axiale soit une élongation d'environ 5%[30]. Selon Rosa *et al.* (2009) le liège retrouve presque ses dimensions d'avant compression à température ambiante et totalement lorsqu'il est au contact d'eau bouillante à tel point qu'il pourrait être réutilisé [51].

- Concernant les propriétés de surface du liège, les paramètres tels que la mouillabilité et l'énergie de surface, ont été déterminées par mesure d'angle de contact. Ces données sont importantes pour déterminer les interactions de surface possible du liège avec des composés chimiques, par exemple des adhésifs pour optimiser le liège composite. L'angle de contact de l'eau sur le liège est d'environ 84°[52], une valeur relativement élevée traduisant le caractère plutôt hydrophobe du liège. Ce caractère hydrophobe semble en particulier être dû à la subérine. En effet, l'angle de contact de l'eau sur la subérine est d'environ 75°[53]. L'énergie de surface est représentée par une composante dispersive (force de London) et une composante non dispersive (interactions Debye et Keeson et les liaisons hydrogène) [54]. Pour le liège elle a été calculée à 32 $mJ.m^{-2}$ dont 24 $mJ.m^{-2}$ correspondent à sa composante dispersive [55]

I.3.7. Le liège utilisé comme adjuvant dans le béton : état de l'art

Tous les auteurs ont démontré que le liège est mutuellement compatible avec le ciment ou le plâtre et que beaucoup de nouveaux matériaux de construction peuvent être fait en mélangeant les matériaux dans différentes fractions de volume. On retrouve les travaux de Moreira *et al.* [56] qui a effectué une étude expérimentale sur l'utilisation des déchets de liège granulés expansé avec des mélanges à base de ciment pour produire des chapes légères. Les chapes légères ont été faites avec du ciment Portland, de sable, granulés de liège expansé et de l'eau. Les expériences ont été réalisées sur les trois dosages de ciment de 150 kg/m³, 250 kg/m³ et 400 kg/m³, en incorporant les granules de liège expansé pour remplacer une partie du sable. Trois mélanges supplémentaires sans liège ont été préparés et utilisés comme références. Ils avaient la même teneur en ciment comme celles des bétons avec liège.

La densité durcie, la résistance à la compression, la conductivité thermique, la perméabilité à la vapeur d'eau, les isothermes d'adsorption et l'absorption d'eau par immersion partielle des mélanges ont été déterminées.

Le travail expérimental d'Aziz *et al.* [57] a permis l'étude des propriétés physiques des granulés de liège d'une part ; l'autre part consiste à étudier les propriétés physiques d'un béton à base du ciment et du liège. La densité durcie, la résistance à la compression et à la traction, la perméabilité à la vapeur d'eau et la conductivité sont déterminés. Ces résultats

montrent que les deux résistances, à savoir à la compression et à la traction, chutent par rapport à ceux du béton ordinaire. Il apparaît que l'effet du compactage a une grande importance dans ce cas.

Le travail de Hernandez-Olivares et al. [58] présente une analyse expérimentale sur un nouveau matériau composé de liège et de plâtre. Il a démontré que le liège et le plâtre sont mutuellement compatibles et que beaucoup de nouveaux matériaux de construction peuvent être fait en mélangeant les matériaux dans différentes fractions de volume. La taille des échantillons utilisés ne dépasse pas 12 mm.

Le travail de Laoud [59] s'inscrit dans le cadre de la valorisation des produits locaux en Algérie tel que les déchets de la carrière de concassage, et les déchets issues de la fabrication des agglomérées de liège expansé en deux fraction 3/8 et 8/15, en les utilisant dans la confection des matériaux cimentaires de construction destinés en premier lieu à l'isolation thermique, et assurer des caractéristiques physiques et mécaniques convenables. Trois pourcentages en volume du liège expansé ont été utilisés 2, 1.5 et 1 en fonction du volume du sable calcaire (Liège/Sable calcaire) dans la formulation des échantillons.

En outre, Bachar et al. [60] a étudié l'effet des agrégats de liège une fois ajoutés dans le mélange sol-sable-ciment sur les propriétés physiques et a montré que les propriétés mécaniques et thermiques diminuent avec la teneur en liège. Les résultats montrent clairement que la résistance à la compression et la résistance à la traction diminuent quand la teneur en liège augmente à la fois à l'état sec et à l'état humide, ce qui se traduit efficacement par la création d'un milieu poreux fragile. On note également dans cette étude une diminution plus remarquable de la densité sèche maximale en fonction des agrégats de liège pour chaque niveau de compactage statique. Les mesures expérimentales montrent que pour un compactage statique de **2.5 MPa** la densité sèche maximale diminue de l'ordre de **29.36%** lorsque le pourcentage de liège augmente de 2% à 12% et pour un compactage statique de **10 MPa** diminue de l'ordre de **16.68%**, ce qui entraîne la porosité accrue qui fournit les agrégats de liège.

Cependant, Cherki et al. [61] a déduit que l'incorporation de granules de liège dans le gypse peut réduire la conductivité thermique effective d'un facteur de trois. L'objectif de son travail était d'améliorer les propriétés thermiques et la légèreté de l'enduit de gypse en le combinant avec du liège granulaire provenant de la forêt. Ce matériau composite est destiné à être utilisé dans les faux plafonds tels que les panneaux de liège-plâtre au lieu de plaques de plâtre ; Son utilisation contribuera à améliorer l'efficacité énergétique des bâtiments. En faisant varier la taille du liège granulaire, une étude expérimentale des propriétés thermiques

du matériau composite à base de gypse avec liège granulaire incorporé a été principalement réalisée en utilisant la méthode de plaque chaude transitoire. Une étude comparative basée sur d'autres expériences (calorimètre à balayage différentiel et plaque chaude à l'état stationnaire) a été réalisée et les résultats de la conductivité thermique ont été comparés à différents modèles théoriques de détermination de la conductivité thermique équivalente.

Dans cette partie, nous avons mis en évidence l'importance du choix de notre sujet de thèse. L'étude des travaux effectués sur le béton de liège étaient généralement sur les propriétés physiques, hydriques et thermiques. D'après les résultats de ces travaux, les composites obtenus en utilisant le liège comme un constituant sont des matériaux isolants quand la quantité de liège est dominante, par contre les propriétés mécaniques chutent. En consultant ces travaux, nous remarquons que les auteurs ont étudié l'effet de la granulométrie (grandes particules de liège) ou la quantité du liant sur les propriétés des composites. C'est pour cette raison, nous avons choisi de travailler sur l'effet du pourcentage de liège (utilisé comme adjuvant) et des fines particules de liège (son ajout avec de faibles granulométries, qui ne dépassent pas 0.2 mm.). Egalement vu la rareté des travaux concernant les propriétés physico-chimiques, le choix de ce sujet confère plus d'originalité à notre travail et permet d'apporter de nouvelles informations sur l'utilisation de liège dans le domaine de bâtiment hormis son utilisation comme isolant thermique ou iso-phonique.

I.4. Corrosion des aciers dans le béton

D'une manière générale, la corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement conduisant à une modification des propriétés du métal, une dégradation significative de la fonction du métal et de son environnement.

La corrosion des armatures est l'un des mécanismes de dégradation les plus fréquents et les plus coûteux en terme de maintenance et de réparation. Ce processus est dû à la pénétration des agents agressifs (en présence des porosités, fissures, etc.) notamment les ions chlorures provenant de l'eau de mer et le dioxyde de carbone (CO_2) de l'atmosphère [62]. Les chlorures induisent une corrosion localisée ou par piqûre, alors que le gaz carbonique engendre une corrosion généralisée ou uniforme. Le déclenchement et la propagation de la corrosion dépendent de plusieurs facteurs liés aux matériaux, à la géométrie et à l'environnement. Ces facteurs présentent de grandes incertitudes qui doivent être pris en compte à travers une approche probabiliste.

I.4.1. Mécanisme de la corrosion des aciers dans le béton

La corrosion des armatures est issue d'un processus électrochimique qui ne se produit que si certaines conditions sont réunies, Figure I.7. En effet, pour qu'un acier se corrode, il doit y avoir simultanément : un milieu électrolytique suffisamment conducteur (solution interstitielle du béton), de l'oxygène dissous ainsi que la présence des agents agressifs (anions oxydant), Figure 1.7. [63].

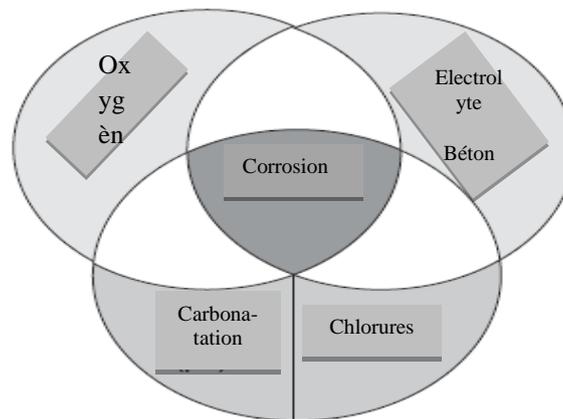


Figure I.7. Conditions de la corrosion des armatures en acier dans le béton [63]

La corrosion ne se forme qu'en présence d'oxygène et d'humidité relative comprise entre 70% et 80%. Lorsque l'atmosphère est très sèche (humidité relative < 40% et donc absence d'électrolyte), ou lorsque le béton est totalement immergé dans l'eau désaérée (manque d'oxygène), la corrosion ne se produit en principe pas [64,65].

Habituellement, le processus de corrosion des armatures en acier dans le béton peut être divisé en deux processus électrochimiques : fondamental et secondaire.

A. Processus électrochimique primaire (fondamental)

Les réactions chimiques de base dans les régions anodiques et cathodiques sont les suivantes:

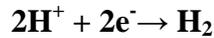
- Au niveau des zones anodiques, la dissolution du fer correspondant à la formation, à partir de l'état métallique, d'ions passant en solution selon la réaction anodique suivante :



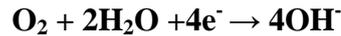
Les ions ferreux Fe^{2+} peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques Fe^{3+} . La cinétique de cette réaction est régie par la capacité du milieu électrolytique à accepter la présence d'ions ferreux Fe^{2+} ou ferriques Fe^{3+} . La concentration de ces ions dépend de la nature des anions présents en solution et de la valeur du produit de solubilité des anions et des ions ferreux ou ferriques.

• Au niveau des zones cathodiques, les électrons produits sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique. Selon la disponibilité en oxygène du milieu électrolytique environnant, on obtient les réactions cathodiques suivantes :

- en absence d'oxygène : réduction du proton avec dégagement d'hydrogène



- en présence d'oxygène : réduction de l'oxygène dissous dans l'eau



L'anode et la cathode sont reliées par le métal conducteur qui permet le passage des électrons. Le milieu électrolytique environnant (solution interstitielle du béton) assure le transport des ions par diffusion. La rouille apparaît lorsque les ions ferreux (Fe^{2+}) réagissent avec les ions OH^- pour former de l'hydroxyde ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) selon la réaction :

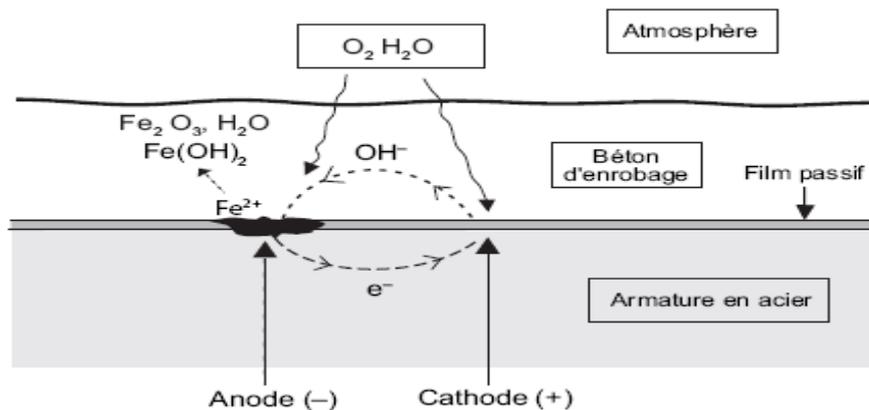
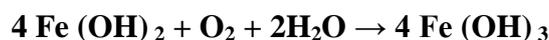


Figure I.8. Mécanisme de corrosion des aciers d'armature [66]

B. Processus électrochimiques secondaire

En présence d'oxygène, les réactions d'oxydation se poursuivent pour donner $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et Fe_2O_3 , puis une oxydation lente conduit aux oxydes hydratés $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (goethite et lépidocrocite) et à la magnétite Fe_3O_4 . La « rouille » est formée d'un mélange de ces trois constituants.





Pendant ce processus, un courant de corrosion se développe entre la cathode et l'anode. Ce courant est contrôlé soit par polarisation anodique, soit par polarisation cathodique, soit par la chute de potentiel qui dépend de la résistivité du milieu [1]. L'oxygène et l'eau sont impliqués dans la réaction cathodique. Ainsi, même si la couche passive est détruite, la corrosion ne se propage pas lorsque le béton est sec ou immergé totalement dans l'eau. La quantité de fer dissoute est proportionnelle au courant de corrosion débité en accord avec la loi de Faraday [1] et elle décroît lorsque la résistivité du milieu électrolytique augmente.

I.4.2. Influence du pH sur la stabilité du film passif

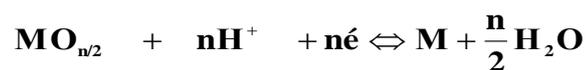
Le potentiel réversible de nombreuses réactions d'électrodes, notamment celles faisant intervenir des oxydes, dépend du pH. Les diagrammes potentiel-pH, aussi appelés diagrammes de Pourbaix, sont tracés à partir des équations d'équilibre donnant le potentiel d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction, issues de l'équation de Nernst [66].

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte de différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles :

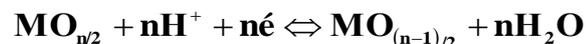
Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions :



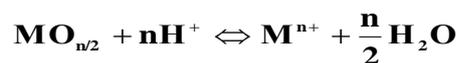
Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde :



Equilibre électrochimique entre deux oxydes de degrés d'oxydation différents :



Equilibre chimique en milieu acide entre un oxyde et des ions dissous :



Le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important. La Figure I.9 montre le diagramme potentiel-pH du fer. On tient compte de deux oxydes : le Fe_2O_3 hydraté et le Fe_3O_4 (magnétite). La concentration des espèces dissoutes vaut 10^{-6} mol/l. Ainsi le rôle de l'oxygène dissous dans l'eau n'est pas pris en compte.

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 :

- Zone d'immunité (zone I), le métal ne réagit pas, on est dans une zone de stabilité du fer.
- Zone de passivité (zone II), on est dans une zone de stabilité d'un de ses oxydes (Fe_2O_3).
- Zone de corrosion (zone III), on est dans une zone de stabilité d'espèces solubles du fer (Fe^{2+}).

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.

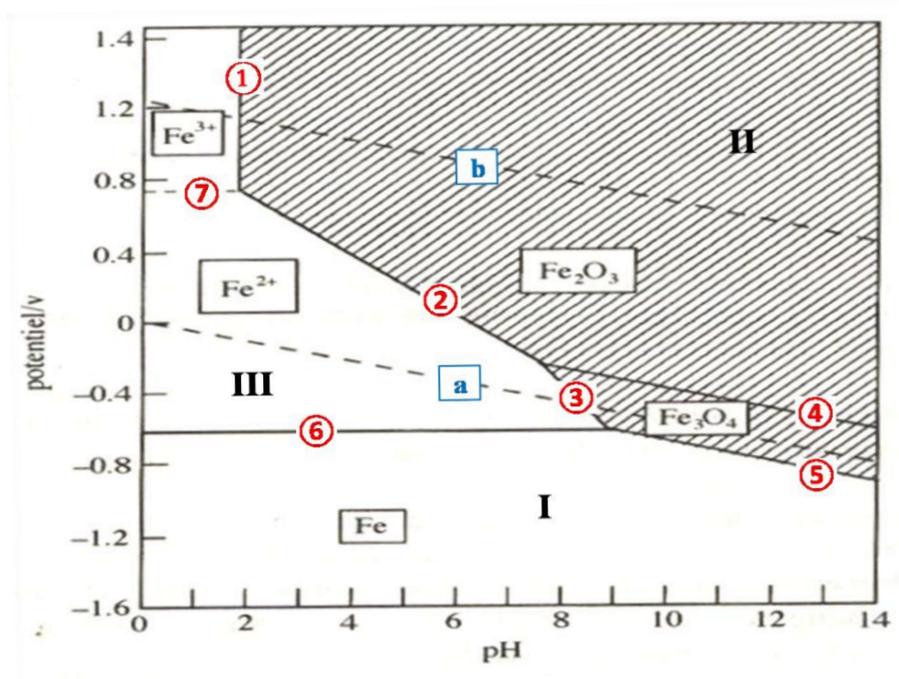


Figure I.9. Diagramme de Pourbaix pour le système Fe-H₂O [67]

Les différentes frontières représentées correspondent respectivement aux équilibres suivants [67]:

- | | |
|---|---|
| ① $2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+$ | pH = 1,76 |
| ② $2 \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ | $E(\text{V}) = 1,082 - 0,1773 \text{ pH}$ |
| ③ $3 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ | $E(\text{V}) = 1,512 - 0,2364 \text{ pH}$ |
| ④ $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ | $E(\text{V}) = 0,221 - 0,059 \text{ pH}$ |
| ⑤ $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-$ | $E(\text{V}) = 0,085 - 0,059 \text{ pH}$ |
| ⑥ $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ | $E(\text{V}) = -0,617$ |
| ⑦ $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ | $E(\text{V}) = 0,771$ |

Nous remarquons que le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène. En milieu alcalin, par contre, il résiste à la corrosion, car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions hydroxydes. Ce comportement correspond aux observations pratiques : en milieu acide et neutre, l'acier non protégé se corrodé facilement, alors qu'en milieu alcalin, comme le béton, il résiste bien.

I.4.3. Etapes de corrosion des armatures

Les manifestations visibles de la corrosion d'un ouvrage (tâches de rouilles, fissurations, armatures apparentes corrodées, éclatements de béton) sont les conséquences de réactions chimiques endogènes qui ont commencé bien avant que les désordres ne soient apparents. En terme de cinétique, on peut schématiser l'évolution de la corrosion des armatures dans le béton en deux étapes successives, Figure I.10, selon le modèle présenté par Tutti [68]:

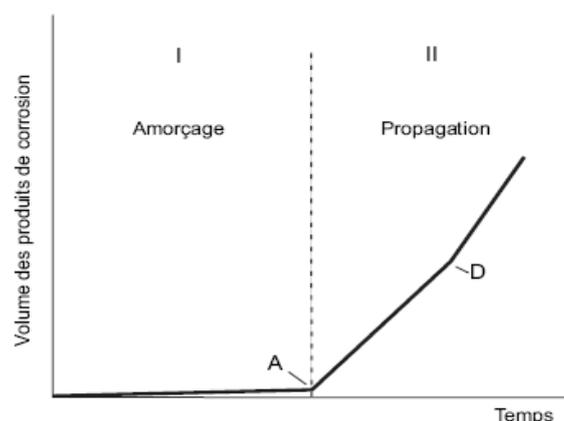


Figure I.10. Schéma de la cinétique de corrosion des armatures dans le béton selon Tutti [68]

✓ Une période d'amorçage, dite aussi période d'incubation ou d'initiation, durant laquelle la stabilité du système constitué par l'armature métallique enrobée du béton décroît progressivement et durant laquelle se créent les conditions favorables au développement de la corrosion, c'est-à-dire la dépassivation du métal (point A). L'amorçage de la corrosion peut être provoqué soit par la carbonatation du béton d'enrobage, soit par la pénétration d'ions chlorure.

✓ Une seconde période de croissance ou de propagation, pendant laquelle la corrosion se poursuit avec une certaine vitesse, conduisant à la formation d'oxydes et d'hydroxydes de volume supérieur à celui du métal d'origine. La formation de ces produits

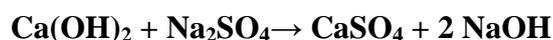
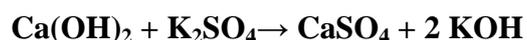
induit des contraintes pouvant fissurer et provoquer des éclatements du béton d'enrobage (point D).

La période d'amorçage est capitale dans la préservation des armatures puisqu'elle va contrôler le début des phénomènes de corrosion. En pratique, il doit être fait en sorte que cette période 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. Quoique le modèle conceptuel de Tutti est fréquemment cité dans la littérature, d'autres modèles ont été présentés tels que celui de François et al.[69] et celui de Bamforth[70].

I.4.4. Passivation des armatures par la solution interstitielle du béton

La pâte de ciment durcie est un système hétérogène constitué d'un solide poreux, ainsi que d'une phase liquide et généralement d'une phase gazeuse présente dans les pores. Le solide est formé de minéraux hydratés et éventuellement de ciment anhydre résiduel si l'avancement de l'hydratation n'est que partiel. L'eau présente dans la pâte de ciment durcie se répartit sous trois formes : eau chimiquement liée, eau adsorbée et eau libre. L'eau chimiquement liée a été consommée lors des différentes réactions d'hydratation et fait partie intégrante des hydrates. L'eau adsorbée est retenue à la surface solide des pores sous l'action des forces de Van der Waals. L'eau libre désigne la phase condensée qui remplit le volume poreux. Pour comprendre l'influence du milieu sur la corrosion des armatures, il est nécessaire de connaître la composition de la solution interstitielle au voisinage de l'acier dont dépendent les processus électrochimiques.

Dès les premiers instants, on peut mesurer un pH très basique de l'ordre de 13.5 à 14 dans le liquide interstitiel. De manière schématique, l'hydratation de C_2S et C_3S conduit à la formation de silicates de calcium hydratés (C-S-H), qui sont à l'origine de la résistance de la matrice, et de portlandite $Ca(OH)_2$ sous forme de cristaux légèrement solubles. La portlandite réagit avec les sulfates alcalins, toujours présents en quantité mineure dans le ciment, pour donner les hydroxydes correspondants :



Le pH élevé de la solution interstitielle est dû à la présence en grande quantité d'ions OH^- provenant des bases alcalines et de la chaux dont la solubilité dépend précisément de la concentration en ions OH^- . Après quelques heures, la solution interstitielle s'enrichit

progressivement en bases alcalines NaOH et surtout KOH, alors que la concentration en chaux décroît et devient négligeable à long terme [71]. Cependant, d'autres auteurs affirment, dans des études plus récentes [72, 73], que c'est l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui contribue de plus à la réserve alcaline du béton. Ainsi, une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en saturation est souvent utilisée comme une solution simulée du béton sain (non contaminé).

La phase aqueuse est extraite par compression de pâtes pures de rapport E/C = 0.5. Sa composition constituée par l'eau libre varie avec l'âge du matériau, Figure I.11. Au terme des réactions d'hydratation, elle contient quelques mmol/L de calcium, une dizaine de mmol/L de sulfates, et plusieurs centaines de mmol/L d'alcalins (sodium et potassium). Après environ 6 mois, l'évolution des différentes espèces devient faible et les valeurs atteintes sont alors celles du milieu dans lequel baignent les armatures métalliques. Soumises à un environnement basique formé par la phase aqueuse fortement chargée en ions (provenant de l'hydratation du ciment ou ayant pénétré depuis l'extérieur dans le béton par l'intermédiaire du réseau poreux), ces armatures vont être soumises à des réactions électrochimiques.

La composition chimique de la solution dépend du type de ciment employé et de l'âge du béton. Par conséquent, elle influence sur la conductivité du béton et sur les processus d'oxydation et de passivation des armatures.

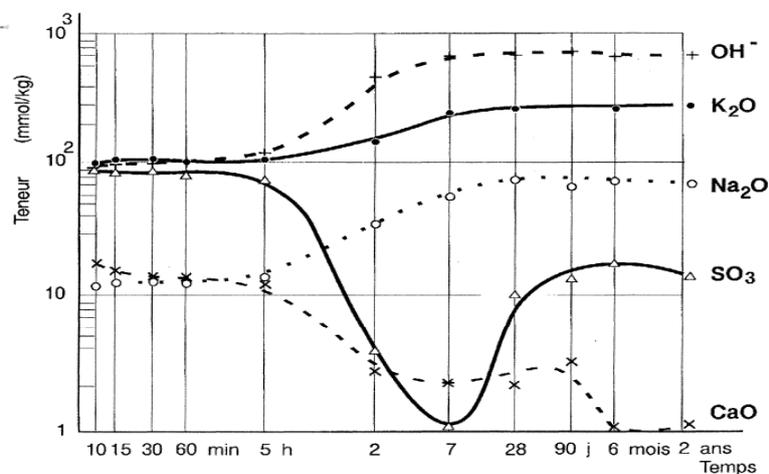


Figure I.11. Evolution de la composition de la solution interstitielle d'un béton de CEM I [71]

L'utilisation d'additions minérales (laitiers de haut-fourneau, cendres volantes, fumées de silice, fillers) modifie les équilibres chimiques au sein du béton et peut avoir des conséquences sur le pH du liquide interstitiel et donc sur la stabilité de la couche passive.

- Les cendres volantes consomment toute partie de la portlandite fournie par le clinker lors de l'hydratation. On peut donc s'attendre à une légère diminution du pH de la solution interstitielle.

- Le laitier de haut fourneau consomme d'avantage les alcalins, mais le pH donc diminue mais il reste toujours suffisant pour assurer la stabilité de la couche passive.
- Les fumées de silice, introduit en remplacement du ciment, réduit le pH de la solution bien plus que par un simple effet de la dilution [74]. Le faible rapport C/S dans les C-S-H formé en présence des fumées de silice serait le responsable de l'épuisement en alcalis par adsorption de ceux-ci sur les silicates hydratés [75].

La détermination de la composition chimique de la solution des pores du béton a permis la préparation de la solution simulée du béton pour la réalisation des essais électrochimiques en laboratoire dans des conditions proches de celles en service ce qui permet également de réduire considérablement le temps des expériences.

Le travail en solution doit permettre la mise en évidence des zones de corrosion active et passive (pseudo-passive) du fer (ou de l'acier doux). Ainsi deux grandes familles de solutions sont utilisées dans la littérature pour reproduire les caractéristiques chimiques d'un béton sain ou carbonaté de façon simplifiée.

- Solution alcaline pour le béton sain : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en saturation, NaOH ou KOH
- Solution à base de carbonate : NaHCO_3 , Na_2CO_3

Différents ajouts d'espèces sont souvent considérés pour être plus représentatifs du milieu considéré, à savoir : les chlorures sous forme de NaCl ou CaCl_2 , les silicates sous forme de Na_2SiO_3 et les sulfates sous forme de Na_2SO_4 .

I.4.5. Dépassivation des armatures

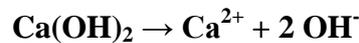
La corrosion des armatures dans les ouvrages en béton armé est induite par deux phénomènes distincts :

I.4.5.1. Carbonatation

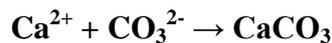
Le dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'atmosphère, notamment les atmosphères industrielles, peut pénétrer, sous forme gazeuse, dans le béton par le réseau poreux. En présence de l'humidité, il provoque une réaction chimique avec la pâte de ciment hydratée, principalement l'hydroxyde du calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), pour former le carbonate de calcium (CaCO_3). Cette réaction est dite de carbonatation [76, 77]. Cette dernière entraîne une diminution de la porosité totale suite à la précipitation de CaCO_3 . Dans les conditions normales de température et d'humidité, le CO_2 se dissout dans la solution interstitielle sous la

forme d'acide carbonique H_2CO_3 . Ce diacide se dissocie et libère des ions H^+ dans le milieu ce qui provoque une diminution du pH (pouvant aller jusqu'à des valeurs de 9) [78].

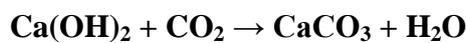
L'abaissement du pH de la solution interstitielle détruit la couche passive environnant l'armature. Néanmoins, la portlandite réagit en tant que tampon et se dissout pour rétablir le pH dans cette solution interstitielle:



Parallèlement à ces réactions, les ions carbonates vont réagir avec les ions calciums libérés par la portlandite pour former de la calcite (carbonate de calcium).



D'où la réaction globale de la carbonatation de la portlandite:



La carbonatation peut modifier les propriétés du béton telles que la résistance mécanique, le module d'élasticité, ainsi que la porosité capillaire et la perméabilité aux gaz et aux liquides.

En ce qui concerne la durabilité, l'inconvénient de la carbonatation réside dans le fait qu'elle réduit le pH de la solution interstitielle dans la pâte durcie de ciment. Dans les couches superficielles carbonatées, le pH de la solution interstitielle descend progressivement. Il passe d'une valeur de 12.6 à 13.5 à une valeur d'environ 9. Lorsque le Ca(OH)_2 s'est totalement carbonaté, le pH descend jusqu'à 8.3 [79]. A ces valeurs de pH la stabilité de la couche de passivation n'est plus garantie.

Les différents facteurs influençant la vitesse de carbonatation dans le béton [78] sont le rapport E/C, le dosage et le type du ciment.

I.4.5.2. Les chlorures dans le béton

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

A. Origine

Les chlorures présents dans l'épiderme du béton ont deux origines différentes :

- *Origine interne*: les chlorures sont introduits lors de la confection du béton soit par utilisation des adjuvants chlorés, soit par utilisation des granulats contaminés (sable de mer), soit par utilisation d'eau salée comme eau de gâchage.

- *Origine externe*: plus tardivement les ions chlorures peuvent pénétrer dans le béton si les ouvrages sont exposés à des environnements marins ou à des sels de déverglaçage.

B. Forme

Les chlorures dans le béton peuvent se présenter sous deux formes différentes : ils peuvent être liés ou à l'état libre dans la solution des pores du béton.

▪ **Les chlorures liés :** se trouvent dans le béton sous deux formes principales: physiquement adsorbés sur les parois solides dans les pores ou chimiquement fixés par réaction avec certains composés du ciment. Dans ce dernier cas, les composés formés sont les chloro-aluminates de calcium, en particulier le mono-chloro-aluminate de calcium hydraté, ou sel de Friedel, de formule $C_3A.CaC_12.10H_2O$. La fixation des ions chlorures dépend fortement de la nature du ciment utilisé et principalement de sa teneur en C_3A . C'est pourquoi les ciments riches en C_3A offrent, en général, une meilleure protection contre la corrosion des aciers d'armature.

▪ **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 ». Ces chlorures peuvent migrer plus ou moins facilement à l'intérieur de la masse du béton, par capillarité, sous l'effet des variations de l'humidité consécutives aux alternances de séchage et de mouillage. On peut envisager aussi que les chlorures pénètrent par diffusion dans le béton sous l'effet de gradients de concentration (à partir de l'eau de mer par exemple) [80].

La pénétration des chlorures libres dépend de la structure poreuse du béton : le pourcentage de chlorures libres s'accroît avec le rapport E/C (alors que la quantité des chlorures liés reste sensiblement constante) et avec la concentration en sels du milieu environnant [81, 82]. Il est généralement reconnu que seuls ce type de chlorures participent dans le mécanisme de corrosion des armatures dans le béton [83].

C. Action

Par rapport au mécanisme induit par la carbonatation, le mécanisme de corrosion électrochimique en présence des chlorures est différent dans le sens où la corrosion n'est plus une corrosion généralisée mais une corrosion localisée sous forme de piqûres. En effet, la vitesse de corrosion est, en général, plus élevée en présence d'ions chlorures. Ces derniers agissent dans le mécanisme de corrosion de deux manières:

- ils diminuent la résistivité de l'électrolyte (solution interstitielle) ce qui facilite le transport des ions d'un site à l'autre,
- ils permettent l'amorçage plus rapide de la corrosion en dépassivant la couche superficielle en jouant le rôle d'un catalyseur.

Cependant, le processus de corrosion des armatures ne peut s'amorcer que lorsque les chlorures atteignant l'armature sont en quantité suffisante pour dépassiver l'acier. Cette teneur en ions chlore, dite « critique », doit être d'autant plus importante que le pH de la solution interstitielle est lui-même plus élevé. Or, la valeur du pH de la solution interstitielle est directement conditionnée par sa concentration en ions OH^- et, plus que la teneur propre en ions Cl^- , il est préférable d'utiliser le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ des ions activants Cl^- par rapport aux ions passivants OH^- .

Plus ce rapport est élevé, plus la vitesse de corrosion est grande. Ce critère est compatible avec une analyse thermodynamique de la stabilité de la couche de passivation en fonction du pH [60], et sa fiabilité a été démontrée expérimentalement. On peut alors déduire de ce critère la valeur de la concentration « critique » en chlorures, si l'on connaît le pH de la solution interstitielle. Précisons de plus que cette relation permet d'intégrer les interactions entre carbonatation (diminution de la concentration en OH^-) et pénétration des chlorures (augmentation de la concentration en chlorures libres).

En effet, On ne peut pas établir une seule concentration critique en chlorures puisque celle-ci dépend de plusieurs paramètres, principalement le pH de la solution des pores du béton. Une faible modification du pH produit une grande variation de la concentration en ions OH^- et par conséquent de la concentration critique en chlorures. Le critère d'amorçage de la corrosion souvent retenu est celui proposé par Hausman[84]. Il préconise que la valeur moyenne du rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ suffisante pour déclencher la corrosion de l'acier, dans une solution alcaline dont l'intervalle de pH est de 11.6 à 12.4, est de l'ordre de 0.6. Si le pH est de 13.2, le rapport critique est de l'ordre de 0.83. Broomfield [85] souligne que le seuil critique correspond plus exactement au moment où le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ devient supérieure à une valeur comprise entre 0.6 et 1.0. Ce seuil est atteint lorsque la concentration en chlorures solubles est approximativement 0.2 à 0.4% par rapport à la masse de ciment.

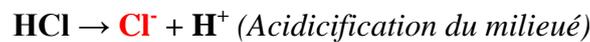
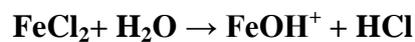
Selon Raharinaivo et ses collaborateurs, la teneur critique en $[\text{Cl}^-]$ est associée à un changement de nature des produits d'oxydation à la surface de l'acier [86, 87]. Lorsque $[\text{Cl}^-] < [\text{OH}^-]$, il se forme de l'hydroxyde ferreux stable ; lorsque le $[\text{Cl}^-] > [\text{OH}^-]$, l'hydroxyde formé est instable, cette instabilité correspond à la formation de produit de corrosion.

D. Mécanisme d'attaque

Les chlorures ayant atteint l'armature attaquent l'acier, initialement passivé, en certains points localisés. Aux endroits où la couche a été détruite, l'acier se dissout (zone anodique), alors que le reste de la surface encore passivée correspond à la zone cathodique. Le rapport

entre les surfaces cathodiques et les surfaces anodiques étant bien élevé, il favorise la progression la dissolution de l'acier en profondeur plutôt qu'en surface, formant ainsi des piqûres ou des cavernes [88, 89], (Figure I.12). Le mécanisme de ce type de corrosion est complexe et les réactions de corrosion au niveau de la piqûre sont encore mal comprises car la composition de la solution à l'intérieur de celle-ci est modifiée par rapport à celle de la solution interstitielle qui l'entoure.

Au sein de la cellule caverneuse sous la piqûre, les ions chlorures s'associent avec l'ion hydrogène de l'eau pour former de l'acide chlorhydrique.



Ces réactions acidifient la solution dans la piqûre, abaissant fortement le pH entre 3.8 et 5 [90, 91]. Les ions chlorures sont constamment recyclés, ils continuent d'être actifs pendant tout le processus de corrosion qui est ainsi autocatalysé. Les ions hydroxydes de la phase 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.

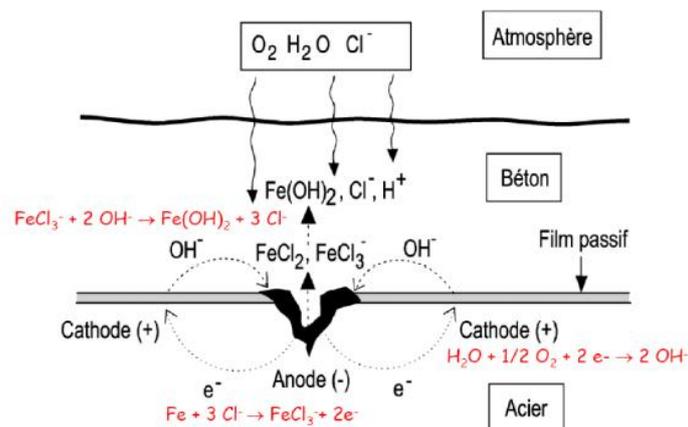


Figure I.12. Mécanisme d'attaque des armatures par les chlorures [92].

Pour que les réactions se poursuivent et les piqûres continuent de croître il faut que les ions Cl^- soient toujours disponibles au détriment des ions OH^- afin de maintenir le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ au-dessus de la valeur critique de dépassivation. Or, la formation des produits de corrosion intermédiaires contenant du chlore diminue temporairement la concentration en

chlorures. En outre l'apport d'ions OH^- à partir de la réserve alcaline du liquide interstitiel tend à repassiver les zones attaquées et limite la propagation de la corrosion. Si l'apport en chlorures se maintient, la concentration de ces derniers augmente dans les aires anodiques, puis se redistribue grâce aux courants de corrosion sur toute l'armature. Les variations d'humidité et les gradients de concentration en chlorures créent de nouvelles anodes qui finissent par se rassembler en larges zones corrodées. La corrosion est d'autant plus élevée que la quantité de chlorures disponible au niveau de l'armature est importante.

I.4.6. Facteurs de corrosion des armatures à béton

La tenue, face à la corrosion des armatures dans le béton dépend d'un nombre de paramètres concernant le béton et l'acier ainsi que les propriétés existant à leur interface.

I.4.6.1. Influence de la composition du béton

Toute modification de la formulation d'un béton produisant une augmentation de sa compacité ou une réduction de sa perméabilité a généralement un effet favorable sur la résistance à la corrosion. En effet, une bonne qualité du béton joue le rôle d'une barrière physique contre les espèces agressives pour protéger l'armature de la corrosion. Les principaux paramètres de composition qui influencent la corrosion des aciers d'armature sont :

- **Le rapport E/C:** Ce rapport 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 [93, 94]. La diminution du rapport E/C améliore considérablement la protection contre la corrosion du fait qu'elle diminue la perméabilité du béton. Le coefficient de diffusion de l'oxygène pourrait également augmenter avec une augmentation du rapport E/C [1].

- **Les adjuvants et les additions:** les cendres volantes et la fumée de silice 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. Mais leur teneur ne doit pas conduire à une diminution trop forte du pH de solution interstitielle. L'addition de chlorure de calcium au béton pour accélérer l'hydratation du ciment peut-être une des raisons les plus significatives de la présence de chlorures dans le béton [1].

I.4.6.2. Influence de l'enrobage et de l'humidité

L'enrobage de béton autour d'une armature joue le rôle d'une barrière physique face aux agents susceptibles de corroder les armatures. Il détermine ainsi le temps que vont mettre ces 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. Outre des valeurs minimales d'enrobage, on prescrit également, une limitation de l'ouverture des fissures de fonctionnement dans les zones tendues du béton armé qui peuvent augmenter la pénétration des agents agressifs.

L'influence du taux d'humidité se manifeste sur la conductivité ainsi que sur la porosité. L'humidité relative la plus favorable à l'apparition de la corrosion étant de 70% à 80%. Par ailleurs, la pénétration des gaz est plus rapide si le béton n'est pas saturé de liquide. Par conséquent, plus le taux d'humidité augmente, plus la conductivité du béton augmente mais en contrepartie la diffusion de l'oxygène vers les armatures devient de plus en plus difficile. Les vitesses de corrosion les plus élevées sont généralement observées lorsque le taux d'humidité est voisin de 95%.

I.4.6.3. Influence de la température

L'élévation de la température peut donner deux effets : (i) les taux des réactions électrochimiques augmentent, et (ii) la solubilité de l'oxygène diminue provoquant une réduction du taux de la corrosion [95]. L'augmentation de la température de 20 à 70°C conduit à une réduction du seuil de chlorures nécessaires pour amorcer la corrosion. Browne [96] stipule que l'augmentation de la température de 20°C à 40°C peut augmenter le taux de corrosion de 5 fois. En revanche une diminution de la température peut occasionner des condensations d'humidité dans certaines zones des pores du béton et provoquer des différences d'humidité locales.

I.4.6.4. Influence de l'état de surface

Des armatures corrodées à l'air libre sont souvent utilisées dans l'industrie pour la construction des structures en béton armé. Divers auteurs ont donc étudié l'influence d'une couche superficielle d'oxydes présente initialement sur les armatures, vis-à-vis de la corrosion du substrat en acier [97, 98].

Avila-Mendoza *et al.* [99] ont étudié le comportement à la corrosion d'aciers présentant trois états de surface initiaux : surface polie, surface riche en magnétite (Fe_3O_4) ou riche en hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Dans les deux premiers cas, les armatures se passivent ($i_{\text{corr}} \leq 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), alors que dans le dernier cas, la vitesse de corrosion reste toujours élevée ($i_{\text{corr}} \geq 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Gonzalez *et al.* [100] remarquent également, que plus la quantité d'oxydes

formés initialement dans des solutions salines est importante (g/m^2), plus la densité de courant de corrosion de l'acier est élevée (de 1 à $10 \mu\text{A/cm}^2$). Ils estiment également que l'oxygène dissous en solution ne peut être le seul oxydant. En effet, le flux maximum d'oxygène est insuffisant pour soutenir des vitesses aussi élevées. Ils émettent l'hypothèse que ces vitesses élevées sont liées à la réduction d'oxydes de fer de valence III. D'après ces auteurs, la couche d'oxydes créerait un milieu confiné dans lequel les conditions de pH et de potentiel sont telles que la corrosion active est possible. Par ailleurs, d'après ces auteurs, la couche d'oxyde initiale peut également influencer l'hydratation du ciment. En effet, Page [101] a proposé qu'une couche de chaux se forme préférentiellement sur la surface des armatures alors que plus récemment, Glass *et al.* [102] ont montré par l'imagerie électronique, que les produits d'hydratation du béton sont homogènes dans tout le volume de l'enrobage.

I.4.6.5. Rôle de la fissuration dans le béton d'enrobage

L'impact de la fissuration sur le développement des processus de corrosion est encore mal connu mais d'une grande importance dans le développement des phénomènes. En effet l'existence de fissures macroscopique dans le béton d'enrobage facilite l'accès du dioxyde de carbone et des chlorures. Si les fissures atteignent les armatures, la pénétration aisée des substances agressives conduit rapidement à des corrosions localisées.

I.4.7. Conséquence de la corrosion des armatures à béton

La formation des produits de corrosion du fer, oxydes et hydroxydes, dans les différents milieux agressifs s'effectue aux dépens de métal d'origine, elle entraîne donc une réduction de la section efficace des barres d'acier pouvant occasionner une diminution de la capacité portante des ouvrages ou parties d'ouvrages. D'autre part, le volume des oxydes formés étant plus grand que celui du fer, génère un taux élevé de contrainte de compression au niveau de l'interface métal-béton [103, 104]. Ces contraintes entraînent la fissuration, et même le décollement, du béton d'enrobage ce qui accélère le processus de corrosion en facilitant la diffusion de l'oxygène et des espèces corrosives. La corrosion des armatures entraîne donc des dégâts majeurs :

- une altération de l'aspect extérieure des ouvrages dans les cas les moins graves,
- une détérioration de l'étanchéité,
- des problèmes de sécurité,

- une diminution de la capacité portante des structures dans les cas les plus graves.

En effet, l'émergence des produits de corrosion à la surface du béton avec formation de cavité, l'apparition de fissures, le décollement du béton d'enrobage sont les « symptômes » qui traduisent un état de dégradation avancé et imposent une réparation urgente de façon à rétablir une qualité acceptable de la construction.



Figure I.13. Aspect de dégradation par corrosion des structures à béton

I.4.8. Diagnostique de la corrosion des armatures dans le béton

Le diagnostic de l'activité de corrosion des armatures dans le béton peut se décomposer en plusieurs niveaux d'objectifs:

- Déceler l'activité de corrosion et évaluer son intensité ;
- Identifier l'origine de la corrosion : carbonatation, chlorures (internes ou externes)
- Evaluer l'étendue spatiale des désordres observés ou mesurés ;
- Prédire l'évolution probable dans le temps et dans l'espace ;
- Estimer les risques sur la sécurité des ouvrages et des personnes ;
- Définir des actions de maintenance adaptées.

De façon très générale, le risque et la cinétique de corrosion, le type de désordres, leur étendue spatiale et leur intensité sont liés à des facteurs assez clairement identifiés :

- Epaisseur du béton d'enrobage ;
- Qualité du béton d'enrobage qui constitue l'électrolyte du système électrochimique (propriétés de transfert, fissuration, état de carbonatation) ;
- Environnement et exposition de la structure aux facteurs pathogènes : dioxyde de carbone, chlorures, humidité, température.

Les techniques d'investigations permettant de déceler et caractériser l'activité de corrosion des armatures sont diverses (selon leurs principes physiques et les informations qu'elles fournissent). Il convient tout d'abord de noter que l'inspection visuelle constitue,

pour des raisons évidentes, la technique la plus employée pour déceler l'activité de corrosion. Elle trouve cependant très vite ses limites dans la mesure où la pathologie doit être suffisamment avancée pour avoir généré des désordres observables à la surface de l'ouvrage (tâches de rouille, éclats, épaufrures).

I.5. Prévention contre la corrosion des armatures à béton

I.5.1. Introduction

La corrosion des armatures est la cause principale de la dégradation des ouvrages en béton. Plus de 80% des dégradations du béton armé sont provoquées par ce phénomène, lui-même généré par la carbonatation et/ou la pénétration des ions chlorures [1]. On estime que 10 à 20% des ouvrages dans le monde seraient détruits chaque année par la corrosion s'il n'y avait pas de travaux de maintenance et de réparations [93]. De ce fait, la mise en œuvre de méthodes de maintenance et de protection fiables et efficaces est devenue un enjeu d'une importance absolue, à fin d'éviter les dégâts de ce mode de dégradation qui, en plus de ses lourdes conséquences économiques, peut dans certains cas mettre en cause la sécurité public.

A l'heure actuelle, plusieurs méthodes de prévention contre la corrosion d'ouvrages en béton armé sont proposées. Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients et jusqu'à présent on n'arrive pas à mettre en œuvre une méthode de protection pouvant assurer le compromis efficacité-simplicité-bas prix de revient[1].

I.5.2. Protection par utilisation des inhibiteurs de corrosion

I.5.2.1. Définition

En générale, les inhibiteurs de corrosion sont des espèces chimiques ajoutées au milieu agressif pour diminuer la vitesse de corrosion des métaux qui s'y trouvent. D'après la "National Association of Corrosion Engineers" (N.A.C.E), « un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [105]. La diminution du taux de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions électrochimiques par un ralentissement des taux d'oxydation et/ou réduction, soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [106].

I.5.2.2. Propriétés

D'une manière générale un inhibiteur doit :

✓ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.

- ✓ Etre stable en présence des autres constituants du milieu.
- ✓ Etre stable aux températures d'utilisation.
- ✓ Etre efficace à faible concentration.
- ✓ Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- ✓ Etre peu coûteux. [107]

I.5.2.3. Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon trois critères:

I.5.2.3.1. Nature des molécules de l'inhibiteur

A. Inhibiteurs inorganiques

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates.... 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. [108,109].

Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) peuvent agir : en passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal, en formant des films protecteurs insolubles ou en alcalinisant le milieu.

B. Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [110]. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques [111]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont La fonction amine ($-\text{NH}_2$), La fonction thiol ($-\text{SH}$), La fonction alcool ($-\text{OH}$) et le groupe

carboxyle (-COOH), ces derniers ont l'avantage de ne pas être dangereux s'ils sont utilisés à faible concentration et ne présentent pas de toxicité apparente [112].

I.5.2.3.2. Mécanismes d'action électrochimique

On peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes : 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 H^+ en milieu acide), voire les deux à la fois (Figure I.27)[113,114].

A. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques (également appelés inhibiteurs de passivation) agissent par une réaction anodique réductrice, c'est-à-dire, bloque la réaction anodique et soutient la réaction naturelle de passivation de la surface du métal, également en raison de la formation d'un film adsorbé sur le métal. En général, les inhibiteurs réagissent avec le produit de corrosion, initialement formé, résultant en un film cohésif et insoluble sur la surface métallique [108].

Les inhibiteurs anodiques réagissent avec les ions métalliques Mn^+ produits sur l'anode, formant généralement des hydroxydes insolubles qui se déposent à la surface du métal sous forme de film insoluble et imperméable aux ions métalliques.

Lorsque les concentrations d'inhibiteur deviennent suffisamment élevées, la densité de courant cathodique au potentiel de passivation primaire devient supérieure à la densité de courant anodique critique, c'est-à-dire, décale le potentiel d'un sens noble et, par conséquent, le métal est passivé.

Pour l'effet d'inhibiteurs anodiques, il est très important que les concentrations d'inhibiteur soient suffisamment élevées dans la solution. La quantité inappropriée des inhibiteurs affecte la formation du film de protection, car elle ne couvrira pas complètement le métal, laissant les sites du métal exposés, provoquant ainsi une corrosion localisée [115, 116].

B. Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

Au cours du processus de corrosion, les inhibiteurs de corrosion cathodique empêchent l'apparition de la réaction cathodique du métal. Ces inhibiteurs ont des ions métalliques

capables de produire une réaction cathodique due à l'alcalinité, produisant ainsi des composés insolubles qui précipitent sélectivement sur les sites cathodiques.

Les inhibiteurs cathodiques forment une barrière de précipités insolubles sur le métal en le recouvrant. Ainsi, limitent le contact du métal avec l'environnement, même s'il est complètement immergé et empêchent l'apparition de la réaction de corrosion.

Quelques exemples d'inhibiteurs cathodiques inorganiques sont les ions du magnésium, du zinc et du nickel qui réagissent avec l'hydroxyle (OH^-) de l'eau formant les hydroxydes insolubles comme $(\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2)$ qui se déposent sur le site cathodique de la surface métallique en la protégeant. On peut également citer les polyphosphates, les phosphonates, les tanins, [113, 108].

La figure suivante représente la formation d'une couche barrière dans les deux réactions cathodique et anodique d'un processus électrochimique

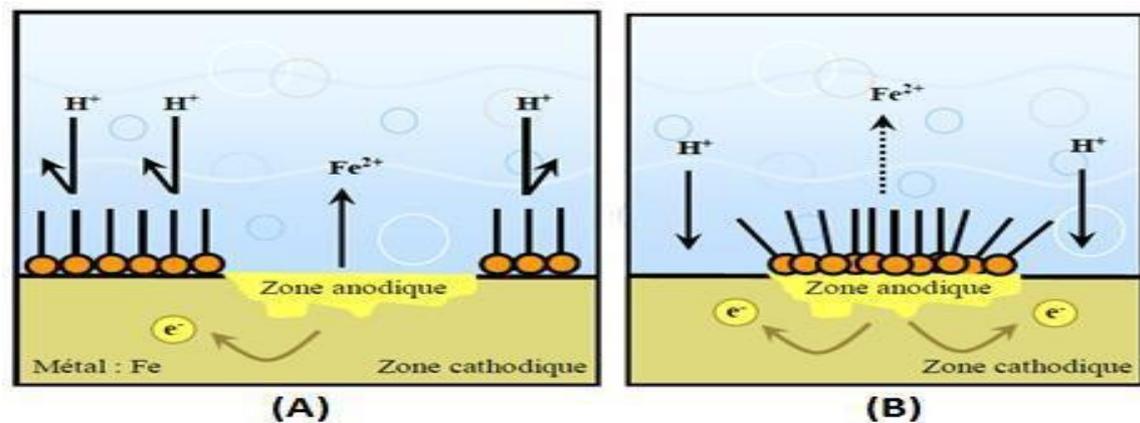


Figure I.14. Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques

C. Les inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, Ils agissent à la fois sur l'anode et la cathode, mais modifient peu le potentiel de corrosion.

Ces inhibiteurs agissent également en s'adsorbant sur la surface du métal en créant une couche protectrice hydrophobe des molécules adsorbée sur la surface du substrat métallique, ce qui crée une barrière à la dissolution du métal dans l'électrolyte. Ils doivent être solubles ou dispersée dans le milieu autour du métal [113].

Le diagramme d'Evans de la figure I.15 synthétise les divers cas de ces types d'inhibiteurs

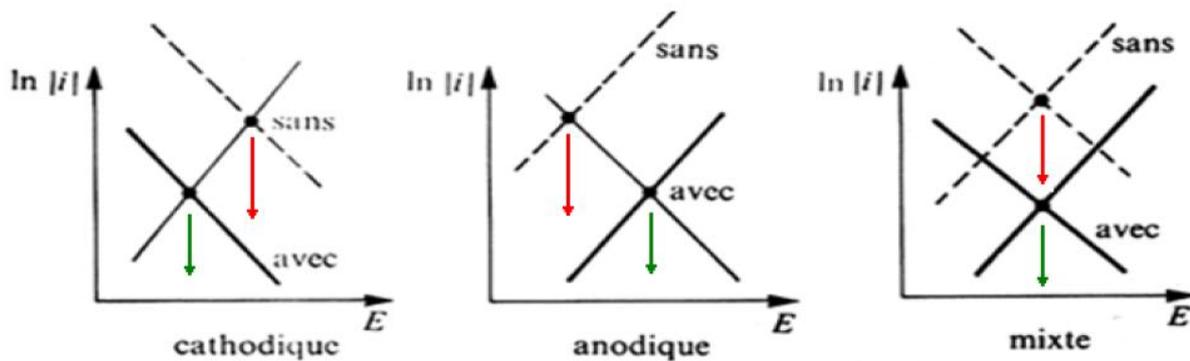


Figure I.15. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [117].

D. Mécanisme réactionnel

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition par adsorption, par passivation, par précipitation d'un film et par élimination de l'agent corrosif.

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique. L'inhibiteur par élimination de l'agent corrosif n'est que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermique[1].

I.5.2.4. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Le mode d'action des inhibiteurs a fait l'objet de nombreuses hypothèses et reste encore assez mal connu [118]. L'inhibition n'est probablement pas un phénomène simple, mais une suite de processus plus ou moins bien identifiés.

En effet, il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera en fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera.

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;
- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins ;
- La stabilisation de films d'oxyde protecteurs (anodiques) par les nitrites, chromates, silicates, phosphates, borates, etc.
- La participation aux réactions d'électrode en jouant le rôle de « catalyseur » [119].

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : Un aspect mécanique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure inter faciale).

L'action des inhibiteurs dépend des conditions [119] telles que : la température (l'adsorption décroît quand la température augmente), le pH du milieu et la concentration

I.5.2.5. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [120]. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le Tableau I.3

Tableau I.3. Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux [92]

Molécules inhibitrices	Matériaux
Amine grasse, polyamines	Acier (XC35)
Phosphonates et acides phosphoniques	Acier (XC35)
Alkyl-amine	Fer (99.99%)

Acides phosphoniques/amine grasse ou acides polyacryliques/amine grasse	Acier (4340)
Alkylimidazole	Acier (XC38)
Amines grasses / sels d'acide phosphono-carboxylique	Acier (XC35)
Carboxylates	Acier
Benzoates	Fer
Phosphonates	Acier
Benzimidazole	Acier (XC38)
Acides phosphoniques	Acier (XC28)

Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieux neutre et alcalin, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres ou de manière synergique. Tous ces composés organiques contiennent les atomes N, O, S ou P ; chacun de ces éléments est susceptible d'échanger des électrons avec le métal à protéger

I.5.2.6. Critères du choix d'un inhibiteur

Le choix de l'inhibiteur doit être conforme aux normes et aux réglementations concernant la toxicité et l'environnement. Cela remet en cause l'utilisation de certains inhibiteurs, en particulier les chromates de sodium et de potassium. Ils ont été utilisés par ce qu'ils sont parmi les inhibiteurs les plus efficaces. Il en est de même de l'usage des inhibiteurs volatils.

Depuis des années, des recherches ont été menées pour les remplacer par d'autres sels minéraux tels que les sels de zinc, les vanadates, les molybdates, les silicates...etc.[99]

I.5.2.7. Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion) [108]. Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu_0} \times 100$$

Où : μ_0 est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en absence, et μ la mesure en présence d'inhibiteur.

I.5.2.8. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer : Mesure du potentiel de corrosion, tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel, Spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS).

I.5.2.8.1. La gravimétrie

Le principe de cette méthode consiste à exposer un échantillon de surface (S) à un milieu corrosif pendant un temps déterminé (t) d'immersion à température constante et à mesurer la différence de masse avant et après chaque essai.

La vitesse de corrosion (W) est déterminée par l'équation suivante :

$$W = \frac{m_1 - m_2}{S \times t}$$

Avec :

m_1 et m_2 représente la différence entre la masse initiale m_1 et la masse finale m_2 après un temps t .

L'efficacité inhibitrice (EI%) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100$$

Avec :

W_0 et W sont les vitesses de corrosion des échantillons sans et avec ajout d'inhibiteur, respectivement [113].

I.5.2.8.2. Les méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées par leur temps de relaxation en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires [121].

A. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus simple et la plus immédiatement mesurable. Cette technique apporte

des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte. Le suivi de son évolution au cours du temps est susceptible de donner des indications sur l'évolution des processus de corrosion ou de passivation lors de la formation d'une couche protectrice [121]. Les courbes de la figure suivante illustrent les différents cas.

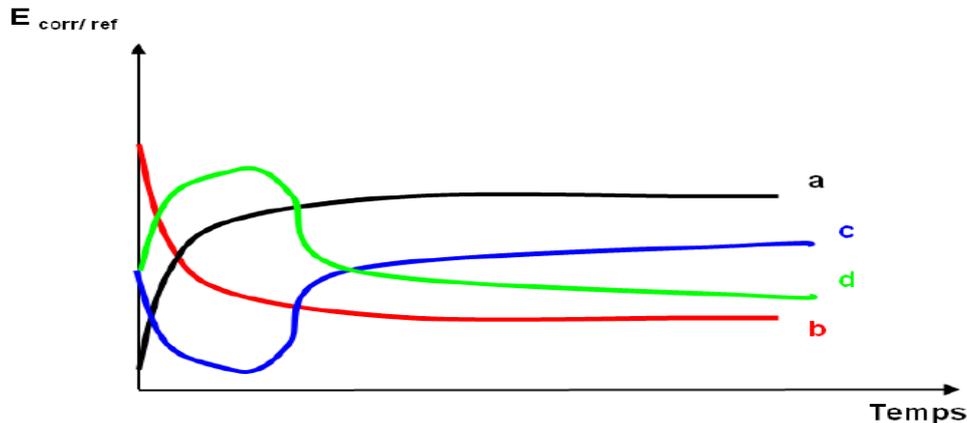


Figure I.16. Courbes types potentiel de corrosion en fonction du temps

Cette évolution peut donner une indication sur l'évolution des différents phénomènes notamment la dissolution et la passivation du métal :

Courbe a : le potentiel augmente au cours du temps, c'est le cas d'une passivation, c'est-à-dire, formation d'une couche protectrice passivante, le potentiel devient plus en plus noble.

Courbe b : le potentiel tend vers des valeurs plus négatives, c'est le cas d'une attaque par dissolution continue du métal (le potentiel de l'électrode devient de moins en moins noble).

Courbe c : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation

Courbe d : le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers des valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable; elle se détruit après un certain temps (disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion) [122].

B. Tracé des courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un

certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire).

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante [123] :

- Le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation),
- Le transport de masse de l'espèce électro-active ou des produits de réaction (diffusion).

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure I.17).

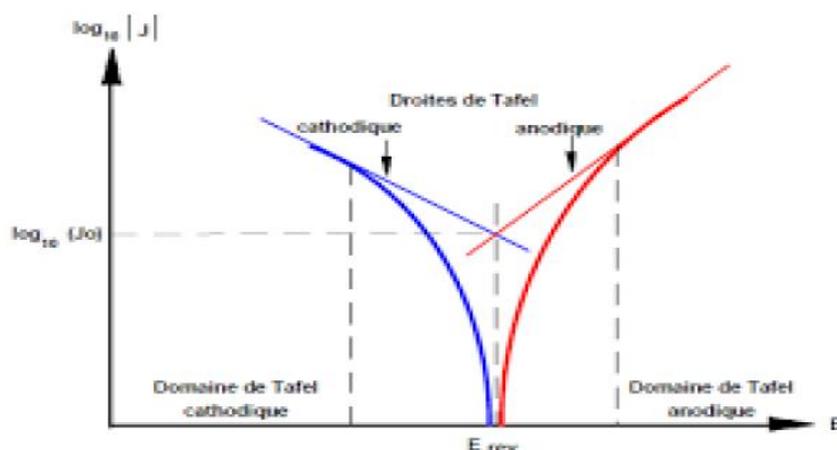


Figure I.17. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

Ces méthodes stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable [123].

C. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de déconvoluer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal-solution. Elle consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $i=f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. Plus généralement, cette méthode est largement appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels, à la caractérisation des couches superficielles ou du film passif.

Cette méthode consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel ΔE en fonction de la fréquence f (figure I.18). Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer la réponse en potentiel.

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.

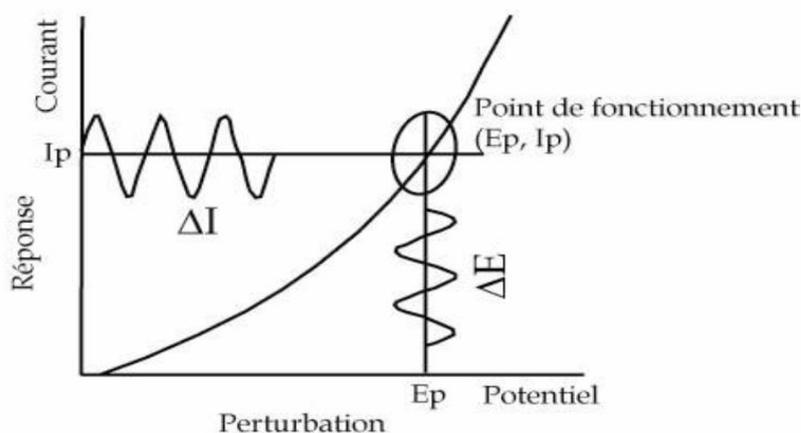


Figure I.18. Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées : l'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $-Im Z(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $Re Z(2\pi f)$. 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 $\ln(f)$ [113].

Interprétation des diagrammes de Nyquist

a- Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique IF et le courant de charge de la double couche Ic peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit : $I = IF + Ic$.

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist et modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure I.19).

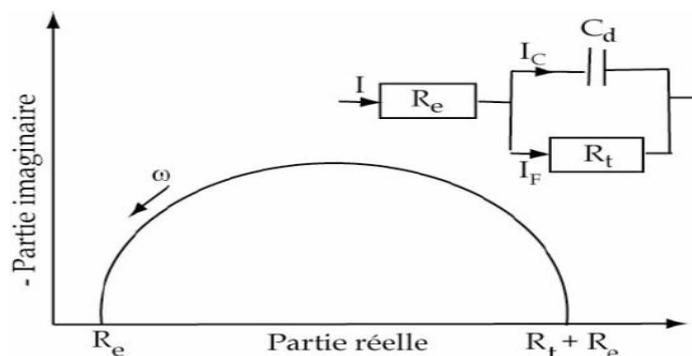


Figure I.19. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [124].

La résistance Re du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte. 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. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique, R_t est identifiée à la résistance de transfert de charge [113].

b- 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 [113]. 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 [125].

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 n . Si n est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de 1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour $n = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [113].

c- 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 (Figure I.20). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). 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 .

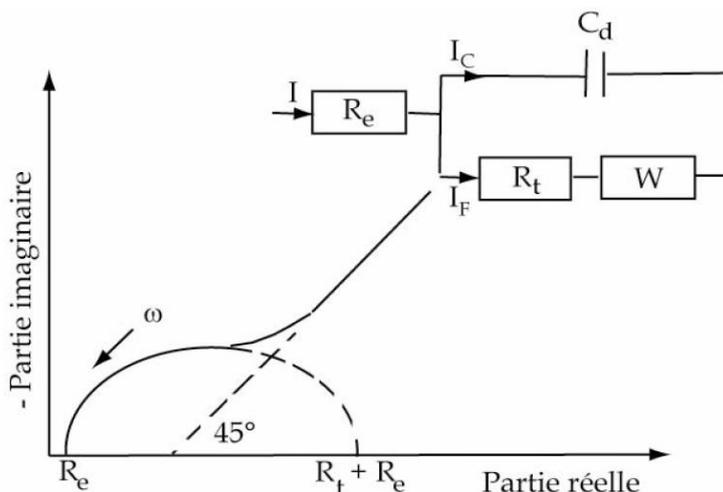


Figure I.20. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et le circuit électrique équivalent [124].

d- 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 (figure I.21) [126].

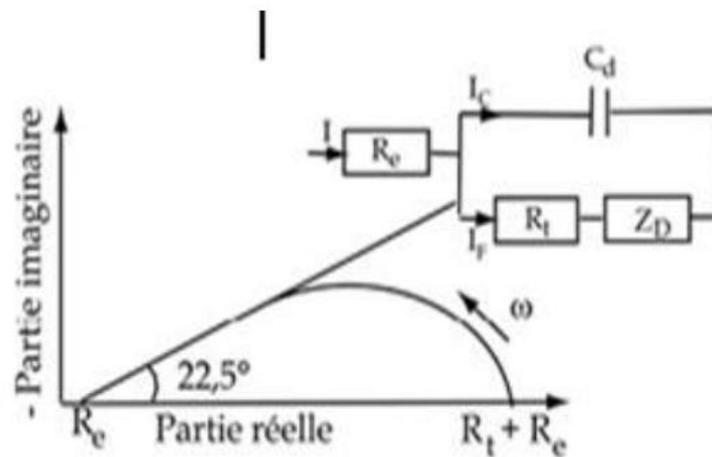


Figure I.21. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

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 [127]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe [128].

e- 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 (figure I.22). Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles [129].

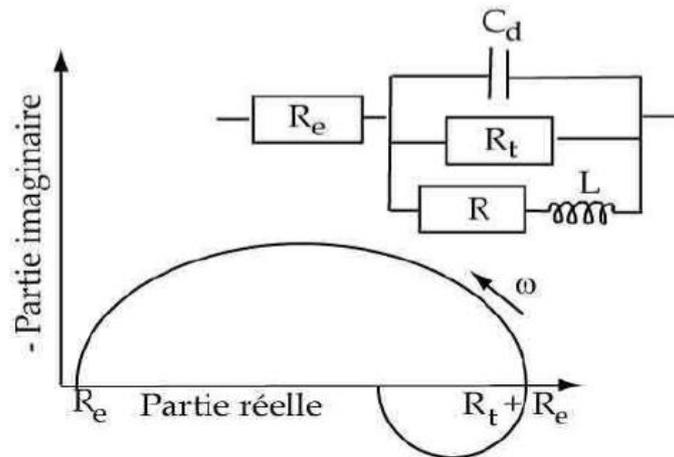


Figure I.22. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

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 [130].

I.5.2.9. Inhibiteurs de corrosion utilisés pour le béton armé

Les inhibiteurs utilisés dans le béton sont des composés, principalement inorganiques mais aussi organiques ou mixtes. Ces inhibiteurs sont classés selon la manière dont ils sont employés (ajoutés au gâchage ou appliqués à la surface) ou selon leur mécanisme d'action. Dans les nouvelles structures, les inhibiteurs, en concentrations adéquates, sont ajoutés au gâchage dans le béton frais afin de prévenir la corrosion induite par les chlorures en empêchant ou retardant la dépassement de l'acier et/ou en réduisant la vitesse de corrosion. Plus récemment, un nouvel intérêt s'est porté sur l'utilisation d'inhibiteurs en tant que produits de protection des ouvrages existants. Ces produits, appliqués à la surface du béton, sont censés migrer à travers le béton pour atteindre l'armature et retarder ou stopper carrément la corrosion. Ils sont appelés inhibiteurs migrants.

A partir des années 90, la littérature propose un nombre croissant d'études sur diverses molécules potentiellement inhibitrices de la corrosion dans le béton. Le Tableau I.4 présente de manière non exhaustive les résultats obtenus pour certains de ces composés.

Tableau I.4. Inhibiteurs de corrosion pour le béton

Inhibiteurs	Milieu d'étude	Taux de corrosion	Références
-------------	----------------	-------------------	------------

Nitrite de calcium	Spécimens en béton	Réduit	K. Y. Ann et al. (2006), [131] S. Neal et al. (2004), [132] D. chin et al. (1987), [133] C. K. Nmai et al. (1994), [134] S. Omar et al. (2003), [135]
Nitrate de calcium	Spécimens en mortier	Réduit	H. Justnes et al. (1994), [136]
Phosphate de sodium	Solution simulée du béton et spécimen en béton	Réduit	N. Ettayeb et al. (2007), [137] L. Dhouibi et al (2003), [138]
Amino-alcool	Solution simulée du béton	Réduit	BenzinaMechmeche (2007),[139] H. E. Jmil (2004), [140]
Mono-fluorophosphate de sodium	Solution simulée du béton	Réduit	C. Alonso et al (1996), [141]
B-carotene	Solution simulée du béton	Réduit	M. A. Ameer (2010), [142]
Molybdate de sodium	Solution simulée du béton	Réduit	M.A.G. Tommaselli et al. [143]
Polyvinylpyrrolidone	Spécimens en béton	Réduit	A. A. Gurten (2005) [144]
Thiosemicarbazide	Spécimens en béton	Réduit	A. A. Gurten (2007) [145]
Oxyde de zinc	Solution simulée du béton	Réduit	I.Klapiszewska et al (2021) [146]

Dans l'action des inhibiteurs de corrosion deux phases peuvent être distinguées: (i) l'interaction avec les constituants du béton, (ii) l'interaction avec l'armature à l'interface métal-béton. Dans ces conditions, l'étude de l'efficacité de l'inhibiteur s'articule autour de la détermination de l'efficacité inhibitrice du produit à la surface de l'acier soit enrobé dans du béton, ou, dans une phase préliminaire, simplement immergé dans une solution aqueuse corrosive [1].

Si l'efficacité des inhibiteurs utilisés pour le béton est parfois démontrée en laboratoire, elle reste à prouver sur les ouvrages en béton armé.

En effet, la recherche concernant les inhibiteurs de corrosion appliqués au béton tente de répondre aux questions suivantes :

- ✓ Les inhibiteurs de corrosion arrêtent-ils ou au moins retardent-ils la corrosion dans un béton carbonaté et/ou contaminé par les chlorures?
- ✓ Quelles concentrations en inhibiteur sont nécessaires au niveau de l'acier pour qu'il soit efficace?
- ✓ Est-ce que ces concentrations peuvent être atteintes en pratique par des méthodes telles que l'application de surface et comment cela peut-il être démontrable ?
- ✓ Combien de temps reste efficace l'inhibiteur de corrosion au niveau de l'armature et comment relier ce temps à l'extension de la durée de vie de la structure ?
- ✓ Peut-il y avoir des effets néfastes sur les propriétés du béton dus à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion dans le béton ?

Chapitre I

Synthèse bibliographique

II. 1. Objectif et protocole expérimental

L'objectif principal de cette étude est d'améliorer la tenue à la corrosion des armatures en acier dans le béton contaminé par les chlorures et augmenter ainsi la durée de vie des structures en béton armé situées dans les environnements marins. Pour ce faire, nous avons utilisé deux techniques de protection distinctes : il s'agit de l'application des inhibiteurs de corrosion et de la modification de la composition du milieu cimentaire par l'ajout d'un adjuvant.

Pour étudier l'efficacité des deux méthodes choisies, nous avons suivi le protocole expérimental suivant :

1. Caractérisation du comportement électrochimique de l'acier dans une solution simulée du béton contaminé sans et en présence de l'oxyde de zinc (ZnO) utilisé comme agent inhibiteur. Le but étant de déterminer la concentration optimale correspondante à une efficacité inhibitrice maximale.
2. Caractérisation du comportement électrochimique de l'acier d'armature dans le milieu cimentaire réel : il s'agit d'un mortier dont la composition a été modifiée par l'ajout des fines de liège de différentes granulométries. L'utilisation de ce déchet de liège présente un double objectif : (i) amélioration des propriétés anticorrosion du mortier par la diminution de la perméabilité et limitation de l'effet de capillarité au sein du milieu cimentaire (ii) préservation de l'environnement par la diminution de la pollution atmosphérique due aux dégagements des fines de liège par la société de liège de Jijel spécialisée dans la fabrication, transformation, commercialisation du liège.
3. Caractérisation mécanique des spécimens en mortier sans et en présence des fines de liège pour vérifier l'effet éventuel de la présence de ce composé sur la résistance mécanique du mortier.
4. Caractérisation physicochimique de surface des échantillons en acier après les différents tests d'analyse électrochimique.

Dans ce chapitre sont représentées les différentes techniques d'analyse électrochimique (mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP), la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie des impédances complexes) et non électrochimique (essai de compression, analyse physicochimique de surface) permettant d'atteindre l'objectif visé par cette approche expérimentale.

II.2. Matériau d'étude

II.2.1. Composition chimique et microstructurale

Nous avons utilisé comme matériau d'étude, un acier ordinaire utilisé classiquement dans le domaine de génie civil comme rond à béton. La composition chimique moyenne de cet acier est représentée sur le Tableau II.1.

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier

Eléments	C	Si	Mn	Cu	P	Mo	S	Fe
%	0.125	0.06	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	balance

Comme indiqué sur le tableau, l'analyse chimique de notre matériau montre que c'est un acier doux hypereutectoïde avec une teneur en carbone de l'ordre de 0.125 %. Le reste des éléments présentent des teneurs assez faibles (inférieures ou égales à 0.06 %), leur effet donc sur la structure et les propriétés de l'acier est négligeable et ce dernier est considéré comme un acier non allié.

D'un point de vue microstructural, l'observation au microscope optique montre que notre acier présente une structure perlite-ferritique, c'est-à-dire structure riche en perlite avec présence d'une certaine quantité de ferrite (fer α) et de cémentite qui est un carbure de fer de formule chimique Fe_3C . Cette composition microstructurale apparaît logique vue la teneur relativement élevée en carbone. En effet la présence de la perlite comme constituant structural prédominant confère à notre acier une bonne résistance mécanique notamment avec la présence de la cémentite où l'intérêt de leur utilisation dans des ouvrages sujets à des sollicitations mécaniques importantes [16]. La présence de la phase ferritique à son tour assure la ductilité nécessaire pour que l'acier joue son rôle d'armature à béton.

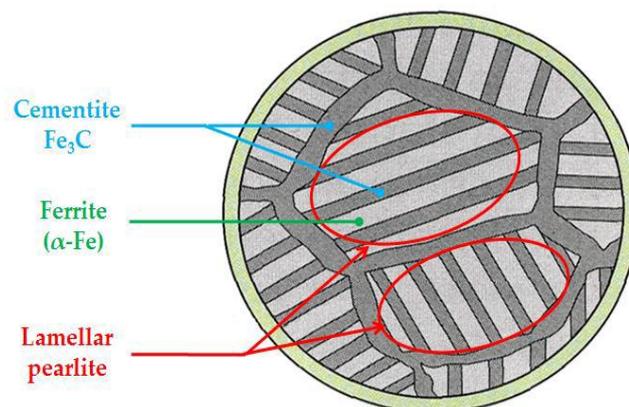


Figure II.1. Microstructure d'un acier de précontrainte [16]

II.2.2. Echantillonnage et préparation des électrodes

Pour réaliser la caractérisation du comportement électrochimique de l'acier rond à béton dans les deux milieux électrolytiques considérés, nous avons procédé à la préparation de deux différents types d'échantillon, Figure II.2.

➤ Pour l'étude dans la solution simulée du béton, les échantillons ont été découpés à partir d'une barre d'acier rond à béton, de 6 mm de diamètre, suivant la section transversale au moyen d'une tronçonneuse métallographique. Un fil électrique de cuivre protégé par une gaine de plastique a été mis à la fin pour assurer le bon contact. L'électrode a été enrobée dans de la résine inerte, en laissant une surface active de 0.28 cm^2 en contact avec le milieu électrolytique. Avant toutes mesures, la surface a été polie avec une série de papiers d'émeri à base de silicone de granulation variant de 120 à 1200. Le but de cette opération est d'éliminer toute trace d'oxyde et obtenir une surface plane et bien polie. Après leur polissage, les électrodes de travail ont été dégraissées par l'acétone puis rincées avec de l'eau distillée, séchées à l'air libre et introduites immédiatement dans la cellule électrolytique.

➤ Pour le cas de la caractérisation électrochimique dans le mortier, les échantillons sont découpés de façon que la surface de travail soit la surface latérale de la barre d'acier. Les échantillons dans ce cas sont des tiges d'une longueur de 10 cm découpés sur une barre d'acier de 6mm de diamètre. Avant d'être ancrés dans le mortier, ces échantillons ont subi un nettoyage à l'aide d'une brosse métallique suivi d'un dégraissage à l'éthanol. La surface active a été délimitée par de la résine époxy et du ruban adhésif, elle est de l'ordre de 1.884 cm^2 .

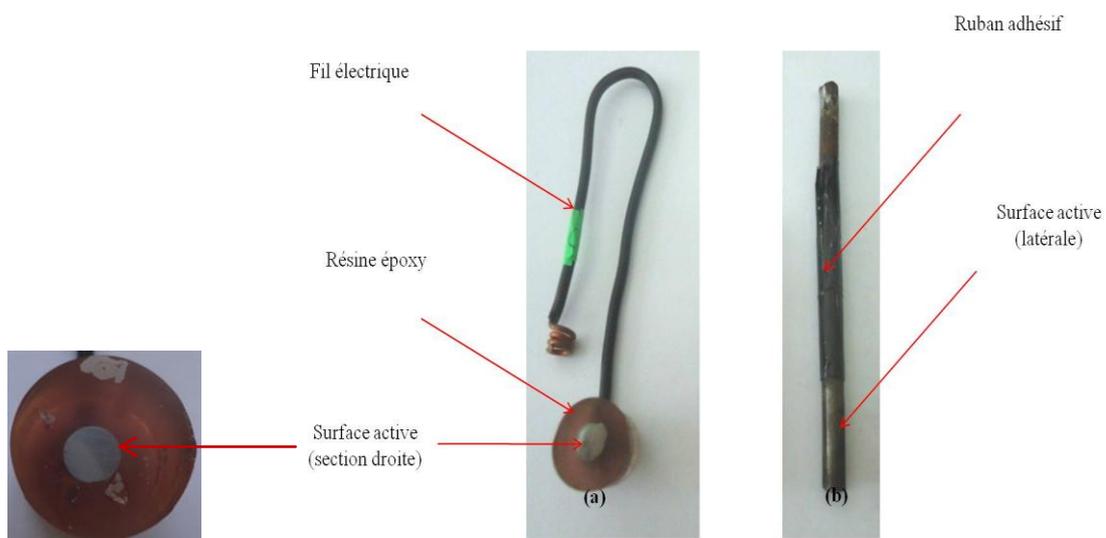


Figure II.2. Electrodes de travail en acier utilisées pour la caractérisation électrochimique:

(a) dans la solution simulée (b) dans les spécimens

Pour la caractérisation physicochimique (observations métallographiques au microscope optique, observation au MEB et des analyses EDS) des échantillons sous forme de disque ont été découpés également et enrobés dans la résine époxy.

II.3. Milieux électrolytiques

II.3.1. Solution simulée du béton

Le béton pose de grandes difficultés pour les chercheurs dans le domaine de corrosion des armatures due à sa complexité, la solution interstitielle du béton a été simulée souvent par des solutions de forte alcalinité. L'étude dans ces solutions permet de réduire considérablement le temps des essais électrochimiques. Ainsi qu'elle permet la modification de la composition de ces milieux facilement. La plupart des solutions simulées au béton sont à base de KOH, NaOH et Ca(OH)_2 qui sont tous des produits d'hydratation du ciment. Les deux premiers éléments ont comme origine K_2SO_4 et Na_2SO_4 [8]. Elles sont utilisées par différents auteurs pour les essais de corrosion des aciers au carbone.

A. Solutions simulant le milieu d'un béton sain

Dans notre étude, deux types de solutions ont été utilisées pour tester le comportement électrochimique de l'acier :

- *Solution simulée SSB1* : c'est une solution saturée de Ca(OH)_2 d'un pH de l'ordre de 12.74,
- *Solution simulée SSB2* : solution composée des bases alcalines, KOH et NaOH, c'est une solution très alcaline, son pH est de 13.6.

L'utilisation des deux solutions *SSB1* et *SSB2* permet, en outre, de mettre en évidence l'effet du pH du milieu. Ce paramètre joue un rôle primordial dans le mécanisme de corrosion des armatures dans le béton. L'effet éventuel d'un tel ou tel élément agressif est lié intimement à l'acidité ou la basicité de la solution interstitielle du béton.

Tableau II.2. Composition chimique des solutions simulant le béton sain

Solution	Concentration (mol/L)			pH
	Ca(OH)_2	NaOH	KOH	
SSB1	En saturation	0	0	12.74
SSB2	0	0.16	0.55	13.6

B. Solutions simulant le béton contaminé

Afin de simuler le milieu électrolytique interne d'un béton contaminé, des ions chlorures, sous forme de NaCl, ont été ajoutés à la solution avec des concentrations exprimées par le rapport entre la concentration en ions Cl^- et la concentration en ions hydroxydes ($R = [\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$). Dans notre cas nous nous sommes limités à une concentration en chlorures égale à 0.5 M (30 g/L).

C. Inhibiteur de corrosion**L'oxyde de zinc**

L'oxyde de zinc se présente sous la forme d'une poudre blanche de formule chimique ZnO , inodore mais dans la nature il se présente sous forme de zincite minéral rare qui contient généralement du manganèse et d'autres impuretés qui confèrent une couleur jaune à rouge. Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- Masse molaire de 81.40 g/mol ;
- Densité : 5.61 g/cm³ ;
- Point de fusion : à 1975°C ;
- Sublimation thermique : 1800 °C ;
- Conductivité thermique : 54 W ;
- Solubilité : faiblement insoluble dans l'eau pure (0.042 g pour 100 g d'eau) et soluble dans les solutions acides et les alcalis forts.



Figure II.3. Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc utilisé comme inhibiteur dans notre étude a été testé dans les solutions simulées *SSB1* et *SSB2*. Il a été introduit dans la solution sans et en présence des chlorures. La concentration utilisée est de 1g d'oxyde de zinc par un litre de solution simulée

à 0.5M Cl⁻. Le Tableau II.3 représente les différentes concentrations d'inhibiteur utilisées en rapport avec la concentration en ions chlorures.

Tableau II.3. Différentes concentrations utilisées d'oxyde de zinc

Solutions	Concentration (mol/L)		R = [Zn ²⁺]/ [Cl ⁻]
	[Cl ⁻]	[Zn ²⁺]	
SSB1 (Ca(OH) ₂) en saturation et SSB2 (0.16 NaOH+0.55 KOH)	0	0	0
	0	0.0125	-
	0.5	0.00125	0.0025
	0.5	0.00375	0.0075
	0.5	0.00625	0.0125
	0.5	0.0125	0.025

NB / Tous les essais ont été réalisés à température ambiante et sans agitation.

II.3.2. Milieu cimentaire

L'étude de la corrosion des armatures dans des solutions simulées permet d'avoir des informations importantes sur la thermodynamique et la cinétique de ce phénomène. Or, ces milieux aqueux ne peuvent en aucun cas reproduire d'une manière suffisante les conditions physicochimiques dans lesquelles se trouve l'acier enrobé du béton qui est un milieu poreux assez complexe. De ce fait et afin de donner une valeur plus pratique à notre sujet, nous avons procédé à l'étude du comportement à la corrosion de l'acier dans un milieu cimentaire concret, il s'agit de spécimens en mortier préparé au laboratoire. Deux types de spécimens ont été réalisés :

- ✓ Des spécimens d'une forme cylindrique de 45 mm de diamètre et 90 mm de hauteur dans lesquels sont introduites les armatures en acier (Tiges de 100 mm de longueur et 6mm de diamètre) pour les essais électrochimiques.
- ✓ Des spécimens de mêmes dimensions et de même géométrie sans armatures destinés à la réalisation des essais mécaniques de compression (Figure II.4).

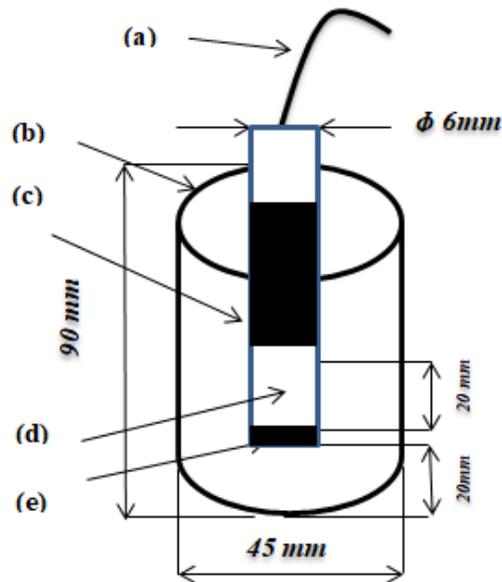


Figure II.4. Dimensions des spécimens:

(a) contact électrique, (b) mortier, (c) barre d'acier, (d) surface active, (e) isolation

II.3.2.1. Préparation des spécimens en mortier

Les matériaux utilisés pour la préparation des spécimens en mortier sont:

- ✓ Le sable : lavé avec de l'eau distillée (1 litre d'eau distillée pour 1kg du sable), récupéré et puis séché à 105⁰C au four.
- ✓ Le ciment de type Portland.
- ✓ L'eau de gâchage.

A. Etapes de préparation

Après avoir effectué l'opération du malaxage à la main du mortier (223.5g du sable, 74.5g du ciment et 37.3ml de l'eau distillée), ce dernier a été coulé dans un moule en PVC de 45mm de diamètre et 90mm de hauteur. Au moment de la coulée, la barre d'acier d'armature de 100mm de longueur et de 6 mm de diamètre, préalablement nettoyé et dégraissé ont été placé au centre et à 2cm en haut de la base du moule. Une fois le coulage du béton est achevé, les spécimens ont été couverts par des couvertures en plastique afin d'éviter l'évaporation de l'eau de gâchage.

Le démoulage des éprouvettes a été effectué après 48h du début de la coulée pour permettre à l'échantillon d'avoir plus de contact avec l'air et accélérer ainsi son séchage. Les échantillons ont été semi-immergés dans l'eau distillée pour une période de cure humide de 28 jours à température ambiante.



Coulage et prise des spécimens



Démoulage des spécimens

Spécimens en phase de cure

Figure II.5. Etapes de préparation des spécimens en mortier

II.3.2.2. Préparation des spécimens en mortier modifié par les fines de liège.

A. Préparation du liège

Avant d’être ajoutées au mortier, les fines de liège doivent être tamisées pour avoir deux granulométries (0.08mm, 0.2mm), lavées à plusieurs reprises (6 à 8 fois) avec de l’eau distillée ensuite filtrées avec du papier filtre 120 puis séchées dans l’étuve.

Les spécimens sont préparés de la même procédure que les spécimens en mortier avec addition du liège à différentes concentrations (1%, 3%, 5%) par rapport à la quantité du ciment et différentes granulométries (0.08mm, 0.2mm). les différents spécimens sont présentés sur le tableau suivant :

Tableau II.4. Concentration et granulométrie du liège utilisées

Teneur en liège (% / ciment)	1%		3%		5%	
Granulométrie du liège (mm)	0.08	0.2	0.08	0.2	0.08	0.2

II.4. Appareillage et conditions expérimentales

II.4.1. Mesures gravimétriques

Cette méthode présente l'avantage d'être simple et facile à mettre en œuvre et ne nécessiter pas d'appareillage important. Cependant, elle ne donne aucune information sur la cinétique des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la corrosion.

En effet, l'étude gravimétrique est basée sur la mesure de la perte de masse (Δm) des échantillons après immersion, pendant une durée déterminée, dans les solutions électrolytiques sans et en présence de l'inhibiteur.

Dans notre étude, les mesures ont été effectuées sur des échantillons en acier au carbone sous formes cylindriques de 6mm de diamètre et de 20mm de longueur selon les étapes suivantes :

- Polissage, rinçage et dégraissage des échantillons ;
- Pesage des échantillons avec une balance analytique de grande précision (**m1**) ;
- Immersion des échantillons dans des béchers en verre contenant les solutions d'essai aérées à 25°C et non agitées.

Après une durée d'immersion de 7 jours, les échantillons ont été retirés de la solution, immergés dans l'acétone pendant 1 min, lavés à l'eau distillée afin d'éliminer les produits de corrosion et les dépôts adsorbés à la surface, puis séchés et repesés de nouveau (**m2**). La valeur de l'efficacité inhibitrice (**EI%**) donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

II.4.2. Techniques électrochimiques

La caractérisation du comportement à la corrosion de notre matériau a été effectuée par deux types de techniques électrochimiques : les techniques stationnaires et les techniques non-stationnaires dites transitoires.

II.4.2.1. Mesure du potentiel de corrosion

Le potentiel à circuit ouvert E_{ocp} est relevé en continu pendant une durée déterminée (une semaine) à l'aide d'un montage composé d'un millivoltmètre à haute impédance d'entrée et une électrode de référence au calomel saturé (ECS).



Figure II.6. Mesure du potentiel libre

II.4.2.2. Tracé des courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation (courant-tension) permet d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender les phénomènes de passivation. En effet, la présence du film passif formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

Dans notre travail, les courbes de polarisation potentiodynamiques ($I = f(E)$) ont été réalisées à l'aide du montage expérimental représenté par la Figure II.7. Il est constitué:

✓ D'une cellule de mesure, système à trois électrodes: une électrode de référence au calomel saturé (ECS), une contre électrode en platine pour la mesure du courant et l'échantillon en acier comme électrode de travail.

✓ D'un Potentiostat-Galvanostat de type Radio-Meter Analytical, modèle PGZ 301, piloté par le logiciel VoltaMaster version 3.10.

- Cellule à trois électrodes
- Potentiostat/galvanostat



Figure II.7. Chaîne de corrosion

Avant chaque essai de polarisation, nous avons procédé à une mesure du potentiel libre après atteinte de l'état stationnaire généralement obtenu au bout de 30 minutes.

Les courbes de polarisation potentiostatiques (I(E)) ont été tracées dans une gamme de potentiel de -200 à +800mV/E_{corr} avec une vitesse de balayage de 0.25 mV/S.

II.4.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les essais d'impédances électrochimiques ont été réalisés au moyen d'un potentiostat de type Radio-Meter PGZ301 avec fonction de transfert intégrée.

Les spectres d'impédances, tracés sur le plan Nyquist, ont été obtenus dans une gamme de fréquence allant de 100KHz à 10 mHz avec une amplitude de signal de 10 mV/E_{corr} et un temps d'intégration de 4 secondes.

La modélisation des résultats expérimentaux obtenus a été réalisée par le logiciel de simulation *Zsimp Win version 3*. Cette modélisation permet entre autre de définir le circuit électrique équivalent simulant l'interface électrochimique (métal/solution) et d'obtenir ainsi les valeurs des différents éléments passifs constituant ce circuit.

*Tous les essais ont été réalisés à température ambiante et sans agitation

II.4.3. Essais de corrosion accélérée

De nombreux essais en laboratoire ont été effectués sur des éprouvettes de manière à obtenir une corrosion accélérée. Plusieurs méthodes sont utilisées, soit par vieillissement accéléré du béton (cycle immersion-séchage en milieu chloruré, essais en atmosphère carbonique, brouillard salin, etc.), soit en accélérant la vitesse de corrosion de l'armature [147]. Pour cela, on trouve des essais réalisés sur des éprouvettes en béton armé ayant subi :

- ✓ D'une part, des cycles environnementaux différents comme des cycles de séchage/humidification, des séjours en atmosphère carbonique ou en brouillard salin (essai de vieillissement accéléré du béton).

- ✓ D'autre part, des courants (potentiels) entre l'électrode de travail, c'est à dire l'armature, et la contre-électrode qui peut être une plaque d'acier ordinaire, une grille en titane, etc.

Le principe de la méthode de corrosion accélérée que nous avons utilisé est basé sur l'application d'une d.d.p. sur une cellule constituée :

- ✓ de l'armature en acier enrobé de mortier (les spécimens),

✓ d'une plaque d'acier ordinaire plongée dans un électrolyte (milieu d'étude).

L'acier d'armature est relié à la borne positive d'un générateur électrique, il joue le rôle de l'anode, tandis que la plaque en acier ordinaire est reliée à la borne négative, elle représente la cathode. L'ensemble est plongé dans un électrolyte qui représente le milieu d'étude considéré. Une fois la connexion est faite on fait appliquer un potentiel de 12V, Figure II. 8.

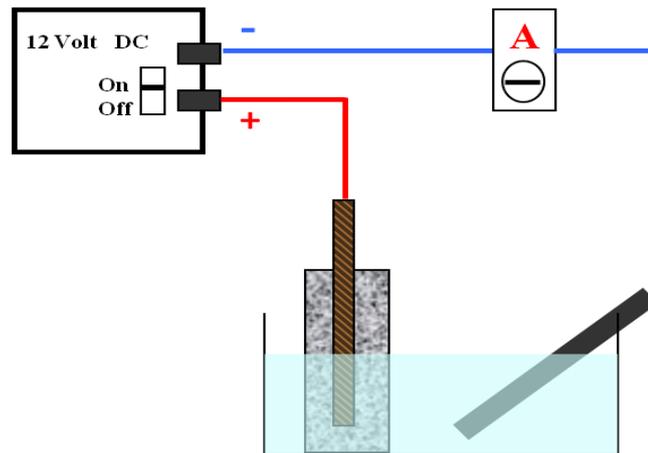


Figure II.8. Cellule de corrosion accélérée

L'évaluation du taux de corrosion des armatures se fait par un suivi de l'évolution du courant électrique débitée par la cellule avec le temps. Ce courant est mesuré par un ampèremètre branché en série avec la cellule lors de la mesure.

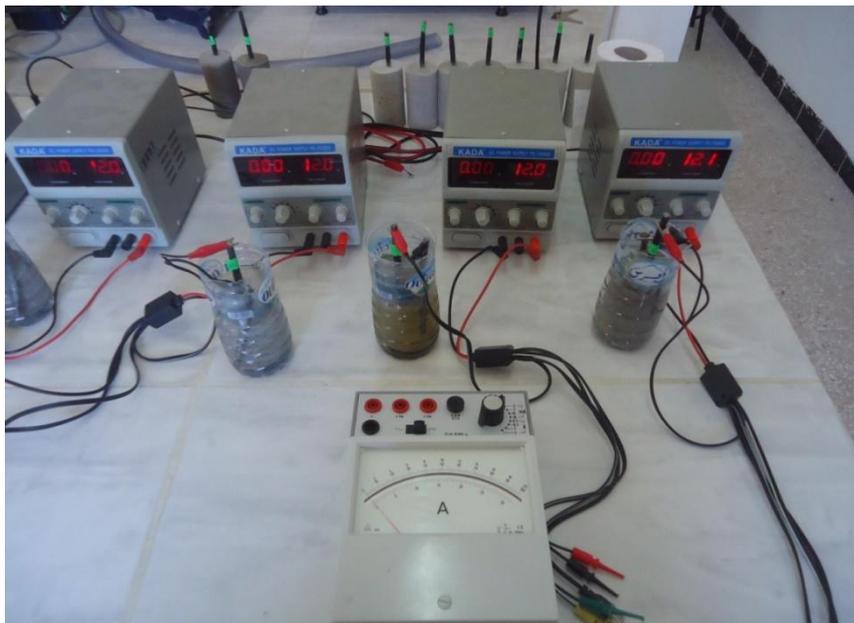


Figure II.9. Banc expérimental

La durée des essais de corrosion accélérée est définie par une augmentation brusque dans la valeur du courant mesurée accompagnée par un endommagement par éclatement des spécimens (sortie des produits de corrosion), à cet effet un contrôle visuel permanent est nécessaire.

II.4.4. Caractérisation mécanique

II.4.4.1. Essai de compression sur béton

L'essai de détermination de la résistance à la compression sur béton durci suit la référence normative NF EN 12390-3 [148]. En substance, cet essai consiste à appliquer la charge sans choc et l'accroître de façon continue à une vitesse constante jusqu'à la rupture. La vitesse de chargement appliquée dans notre cas est égale à **0.5 MPa/s**. La résistance en compression est calculée en prenant la moyenne des résistances obtenues sur 3 éprouvettes. La résistance en compression est donnée par l'équation suivante :

$$f_{cm28} = \frac{F}{A_c}$$

f_{cm28} : résistance moyenne en compression à 28 jours exprimée en MPa (N/mm²),

F : charge maximale exprimée en N,

A_c : l'aire de la section de l'éprouvette sur laquelle la force est appliquée, en mm².

La résistance mécanique en compression, après 28 jours de cure, pour chaque coulage est de 57 ± 3 MPa.

Les essais de compression réalisés dans notre étude ont pour but de vérifier l'influence de l'ajout des inhibiteurs sur cette caractéristique principale du béton. Ces essais ont été effectués au moyen d'une presse hydraulique au niveau de laboratoire de génie civil à l'université de Jijel.



Figure II.10. Presse hydraulique modèle CONTROLAB

II.4.5. Analyse de la surface

II.4.5.1. Microscopie optique métallographique

La microscopie optique a été principalement utilisée pour observer l'état de surface des échantillons étudiés avant et après le tracé des courbes de polarisation. Pour visualiser la microstructure du matériau, les échantillons doivent subir un traitement de surface comprenant un polissage mécanique, avec du papier abrasif de taille allant de 180 à 1200, puis un finissage à la pâte diamantée sur drap. Ensuite une attaque chimique par un réactif spécifique permettant de créer un contraste révélant la composition microstructurale. Le réactif chimique qui a pour effet de provoquer la dissolution sélective des phases en présence est une solution appelée Nital composée de l'acide nitrique (HNO_3) et l'acétone. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique métallographique de type EuroMax (figure II.11).

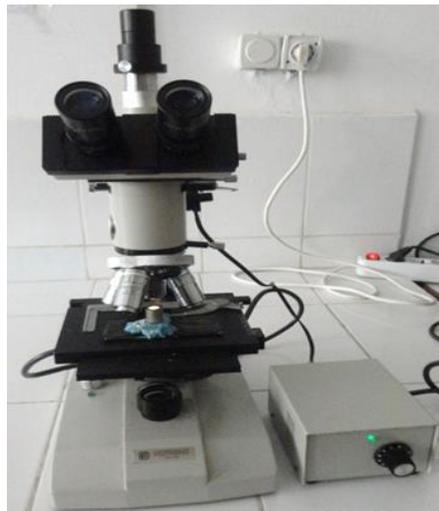


Figure II.11. Le microscope optique métallographique

II.4.5.2. Microscopie électronique à balayage et analyse EDS

Le principe de la technique repose sur le fait que la surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons qui va interagir avec la matière. Cette interaction électrons-matière engendre l'émission de particules et de rayonnement. L'acquisition, par des détecteurs appropriés, des différents signaux émis permet d'étudier la topographie, la microstructure et la composition chimique de la surface.

Le spectromètre à énergie dispersive des rayons X (EDX) est généralement lié au MEB. Il permet d'obtenir des informations relatives à la composition atomique de

l'échantillon. Le principe de l'analyse X sur MEB est de recueillir et de classer les rayons X issus des interactions entre l'échantillon observé et les électrons primaires incidents du MEB. Ces rayons sont ensuite collectés à travers un détecteur qui émet un signal proportionnel à l'énergie du photon X incident. Ce signal est ensuite amplifié jusqu'à être incrémenté sur le spectre X par l'intermédiaire d'un système à impulsion de type "analyseur multicanal".

Pour l'ensemble des travaux, l'analyse a été effectuée au niveau du laboratoire de recherche à l'université de Biskra.

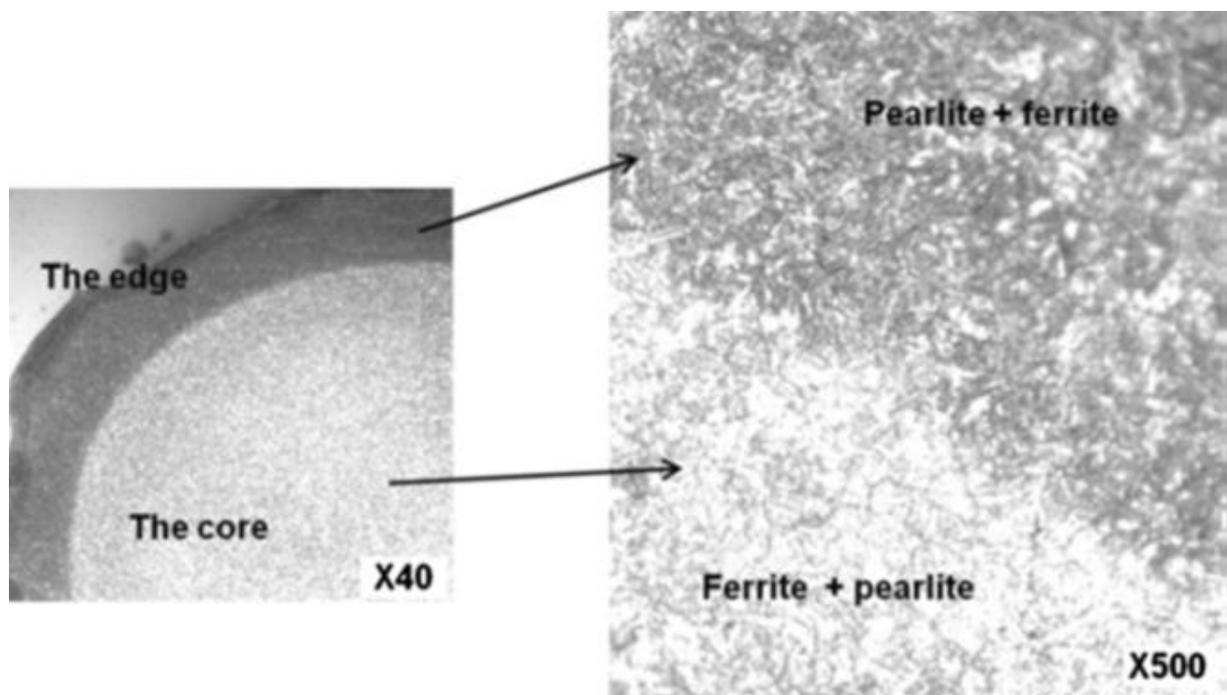
Chapitre III

Résultats et analyses

III.1. Effet de l'hétérogénéité microstructurale et de l'état de surface initial

Comme indiqué précédemment, les observations au microscope métallographique montrent que ce matériau présente une structure composée de deux phases cristallines distinctes: ferrite et perlite. Cependant, la structure métallographique des aciers de construction utilisés classiquement dans le domaine de génie civil présente souvent une hétérogénéité dans la distribution des constituants microstructuraux. H Bensabra et N. Azzouz affirment dans leur étude, portée sur l'effet de l'état de surface sur le comportement à la corrosion des aciers ronds, que la microstructure de l'acier au carbone, Figure III.1, est riche en ferrite au cœur du matériau alors qu'au bord la perlite est la phase la plus prédominante. [149].

Cette hétérogénéité de structure est due essentiellement aux conditions d'élaboration de l'acier rond à béton au niveau des ateliers *LFR* (laminoirs à fil et rond), plus exactement aux conditions de refroidissement. A la sortie du laminoir, à une température de l'ordre de 600°C , l'acier subit un traitement thermique superficiel, c'est-à-dire, la surface au contact de l'air ambiant d'une part, et de l'eau de refroidissement des cylindres de laminoir d'autre part, se refroidit plus rapidement que le cœur du matériau, ce qui favorise la formation de la perlite en surface et la ferrite en cœur.



Cette hétérogénéité doit influencer, d'une manière directe, les propriétés mécaniques ainsi que sur les propriétés physicochimiques de l'acier, en particulier sur son comportement à la corrosion.

En ce qui concerne le comportement électrochimique dans les différents milieux électrolytiques, la présence d'une telle hétérogénéité structurale affecte la tenue à la corrosion du matériau du fait que les deux structures se différencient par leur texture et leur composition chimique, cet effet se traduit par la formation des micro-piles de structure au niveau duquel le déclenchement d'une corrosion galvanique est fort possible. Il est bien connu que la phase ferritique présente de bonnes propriétés de résistance à la corrosion par rapport à la phase perlitique, cela est dû, comme nous l'avons cité précédemment, aux conditions de refroidissement dans lesquelles se forme chacune de ces deux phases. La perlite, et en raison des conditions de refroidissement relativement sévères dans laquelle elle se forme, présente par rapport à la ferrite, un taux de contraintes internes élevé ce qui la rend, d'un point de vue thermodynamique, moins stable et par conséquent plus active électrochimiquement. Fan Zhang et al.[150] stipule à leur tour que la phase perlitique et les joints des grains ferritiques sont des endroits privilégiés pour l'apparition de la corrosion localisée des armatures à béton.

III.1.1. Caractérisation de la couche d'oxyde à la surface de l'acier

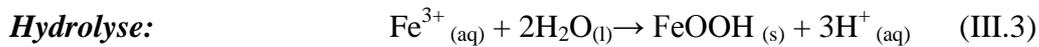
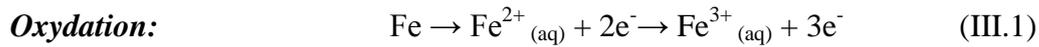
Lors du stockage des aciers à l'air libre, ils se forment à la surface des produits de corrosion du fer, appelés « rouille », ainsi les armatures en acier utilisées fréquemment dans le domaine du bâtiment sont généralement recouvertes de ces produits plus ou moins épais. Sa composition diffère en fonction des conditions climatiques et de la durée de l'exposition, c'est un mélange complexe de différentes phases d'oxydes et d'hydroxydes du fer. Les composants principaux sont [151, 152] :

- La goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$),
- La lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$),
- La magnétite (Fe_3O_4),
- L'hématite (Fe_2O_3),
- La maghémite hydratée ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

En fonction des conditions environnementales ainsi que la durée de l'exposition, la rouille peut avoir une composition variée. Elle varie généralement entre l'intérieur et l'extérieur

de la couche. Les couches de rouille contiennent normalement une partie contiguë au métal (partie intérieure) dense, formée principalement de magnétite (Fe_3O_4) avec présence de phases amorphes du $FeOOH$, et une partie extérieure, poreuse, constituée essentiellement de lépidocrocite (γ - $FeOOH$) et de goethite (α - $FeOOH$).

Plusieurs paramètres rentrent dans le mécanisme de formation des produits de corrosion (T, pH, agents agressifs, taux d'humidité, etc.), mais la formation de la lépidocrocite et la goethite peut se présenter en premier lieu suivant le mécanisme réactionnel suivant [1]:



Il est bien connu que dans un milieu électrolytique d'un pH proche de la neutralité (cas du milieu interne d'un béton carbonaté) le fer subit une transpassivité en libérant les ions Fe^{2+} , en présence des agents agressifs, en premier lieu les ions Cl^- , on assiste à la formation d'un type de rouille particulier connu sous le nom de « rouille verte », Figure III.2, dont la formule chimique est la suivante :

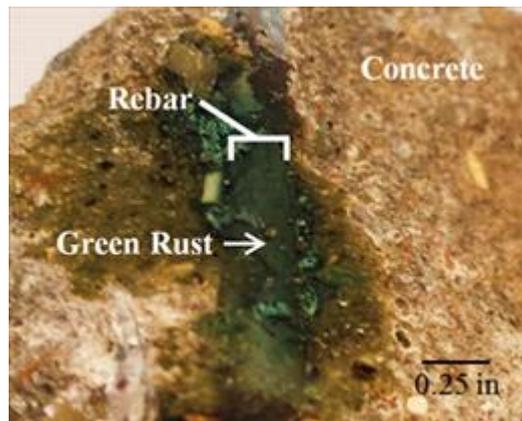


Figure III.2. Formation de la rouille verte dans un béton [181]

Ces composés sont extrêmement complexes, [153, 154], il a été trouvé que l'état d'oxydation du Fe^{2+} dépend de la stabilité et la composition des espèces intermédiaires, du pH et de la température. Plusieurs travaux portés sur l'étude de la morphologie des produits de corrosion du fer ont montré que la lépidocrocite se présente sous forme de petites globules cristallines (*Sandy crystals*) ou sous forme de plaques fines (*Flowery structures*). Pour la

goethite, elle présente une structure globulaire connue sous le nom de « *cotton balls* » alors que la magnétite se présente sous forme de disques noirs [155, 156]

La caractérisation au microscope optique ainsi qu'au microscope à balayage (MEB) a permis de mettre en évidence la morphologie de la couche de rouille formée sur l'acier étudié, Figures III.3.

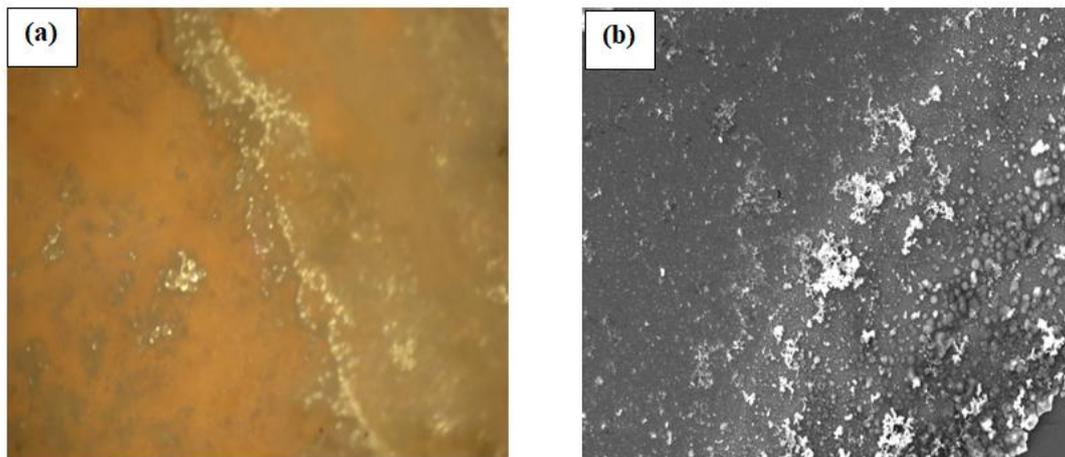


Figure III.3. *Etat de surface de l'échantillon rouillé : (a) Photo microscope optique (b) Image MEB :*

A partir de la figure ci-dessus, nous observons, la non-homogénéité, d'un point de vue distribution de la couche d'oxyde sur la surface du métal de base et la présence des défauts (pores et fissures). Le comportement à la corrosion du matériau sera influencé par ces défauts du fait que la diffusion des agents agressifs à travers la couche de la rouille ne sera pas identique d'un endroit à l'autre et d'autre part on aura l'effet de la corrosion galvanique suite à la présence des piles de corrosion; les zones fortement oxydées vont servir de sites cathodiques alors que le métal de base servira des sites d'oxydation ou anodiques. En présence de cette hétérogénéité de surface, le mécanisme réactionnel de corrosion sera plus actif.

III.2. Comportement électrochimique de l'acier dans les solutions simulées

III.2.1. Action des chlorures sur le comportement électrochimique de l'acier

III.2.1.1. Potentiel à circuit ouvert (OCP)

L'évolution du potentiel à circuit ouvert ($E=f(\text{temps})$) de l'acier immergé dans la solution simulée *SSB2*, sans et en présence des chlorures, est représentée par les courbes de la Figure III.4. Les prises de mesure du potentiel ont été effectuées conditionnellement pendant une durée de sept jours.

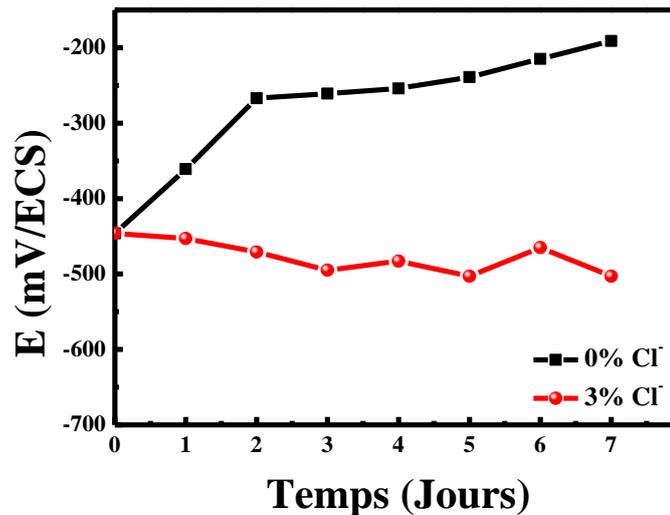


Figure III.4. Evolution du potentiel OCP de l'acier dans la solution SSB2 sans et en présence des chlorures

D'après l'allure des courbes, nous observons que dans le cas de la solution exempte de chlorures, le potentiel de l'acier devient de plus en plus noble au cours du temps. Il passe d'une valeur de l'ordre de -446 mV/ECS à l'immersion à une valeur de l'ordre de -361 mV/ECS après une durée d'immersion de 24 heures. Ainsi, l'acier tend vers la zone de passivité et reste dans cet état stable, d'un point de vue électrochimique, durant toute la période examinée.

L'évolution du potentiel vers le sens positif avec le temps traduit l'amélioration de la tenue à la corrosion de l'acier, ceci est attribué principalement à la formation et le développement d'un film de passivation stable à la surface de l'acier en raison de la haute alcalinité de la solution simulée du béton sain. Cependant, la présence des ions chlorures, à une concentration de 0.5 M , a changé carrément le sens d'évolution du potentiel vers des valeurs de moins en moins nobles ce qui traduit clairement l'effet néfaste des ions chlorures. A titre indicatif, le potentiel passe d'une valeur de -446 mV/ECS à l'immersion à une valeur de -453 mV/ECS après une durée d'immersion d'environ 24 heures. Au-delà, il continue sa diminution durant toute la période

d'essai pour atteindre une valeur relativement stable de -503 mV/ECS après une semaine. L'effet néfaste des chlorures se manifeste principalement par une destruction locale de la couche de passivation (transpassivation) avec déclenchement d'un mécanisme de corrosion zonalesous forme de piqûres qui se développent généralement en profondeur.

III.2.1.2. Courbes de polarisation

Les diagrammes d'Evans traduisant le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution SSB2 sous l'effet des chlorures sont représentés sur la Figure III.5.

Notons ici que le teneur des chlorures dans le milieu électrolytique considéré est exprimé par la valeur du rapport R défini comme le rapport entre la concentration en ions chlorure et la concentration en ions hydroxyle ($[Cl^-] / [OH^-]$). La concentration maximale en chlorures utilisée correspond à $0.5M$ (30 g/L NaCl) soit un rapport $R = 1.25$ pour un pH de la solution de 13.6 .

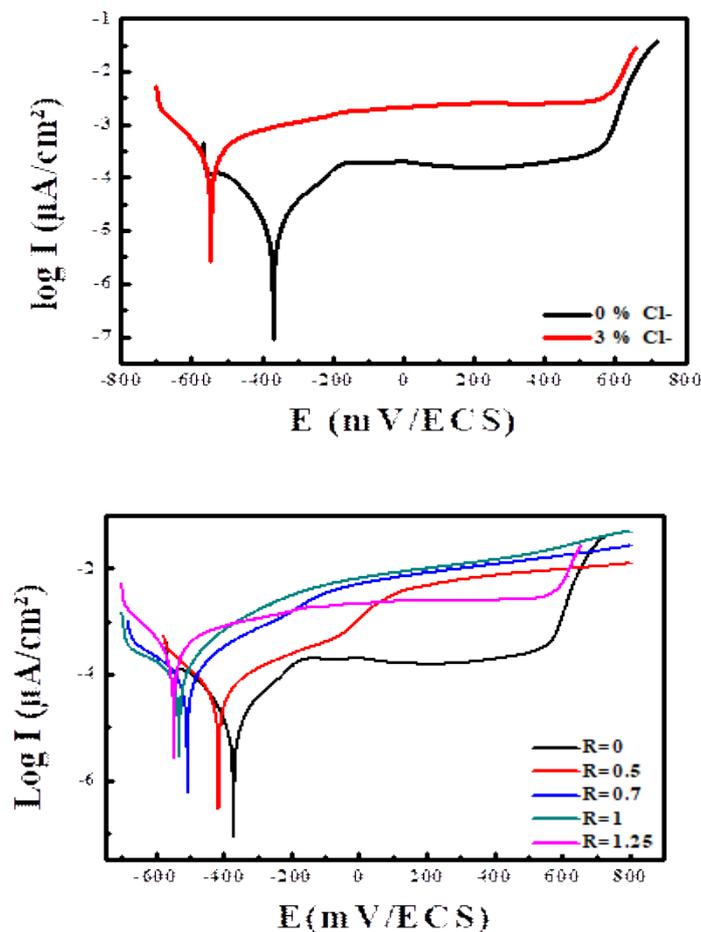


Figure III.5. Courbes de polarisation traduisant l'effet des chlorures sur le comportement électrochimique de l'acier dans la solution SSB2

A partir de ces courbes, nous pouvons conclure ce qui suit :

➤ L'augmentation de la teneur en chlorures provoque l'activité électrochimique de l'acier, se traduisant par une augmentation de la densité de courant de corrosion d'une part, et un rétrécissement du palier de passivation induit par le déplacement du potentiel de piqûration E_p vers des valeurs moins nobles d'autre part. Par exemple, pour un rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ de 0.5, la densité du courant de corrosion est de $14.55 \mu A/cm^2$ et passe à $22.14 \mu A/cm^2$ pour un rapport de 1. Aussi et pour les mêmes rapports, le potentiel de dépassivation passe de $-130 mV/ECS$ à $-393 mV/ECS$ respectivement, Tableau III.1.

➤ Pour un rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ égale à 1.25, correspondant à une teneur en chlorures de 3% (teneur moyenne de l'eau de mer), les chlorures influent sensiblement sur la corrosivité de la solution, le palier de passivation reste existant mais la densité de courant de corrosion est beaucoup plus élevée.

Les courbes de la Figure III.6 montrent la variation de E_{corr} (potentiel de corrosion), E_p (potentiel de dépassivation ou de piqûration) et I_{corr} (densité du courant de corrosion) en fonction du rapport entre la concentration en ions Cl^- et la concentration en ions hydroxyles.

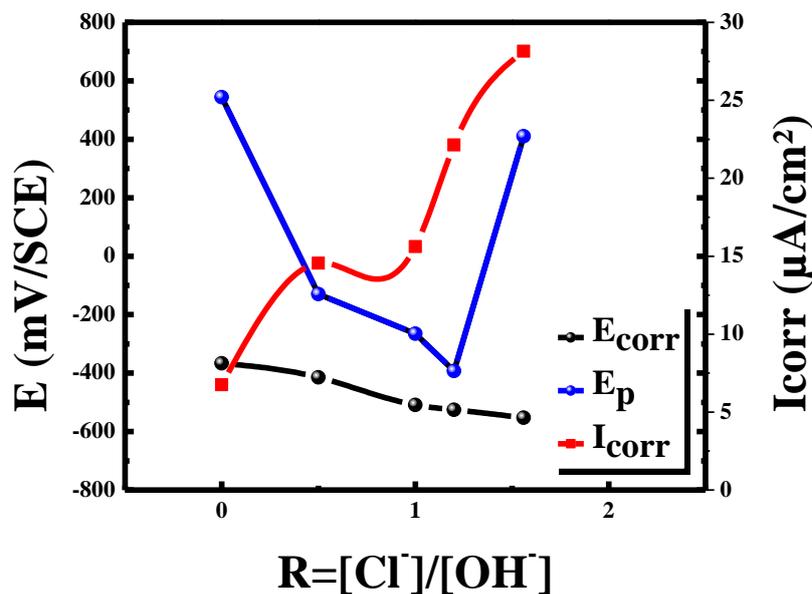


Figure III.6. Variation de E_{corr} , E_p et I_{corr} en fonction du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$

D'après les courbes, nous remarquons en premier lieu que les paramètres suscités évoluent d'une manière logique : augmentation de la densité de courant parallèlement à une diminution des potentiels de corrosion et de transpassivation. Le sens de cette évolution traduit, d'une part, le caractère passivant de l'acier dans la solution simulée au béton sain riche en ions hydroxyles et d'autre part le caractère dépassivant des ions chlorures.

Ainsi, nous observons que plus le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ augmente plus les potentiels E_{corr} et E_p sont moins nobles contrairement à la densité du courant I_{corr} qui prend des valeurs de plus en plus élevées.

L'évolution de ces valeurs indique donc une augmentation de l'agressivité de la solution avec l'augmentation du rapport $[Cl^-]/[OH^-]$, ce résultat est en accord avec ceux obtenus par certains auteurs [16] qui affirment que les ions Cl^- , par leur caractère oxydant, provoquent la transpassivation de l'acier et rentrent en compétition avec les ions OH^- responsables sur les mécanismes de passivation et de repassivation du métal. Sur le Tableau III.1, sont représentées les valeurs des paramètres électrochimiques traduisant le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution SSB2 en fonction du taux de chlorures. Le calcul de ces valeurs a été effectué à partir de l'extrapolation des droites de Tafel sur les courbes de polarisation obtenues, Figure III.5.

Tableau III.1. Paramètres électrochimiques traduisant l'effet des chlorures sur le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution SSB2

$R=[Cl^-]/[OH^-]$	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_p (mV/ECS)
0	-357	6.75	544
0.5	-415	14.55	-130
0.7	-509	15.61	-265
1	-526	22.14	-393
1.25	-553	28.15	410

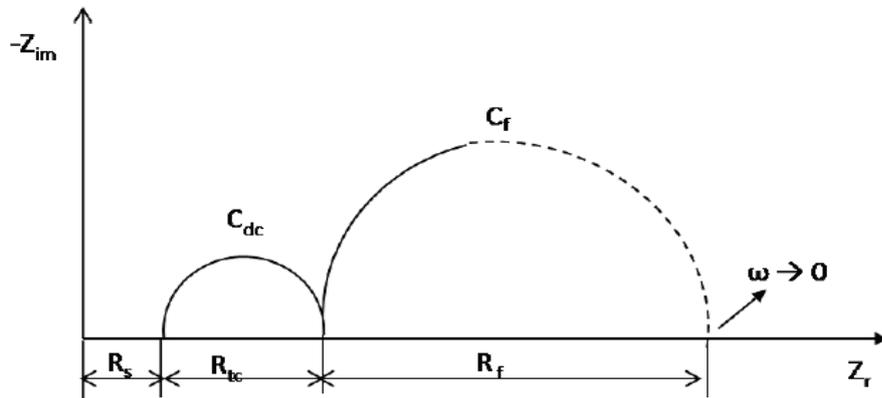
III.2.1.3. Spectroscopie d'impédances complexes

Pour confirmer les résultats des mesures du potentiel libre et les résultats obtenus à partir des tracés des courbes de polarisation, des spectres d'impédances électrochimiques ont été enregistrés après différents temps d'immersion allant de 1 heure à 72 heures. La figure III.9 représente les diagrammes obtenus tracés dans le plan de Nyquist.

D'après les figures, nous avons à mentionner comme première remarque importante que l'ensemble des diagrammes montrent l'existence de deux boucles capacitives semi-

circulaires avec deux constantes de temps différentes : une boucle hautes fréquences, notée *BCHF*, et une autre basses fréquences, notée *BCBF*.

Sur la Figure III.7 le schéma du diagramme de Nyquist pour un tel système est représenté. Ce modèle a été proposé par plusieurs auteurs [157, 158]. La boucle hautes fréquences, qui apparaît généralement dans le domaine de fréquences situé entre 103 et 105 Hz, est associée au phénomène de transfert de charges et à la double couche électrochimique à l'interface métal/solution. Tandis que la boucle basses fréquences est attribuée au processus d'oxydoréduction au niveau du film d'oxyde (passif).



R_s : résistance de la solution, R_{tc} : résistance du transfert de charges, R_f : résistance du film de d'oxyde, Q_{dc} : capacité de la double couche, Q_f : capacité du film d'oxyde

Figure III.7. Diagramme de Nyquist type pour un acier dans une solution alcaline

Certains auteurs [159] ont utilisé d'autres modèles plus simples pour interpréter les diagrammes de Nyquist obtenus pour un acier dans une solution basique. Ce modèle se compose d'une seule boucle capacitive semi-circulaire à laquelle on associe uniquement le phénomène de transfert de charges tout en négligeant la croissance et le vieillissement du film d'oxyde susceptible de se former à la surface du métal. Mais ceci ne reflète donc pas la réalité. C'est la raison pour laquelle nous avons adopté un modèle plus représentatif qui tiens-compte de tous les phénomènes qui interviennent à l'interface métal/solution en fonction de la fréquence. Le circuit électrique équivalent proposé pour la modélisation des résultats est représenté sur la Figure III.8. Il se compose d'une résistance R_e , qui représente la résistance de la solution, en série avec une combinaison de deux éléments en parallèle: un *CPEI* (Constant Phase Element) qui correspond à la capacité de la double couche et une résistance de transfert de charge (R_{tc}).

La résistance R_{tc} est en série avec une deuxième combinaison composée d'un CPE_2 , associée à une pseudo-capacité faradique relative au processus redox entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le film passif, en parallèle avec une résistance R_f qui représente la résistance de ce film.

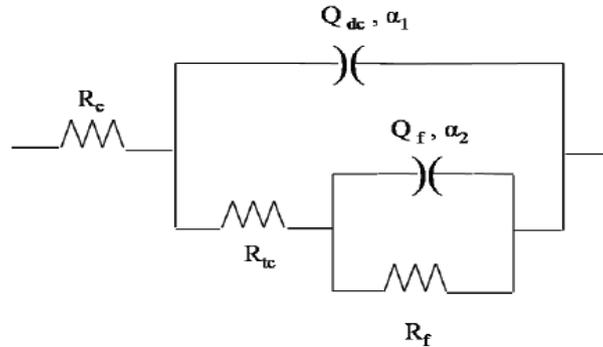


Figure III.8. Circuit équivalent utilisé pour la simulation des résultats expérimentaux

L'utilisation de l'élément CPE , ou élément à constante de phase, à la place d'une capacité permet de prendre en charge le comportement non idéal du système dû à plusieurs phénomènes : rugosité et non homogénéité de surface, électrode poreuse, modification de la composition du revêtement, phénomènes d'adsorption lents, etc. L'impédance de cet élément peut être exprimée comme suit [160]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{III.4})$$

Où : α est un paramètre lié à l'angle de décentrage de la boucle, et Q est la pseudo-capacité en ($S \cdot sa/cm^2$).

Selon cette formule, le paramètre associé à l'élément CPE est Q est, dans le cas de variation de capacités, l'exposant α tel que $0 \leq \alpha \leq 1$. En fonction de la valeur de ce dernier, le CPE présente un comportement analogue aux composants classiquement utilisés dans les circuits équivalents. En effet, la variation de la valeur du coefficient α permet d'avoir une idée sur l'évolution de l'interface métal-solution. Pour $\alpha = 1$, le CPE est un condensateur idéal et Q sera égale à la capacité C , pour $\alpha = 0$, le CPE est une résistance pure et Q sera égal à $1/R$ (admittance) et pour $\alpha = 0.5$ le CPE est considéré comme une impédance de Warburg [160].

Dans le cas de notre analyse, il ne s'agit pas d'une pure capacité C (en F/cm^2) mais il s'agit bien d'une pseudo-capacité Q (en $S \cdot sa/cm^2$) en tenant compte de l'hétérogénéité de la surface. L'augmentation de la valeur de ces deux paramètres implique que le système devient plus actif et vice versa. Ils évoluent contrairement à la résistance. En effet, plusieurs auteurs ont essayé de mettre des formules liant la capacité C et le CPE , cependant l'utilisation de ces

formules reste très restreinte. Brug et al. [161], proposent que, pour le cas d'un circuit composé d'une résistance R en série avec un CPE , la capacité égale à:

$$C = \frac{(RQ)^{1/\alpha}}{R} \quad (\text{F/cm}^2) \quad (\text{III.5})$$

Pour le cas d'un circuit composé d'une résistance R en série avec une combinaison d'un CPE et une résistance R_1 en parallèles, la capacité peut être déterminée par la formule suivante :

$$C = \left[\frac{QR_1R}{R_1+R} \right]^{1/\alpha} \frac{R_1+R}{R_1R} \quad (\text{F/cm}^2) \quad (\text{III.6})$$

La Figure III.9 représente les diagrammes de Nyquist traduisant le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution SSB2 exempte de chlorures.

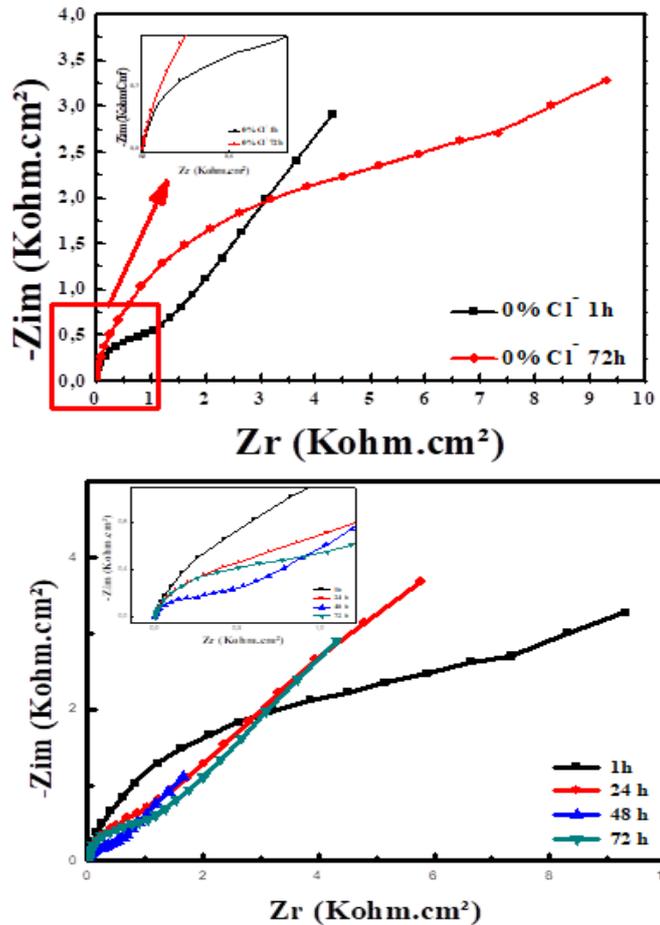


Figure III.9. Spectres d'impédance traduisant le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution SSB2 sans chlorures

D'après l'allure des diagrammes, nous constatons qu'en absence de chlorures, la taille des deux boucles capacitives, hautes et basses fréquences, est d'autant plus grande que la durée

d'immersion est élevée. Cette évolution de deux boucles avec la durée d'immersion peut être attribuée non seulement à la formation d'un film passif à la surface de l'acier, mais également à une évolution de ce film au cours du temps. Lorsque la durée d'immersion augmente, la résistance de transfert de charge R_{tc} augmente conjointement avec une diminution de Q_{dc} . Par exemple, la résistance R_{tc} passe d'une valeur de 0.1651 kohm.cm^2 après un temps d'immersion de 1 heure à une valeur de 0.5381 kohm.cm^2 après 72 heures d'immersion. Pour la capacité de la double couche Q_{dc} , elle passe de $21.77E-3$ à $15.64E-3 \text{ S.sa/cm}^2$.

De même, nous remarquons une augmentation de la résistance du film de passivation ainsi qu'une diminution de sa capacité Q_f en fonction du temps. Ainsi, la résistance du film R_f passe d'une valeur de 3.11 kohm.cm^2 après une heure d'immersion, à une valeur de 17.01 kohm.cm^2 après une période d'immersion de 72 heures. Conjointement à cette augmentation de la résistance du film, sa capacité Q_f diminue, elle passe de $630E-3$ à $146E-3 \text{ S.sa/cm}^2$ pour le même intervalle du temps d'immersion, Tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres électrochimiques calculés traduisant le comportement électrochimique de l'acier dans la solution SSB1 sans chlorures

Temps d'immersion	R_e (kohm.cm ²)	Q_{dc} (S.s ^a /cm ²)	α_1	R_{tc} (kohm.cm ²)	Q_f (S.s ^a /cm ²)	α_2	R_f (kohm.cm ²)	Erreur (%)
Après 1 h	0.0047	21.77E-3	0.95	0.1651	630E-3	0.37	3.11	<5.3
Après 72 h	0.0054	15.64E-3	0.94	0.5381	146E-3	0.39	17.01	<4

Ces évolutions respectives caractérisent d'une part, un blocage croissant du transfert de charges à la surface de l'acier et, d'autre part, une diminution de la surface de contact liée à la formation du film passif d'hydroxyde de fer. La Figure III.10 représente l'évolution des paramètres R_{tc} , Q_{dc} , R_f et Q_f en fonction du temps d'immersion de l'acier dans la solution SSB2 exempte de chlorures. Les courbes tracées, traduisent clairement la relation cohérente entre ces paramètres électrochimiques importants. Concernant l'évolution des valeurs du coefficient α , nous constatons une nette différence entre les valeurs du coefficient α_1 (de l'ordre de 0.95) et celle du coefficient α_2 (de l'ordre de 0.37). Cette différence indique que la surface du métal est relativement plane par rapport à la couche de l'hydroxyde formée. L'augmentation de l'écart entre les valeurs des deux coefficients traduit la croissance de la couche d'oxyde sur la surface qui se recouvre de plus en plus par la couche passive isolante.

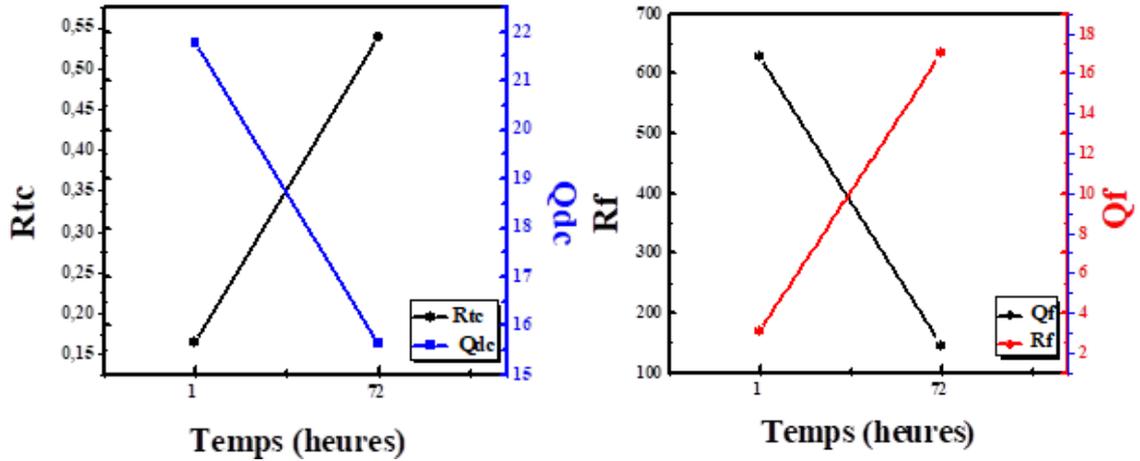


Figure III.10. Evolution des paramètres R_{tc} , Q_{dc} , R_f et Q_f en fonction du temps d'immersion de l'acier dans la solution SSB2 sans chlorures

En présence des chlorures à une concentration de $0.5M$, les spectres d'impédances obtenus sont représentés par la Figure III.11.

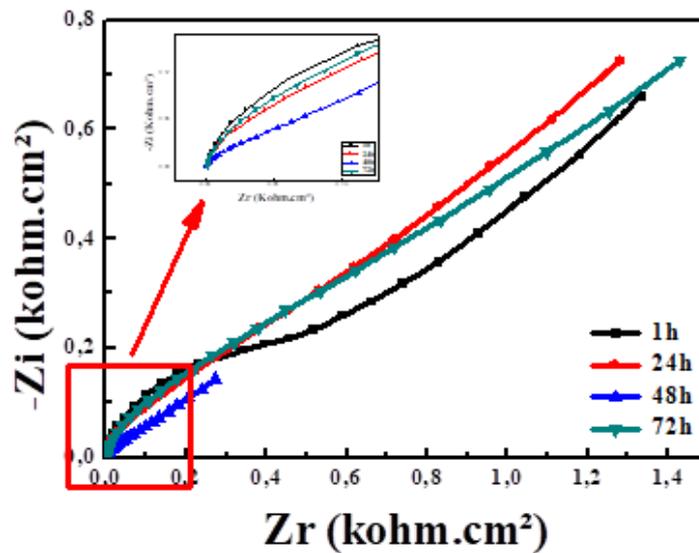


Figure III.11. Spectres d'impédances traduisant le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution SSB2 en présence des chlorures ($0.5M$)

D'après la figure, les spectres obtenus présentent la même allure que celle des spectres obtenus dans le cas de la solution nonchlorurée : ils se composent de deux boucles capacitives, une boucle hautesfréquences ($BCHF$) et une autre boucle basses fréquences ($BCBF$).

Cependant, la taille de ces boucles est plus faible et diminue avec le temps d'immersion. Ceci explique l'effet néfaste des ions chlorures qui provoque une nette diminution de la résistance de transfert de charges conjointement à une augmentation de la capacité de la double couche électrochimique ce qui rend l'acier de plus en plus actif. D'après le Tableau III.3, la résistance de transfert de charge R_{tc} passe de 0.0265 kohm.cm^2 pour une durée d'immersion de 01 heure à 0.0005 kohm.cm^2 pour une durée de 72 heures. En revanche, la capacité de la double couche Q_{dc} passe de $36.31E-3$ à $45.26E-3 \text{ S.s}^a/\text{cm}^2$.

Tableau III.3. Paramètres électrochimiques calculés traduisant le comportement électrochimique de l'acier dans la solution SSB2 avec chlorures

Temps d'immersion	R_e (kohm.cm ²)	Q_{dc} (S.s ^a /cm ²)	α_1	R_{tc} (kohm.cm ²)	Q_f (S.s ^a /cm ²)	α_2	R_f (kohm.cm ²)	Erreur (%)
Après 1 h	0.0011	36.31E-3	0.93	0.0265	45E-3	0.25	6.55	<5.6
Après 72 h	0.0017	45.26E-3	0.95	0.0005	131E-3	0.35	1.16	<5.2

Les résultats obtenus par la mesure des impédances complexes montre qu'il existe toujours une parfaite corrélation entre les deux techniques précédentes (mesure de E_{corr} et courbes de polarisation) et la technique des impédances électrochimiques confirmant ainsi l'effet négatif des ions chlorures sur le comportement à la corrosion de l'acier.

III.2.2. Effet du pH sur le comportement à la corrosion des aciers dans la solution simulée

III.2.2.1. Potentiel de corrosion

Nous avons vu précédemment que la corrosion due aux chlorures ne peut être déclenchée qu'après une certaine teneur en ions Cl^- à l'interface métal-solution. Cette concentration, couramment appelée « teneur ou seuil critique » dépend d'un certain nombre de paramètres: pH , température, concentration en ions agressifs, teneur en oxygène dissout, etc. Le pH du milieu interne du béton est d'une importance capitale, ce dernier, qui peut être modifié surtout par le phénomène de carbonatation, peut jouer un grand rôle dans la thermodynamique et la cinétique des réactions de corrosion.

Pour tester l'effet de ce paramètre important, notre approche expérimentale a été basée sur l'analyse du comportement électrochimique de l'acier, d'un point de vue thermodynamique

etcinétique, dans deux solutions simulées d'un pH différent : solution $SSB1(pH= 12.74)$ et solution $SSB2(pH = 13.6)$. L'effet du pH dans ce cas est relié à la différence de la concentration en ions hydroxyles ($[OH^-]$) dans les deux solutions.

Les courbes traduisant l'effet du pH sur l'évolution du potentiel à circuit ouvert OCP de l'acier, sans et en présence des chlorures, sont représentées sur la figure III.12 (a et b).

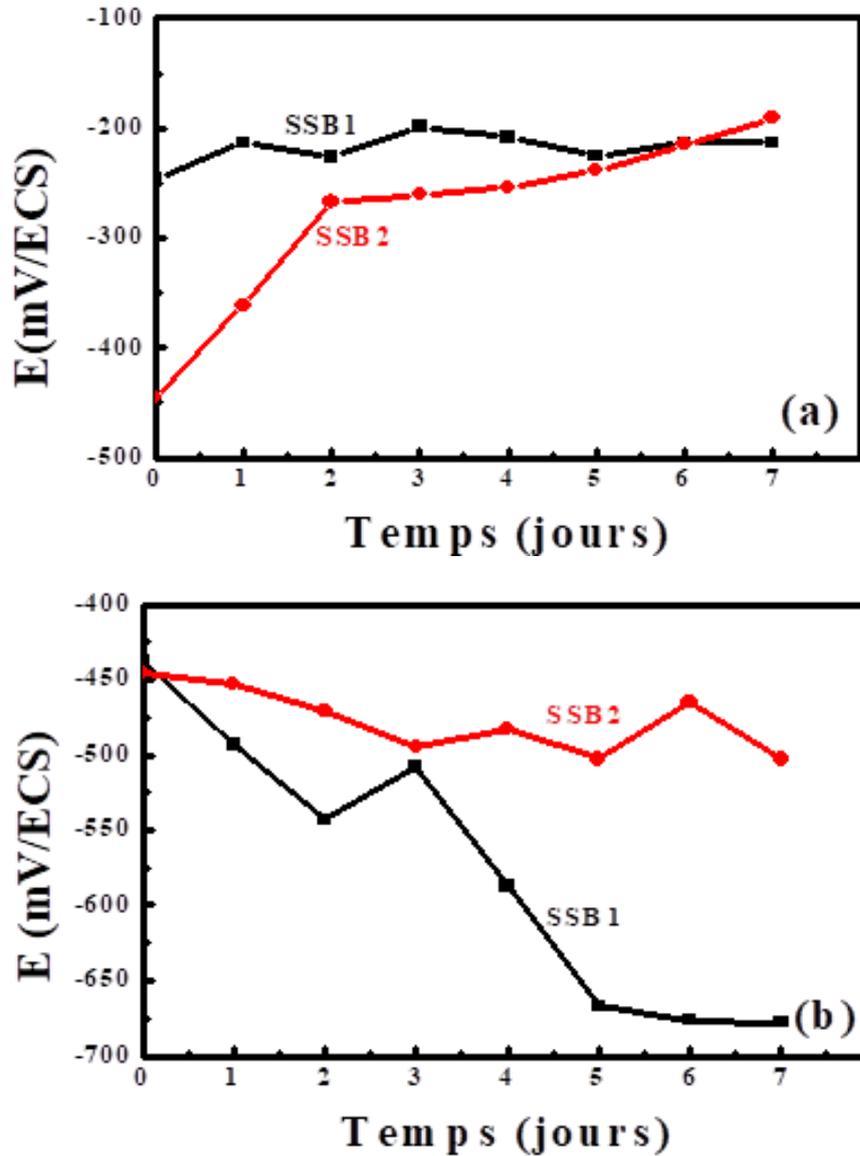


Figure III.12. Effet du pH sur l'évolution du potentiel de corrosion dans la solution simulée (a) sans chlorures et (b) avec chlorures

Les courbes obtenues indiquent que le pH est un paramètre présentant une influence directe sur l'évolution du potentiel d'abandon notamment en présence des ions Cl^- . En effet, et dans le cas des solutions exemptes des chlorures, le potentiel libre du métal dans le sens cathodique, il prend alors des valeurs de plus en plus positives (devient de plus en plus

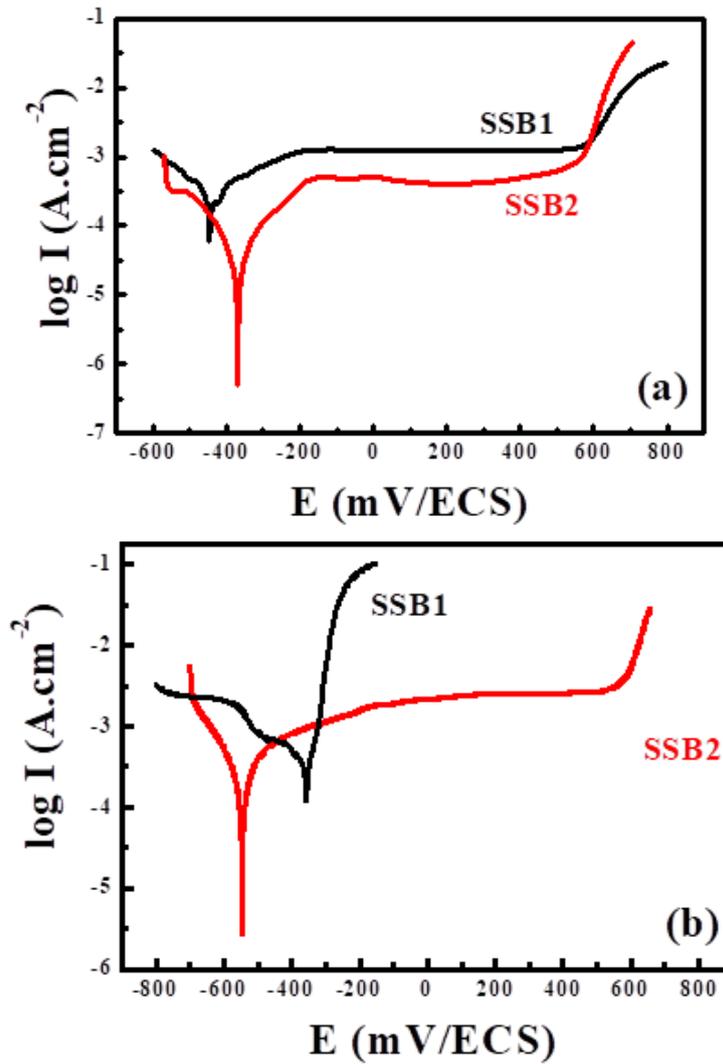
noble). Cependant, cette évolution est plus rapide dans le cas de la solution *SSB2* que celle dans le cas de la solution *SSB1*, ce traduit en quelque sorte l'effet bénéfique de la présence des ions hydroxyle sur la formation, le développement et la qualité du film de passivation.

En présence des ions Cl^- , le potentiel change de sens d'évolution, il devient de plus en plus négatif, mais cette évolution est pratiquement négligeable dans le cas de la solution *SSB2* (E_{corr} passe de -446 mV à l'immersion à -503 mV après 7 jours) ce qui n'est le cas dans la solution *SSB1* présentant le pH le plus faible (E_{corr} passe de -438 mV à l'immersion à -678 mV après 7 jours). Cette différence est due principalement au pH des deux milieux électrolytiques, la haute alcalinité de la solution *SSB2* ($[OH^-]$ assez élevée) entrave l'effet destructeur des ions chlorures et maintient la stabilité du film de passivation, ce qui n'est pas le cas dans la solution *SSB1*.

III.2.2.2. Courbes de polarisation

Afin d'étudier l'action du pH sur la cinétique des réactions de corrosion, nous avons procédé à une polarisation potentiodynamique de l'acier d'armature dans les deux solutions sans et en présence des chlorures, les voltamogrammes obtenus sont représentés Figure III.13.

L'allure des courbes $I(E)$ obtenues après polarisation cathodique et anodique indique que le pH du milieu présente un effet assez significatif sur la cinétique des réactions de corrosion de l'acier d'armature, que ce soit sans ou en présence des chlorures, ce qui confirme les résultats obtenus par le suivi du potentiel à circuit ouvert. Ainsi, nous remarquons que dans les deux solutions exemptes de chlorures, nous constatons que l'acier est stable vis-à-vis la corrosion, cependant cette stabilité est beaucoup plus remarquable dans le cas de la solution *SSB2* ayant un pH plus élevé. La stabilité, dans ce cas, est traduite, d'une part, par une faible valeur de la densité du courant de corrosion I_{corr} et par déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles d'autre part. Les faibles valeurs de courant, traduit dans ce cas la bonne étanchéité et le caractère isolant du film de passivation formé dans le milieu fortement alcalin, il est d'une qualité plus supérieure.



Figures III.13. Effet du pH sur le comportement électrochimique de l'acier : (a) en absence des chlorures (b) en présence des chlorures

Avec l'ajout des ions chlorures, l'effet du pH sur le comportement électrochimique du matériau est beaucoup plus marquant: l'acier dans la solution plus alcaline (SSB2) s'avère moins actif en raison de la stabilité du film passif, cette stabilité se traduit par l'apparition sur la branche anodique d'un pseudo palier de passivation sur une large gamme de potentiel. En revanche, dans la solution moins alcaline (SSB1), l'acier est électrochimiquement très actif, ceci se traduit par une densité de courant plus élevée et surtout par l'absence totale du palier de passivation, cela signifie que la piqûration de l'acier se manifeste à un potentiel assez proche du potentiel de corrosion ($(E_p - E_{\text{corr}}) \rightarrow 0$).

L'extrapolation des droites de Tafel a permis de définir les valeurs des paramètres électrochimiques représentées sur le Tableau III.4.

Tableau III.4. Paramètres électrochimiques traduisant l'effet du pH sur le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution SSB2

Solutions	[Cl ⁻] (M)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} (μ A/cm ²)	E_p (mV/ECS)
SSB1	0	-447	32.06	551
(pH=12.74)	0.5	-356.6	35.44	-
SSB2	0	-357	6.75	544
(pH=13.6)	0.5	-553	28.15	410

III.2.2.3. Spectroscopie d'impédances complexes

De même que pour les courbes de polarisation, les spectres d'impédance obtenus dans les deux solutions SSB1 et SSB2 chlorurées et non chlorurées après une durée d'immersion de 72 heures confirment en quelques sortes l'effet important du pH sur le comportement à la corrosion des aciers rond à béton. Les diagrammes de Nyquist représentés sur la figure III.14 indiquent la présence de deux boucles semi-circulaires (BCHF et BCBF), donc le modèle utilisé précédemment est toujours valable.

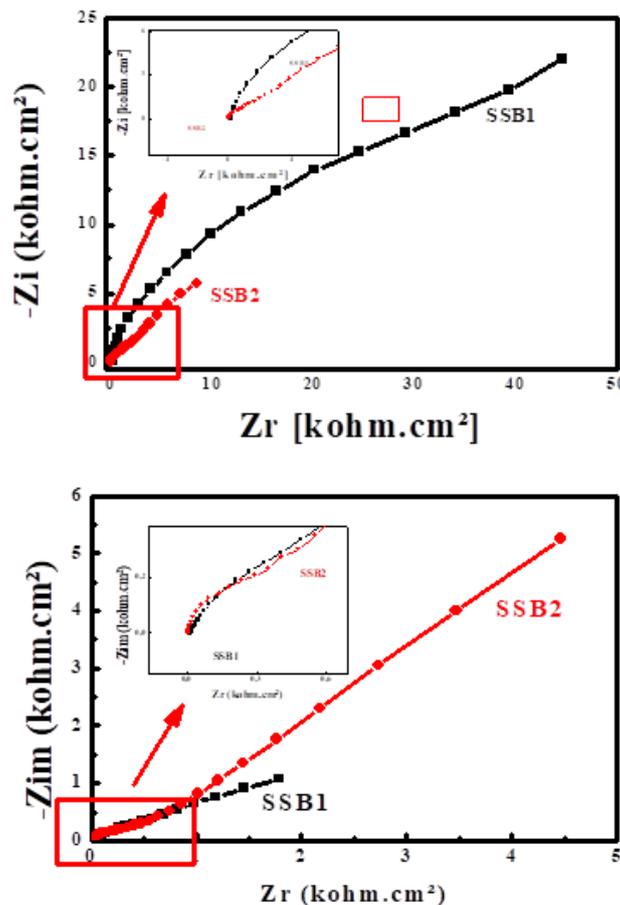


Figure III.14. Spectre EIS traduisant l'effet du pH sur le comportement électrochimique de l'acier (a) sans chlorures, (b) en présence des chlorures

Nous remarquons qu'en présence des chlorures, la taille de la boucle obtenue dans la solution *SSB2* est plus grande que celle obtenue dans la solution *SSB1*, ce qui implique que l'acier dans la solution *SSB2* résiste mieux à la corrosion que celui dans la solution *SSB1*. Ceci apparaît normal car plus le milieu est basique plus la concentration en ions *OH* est élevée ce qui favorise le phénomène de repassivation après attaque par les ions *Cl*. Ainsi, les résultats obtenus par la méthode des impédances complexes confirment et renforcent ceux obtenus à l'aide des deux autres techniques (suivi de l'évolution du potentiel de corrosion dans le temps et tracé des courbes de polarisation). Ces essais d'impédances révèlent que le comportement électrochimique de l'acier dans les deux solutions évolue dans le même sens sans et en présence des chlorures. Cependant, les modifications de l'interface électrochimique mises en évidence par la forme et la taille des spectres obtenus montrent que l'augmentation du *pH* provoque l'atténuation de l'effet des chlorures même à une concentration élevée (3% NaCl).

De même que pour les courbes de polarisation $I(E)$, les spectres d'impédance obtenus dans les deux solutions *SSB1* et *SSB2* chlorurées confirment en quelque sorte l'effet intéressant du *pH* sur le comportement à la corrosion des aciers rond à béton.

III.2.2.4. Caractérisation de surface

Dans le but de mettre en évidence l'état de surface de l'acier en contact avec les différentes solutions d'étude et d'affermir la mise en évidence du comportement électrochimique de l'acier, ce dernier a fait l'objet d'observations macrographiques et micrographiques après immersion dans les deux solutions d'étude (*SSB1* et *SSB2*) sans et avec présence des chlorures. Les résultats de ces observations sont représentés sur les figures III.15 et III.16.

D'après ces figures, l'effet néfaste des chlorures est facilement décelable. Ainsi, nous remarquons que les échantillons, ayant été immergés pendant 7 jours dans les solutions simulées *SSB1* et *SSB2* sans la présence de chlorures, présentent un état de surface intact. En revanche, les échantillons immergés dans les solutions chlorurées ont subis une attaque traduite par la présence des piqûres de corrosion. Cependant, il est remarqué que la surface de l'échantillon immergé dans la solution *SSB2* (plus basique) est beaucoup moins attaquée que celle de l'échantillon immergé dans la solution *SSB1* qui se voit sévèrement attaqué avec formation de produits de corrosion (rouille verte). Ceci traduit bien entendu l'effet non négligeable du *pH*.

En présence d'une concentration suffisamment élevée en ions hydroxydes, ces derniers rentrent en compétition avec les ions *Cl* pour neutraliser ou, dans les pires des cas, minimiser leur effet néfaste qui réside principalement dans la destruction de la couche passive.

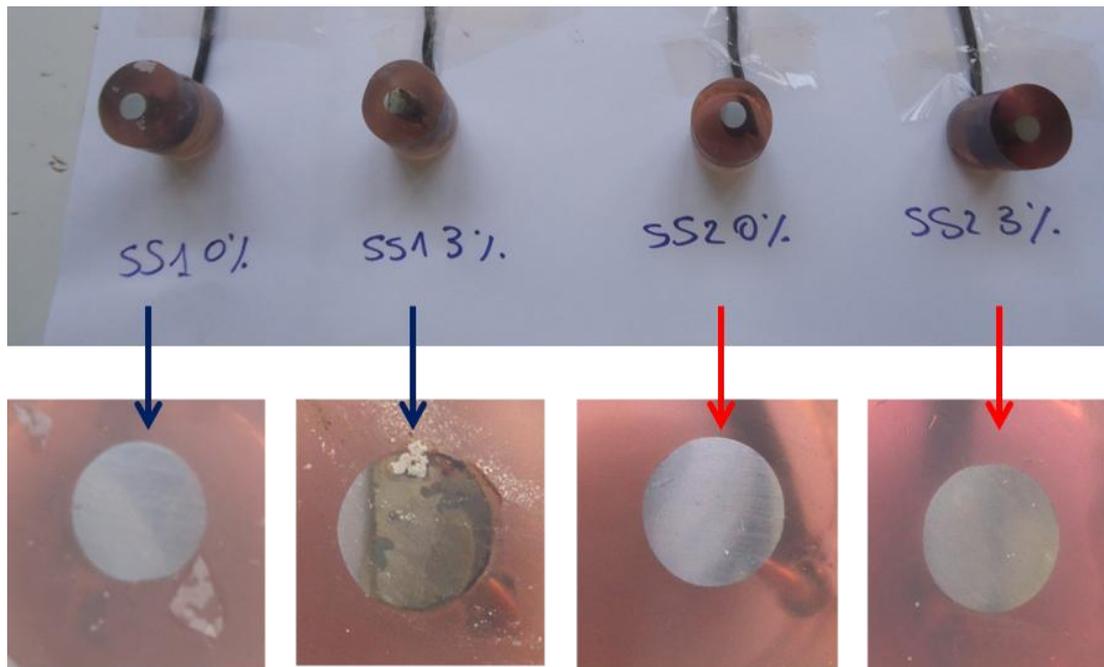


Figure III.15. Macrographies des échantillons en acier après immersion de 7 jours dans les différentes solutions simulées, sans et avec chlorures

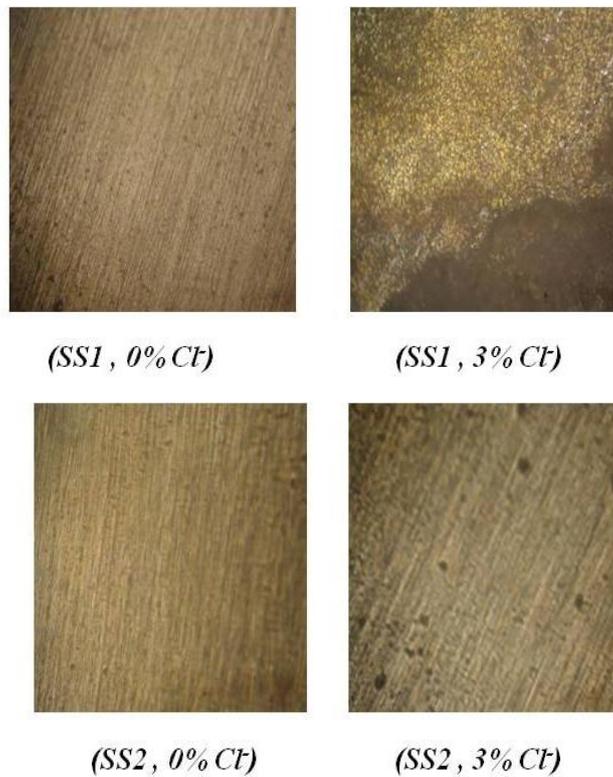


Figure III.16. Observations micrographiques des échantillons obtenues après 7 jours d'immersion de dans les différentes solutions simulées, sans et avec chlorures (250X)

III.2.3. Effet de l'inhibiteur ZnO sur le comportement à la corrosion de l'acier

III.2.3.1. Etude gravimétrique

Sur le tableau III.5 sont représentées les valeurs de la vitesse de corrosion W et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice EI calculés à partir des mesures obtenus par gravimétrie pour différentes concentrations de ZnO dans les solutions simulées $SSB1$ et $SSB2$. Ces mêmes résultats sont représentés graphiquement par les courbes de la figure III.17.

Tableau III.5. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices obtenues à partir des mesures de perte de poids de l'alliage en absence et en présence d'oxyde de zinc à différentes concentrations.

$R_n = [Zn^{2+}]/[Cl^-]$	Solution simulée $SSB1$		Solution simulée $SSB2$	
	W (mg/cm ² .J)	EI (%)	W (mg/cm ² .J)	EI (%)
$R = 0$	0.2811	-	1.1474	-
$R = 0.0025$	0.1519	45.96	0.3951	65.56
$R = 0.0075$	0.1444	48.63	0.2356	79.46
$R = 0.0125$	0.1139	59.48	0.1976	82.78
$R = 0.025$	0.0836	70.25	0.1216	89.40

D'après les valeurs du tableau, il semble que l'oxyde de zinc inhibe d'une manière significative la corrosion de l'acier au carbone dans les solutions simulées chlorurées. Ainsi, nous observons qu'avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, la vitesse de dissolution du métal diminue conjointement à une augmentation de l'efficacité inhibitrice (Figure III.17). Le maximum d'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de **70.25%** dans la solution $SSB1$ et **89.4 %** dans la solution $SSB2$ pour un rapport $R = [Zn^{2+}]/[Cl^-]$ égal à **0.025**. Ce comportement peut être expliqué par le blocage des sites actifs (anodique et cathodique) sur la surface du métal avec des molécules inhibitrices qui réduisent l'attaque de la solution corrosive sur la surface métallique.

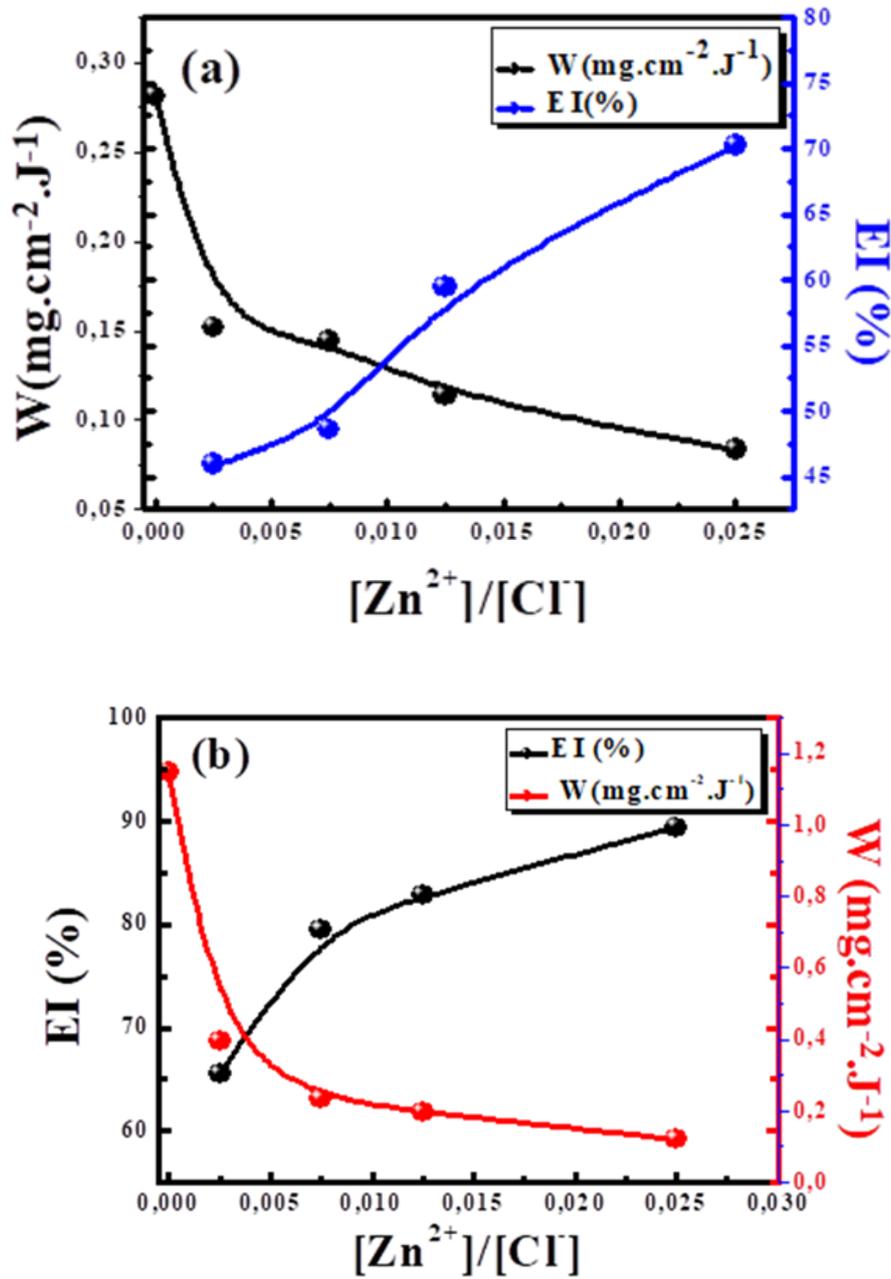


Figure III.17. Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de l'acier en fonction de la concentration en inhibiteur ZnO dans la solution SS1 (a) et SS2 (b).

III.2.3.2. Caractérisation électrochimique

III.2.3.2.1. Le potentiel libre

L'évolution du potentiel libre de l'acier dans les solutions simulées SS1 et SS2, chlorurées et non chlorurées, en présence de l'inhibiteur ZnO est exprimée par les courbes des Figures III.18 (a) et (b) et III.19 (a) et (b).

Rappelons que dans le cas de la solution chlorurée, la concentration de l'inhibiteur est déterminée en fonction de celle des chlorures dans la solution. Elle est exprimée par le rapport $R = [Zn^{2+}] / [Cl^-]$. Ainsi, quatre valeurs différentes ont été utilisées pour ce rapport: 0.0025, 0.0075, 0.0125 et 0.025, ce qui correspond respectivement aux concentrations de 0.00125, 0.00375, 0.00625, et 0.0125M du ZnO (la concentration en ions Cl^- étant constante : 0.5M).

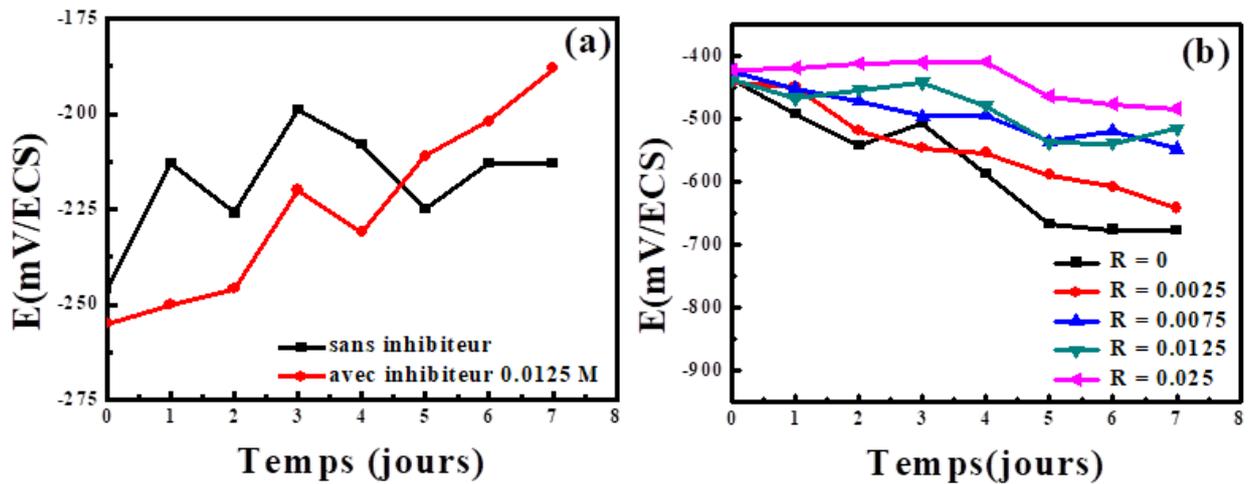


Figure III.18. Effet de l'inhibiteur ZnO sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier dans la solution SSB1: (a) sans chlorures, (b) avec chlorures

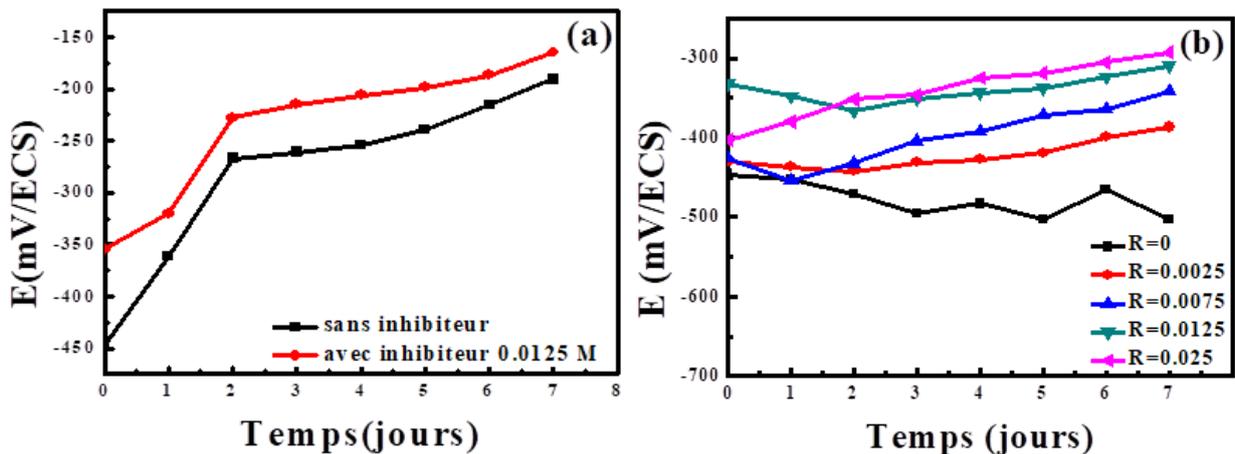


Figure III.19. Effet de l'inhibiteur ZnO sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier dans la solution SSB2: (a) sans chlorures, (b) avec chlorures

A première vue, les courbes indiquent clairement l'effet positif de l'oxyde de zinc sur l'évolution du potentiel de corrosion, que ce soit en absence ou en présence des chlorures et dans les deux solutions simulées *SSB1* et *SSB2*. Nous remarquons ainsi, que dans le cas des solutions simulées exemptes des chlorures, le potentiel de corrosion de l'acier augmente avec le temps. Pour une concentration en inhibiteur de **0.0125 M**, le potentiel passe d'une valeur de **-255 mV/ECS** à une valeur de **-188 mV/ECS** pour la solution *SSB1* et d'une valeur de **-354 mV/ECS** à une valeur de **-165 mV/ECS** pour la solution *SSB2* après une durée d'immersion de 7 jours.

Pour la solution simulée *SSB1* et en présence des chlorures, nous remarquons que l'ajout de l'inhibiteur ne change pas l'allure des courbes mais le potentiel devient de plus en plus noble en augmentant la concentration de l'inhibiteur, il passe, après une semaine d'immersion, d'une valeur de **-642 mV/ECS** pour un rapport de **0.0025**, à une valeur de **-484 mV/ECS** pour un rapport de **0.025**. En revanche, en présence des chlorures dans la solution simulée *SSB2* à une concentration de 3% NaCl, nous constatons que l'ajout de l'inhibiteur a fait changer totalement le sens de l'évolution. Avec le temps il devient de plus en plus noble. Pour un rapport $[Zn^{2+}]/[Cl^-]$ égal à **0.025**, et au lieu de devenir de moins en moins noble, comme dans le cas de la solution chlorurée sans inhibiteur, le potentiel de l'acier passe d'une valeur de **-403 mV/ECS** à l'immersion à une valeur de **-293 mV/ECS**, alors que cette dernière est de **-503 mV/ECS** dans le cas de la solution exempte d'inhibiteur. Les courbes indiquent aussi, que plus on augmente la concentration en inhibiteur, c'est-à-dire l'augmentation du rapport $[Zn^{2+}]/[Cl^-]$, plus l'anoblissement du potentiel est remarquable. Ainsi, pour un rapport égal à **0.0125**, le potentiel, après une durée d'immersion de 7 jours, atteint une valeur de **-310 mV/ECS**, alors que cette valeur est de **-387 mV/ECS** pour un rapport égal à **0.0025**.

L'anoblissement du potentiel de corrosion (E_{corr}) indique que l'oxyde de zinc joue le rôle d'inhibiteur anodique. Au niveau des sites anodiques et suite à sa propriété d'oxydation se lie avec les ions Fe^{2+} dissous et accélère le processus de repassivation ce qui permet d'atténuer l'effet des chlorures.

Les résultats obtenus concernant l'effet de l'inhibiteur sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier sont en accord avec ceux obtenus par C. A. Loto et ses collaborateurs [183], qui stipulent que l'ajout de l'inhibiteur à la solution déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles. Cependant, ces résultats sont insuffisants pour juger que cet inhibiteur assure la protection requise du métal. Le tracé des courbes de polarisation ainsi que les spectres d'impédance vont confirmer ou non cette tendance dans le cas de notre étude.

III.2.3.2.2. Courbes de polarisation

L'effet de l'inhibiteur, ajouté aux solutions simulées *SSB1* et *SSB2* en absence ou en présence des chlorures, sur le comportement à la corrosion de l'acier est exprimé par les courbes de polarisation logarithmiques de la figure III.20(a) et (b) et la figure III.21(a) et (b).

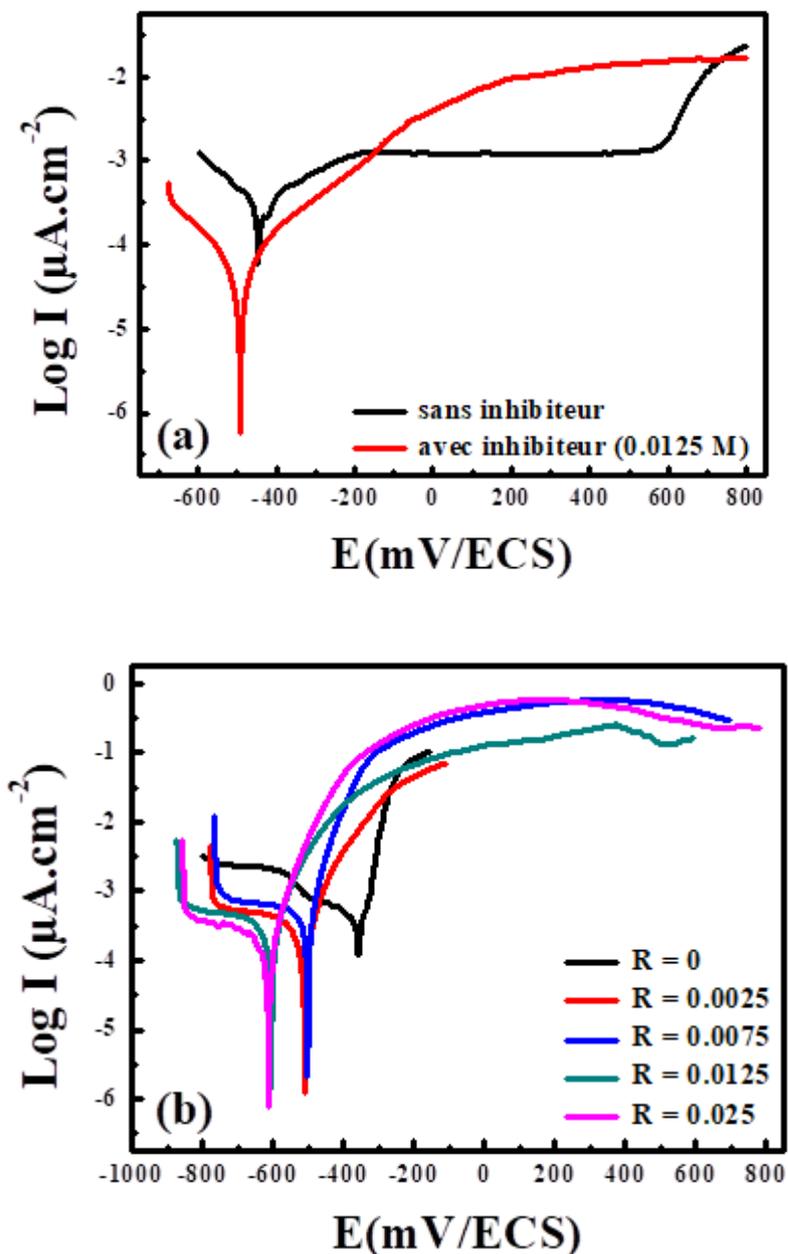


Figure III.20. Courbes de polarisation traduisant l'effet de l'inhibiteur ZnO sur le comportement électrochimique de l'acier dans la solution *SSB1*:
(a) en absence des chlorures (b) en présence des chlorures.

D'après les courbes de la figure III.10 (a), nous remarquons que le comportement électrochimique de l'acier d'armature dans la solution simulée *SSBI* est remarquablement influencé par la présence de l'inhibiteur *ZnO*. Cette influence se traduit par le déplacement du potentiel de corrosion de l'acier dans le sens cathodique, il passe d'une valeur de -447 mV/ECS pour le cas de la solution sans inhibiteur à une valeur de -493 mV/ECS pour le cas de la solution avec inhibiteur. Conjointement à ce déplacement du potentiel E_{corr} , la présence de l'inhibiteur a provoqué également une légère diminution dans la densité de courant de corrosion, elle passe d'une valeur de $32.06 \mu\text{A/cm}^2$ pour la solution exempte d'inhibiteur à une valeur de $12.78 \mu\text{A/cm}^2$ pour la solution avec inhibiteur.

En présence des chlorures, les courbes de polarisation obtenues, Figure III.20 (b), montrent que l'effet néfaste des ions chlorures est sensiblement atténué par la présence de l'inhibiteur *ZnO*. L'action de ce dernier, se traduisant toujours par une diminution de la densité de courant de corrosion avec un déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) vers des valeurs moins nobles. A titre d'exemple, les valeurs indiquées dans le Tableau III.6 montrent que la valeur de la densité du courant I_{corr} passe de $35.44 \mu\text{A/cm}^2$ pour le cas de la solution chlorurée et sans inhibiteur à une valeur de $28.16 \mu\text{A/cm}^2$ pour une concentration en inhibiteur correspondant au rapport $[\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cl}^-]$ égale à 0.0025 (soit une concentration en inhibiteur de 0.00125 M) et passe à une valeur de $24.23 \mu\text{A/cm}^2$ pour un rapport $[\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cl}^-]$ égale à 0.025 (soit une concentration en inhibiteur de 0.0125 M). Les valeurs des paramètres électrochimiques traduisant l'effet protecteur de *ZnO* sur la tenue à la corrosion de l'acier dans la solution *SSBI* sont représentées dans Tableau III.6.

Tableau III.6. Evolution des paramètres électrochimiques en fonction de la concentration de l'inhibiteur *ZnO* ($R = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cl}^-]$)

$[\text{Cl}^-] (\text{mol.l}^{-1})$	$[\text{Zn}^{2+}]$	$E_{corr} (\text{mV})$	$I_{corr} (\mu\text{A.cm}^{-2})$	$E_p (\text{mV})$	Rendement η (%)
0	0	-447	32.06	551	-
0.5	0	-356.6	35.44	-	-
0.5	0.00125	-509.5	28.16	-	20.54
0.5	0.00375	-499.5	34.39	-	29.63
0.5	0.00625	-606	28.72	-	18.96
0.5	0.0125	-615.5	24.23	-	31.63

Concernant l'effet de l'inhibiteur dans la deuxième solution d'étude, la solution *SSB2*, l'allure des voltamogrammes obtenus, Figure III.21, indique, comme dans le cas de la solution précédente, que l'activité électrochimique de l'acier d'armature dans la solution simulée *SSB2* est remarquablement influencée par la présence de l'inhibiteur *ZnO*. Cette influence se traduit toujours par le déplacement du potentiel de corrosion de l'acier vers des valeurs plus nobles, il passe d'une valeur de -367 mV/ECS pour le cas de la solution sans inhibiteur à une valeur de -146 mV/ECS pour le cas de la solution avec inhibiteur.

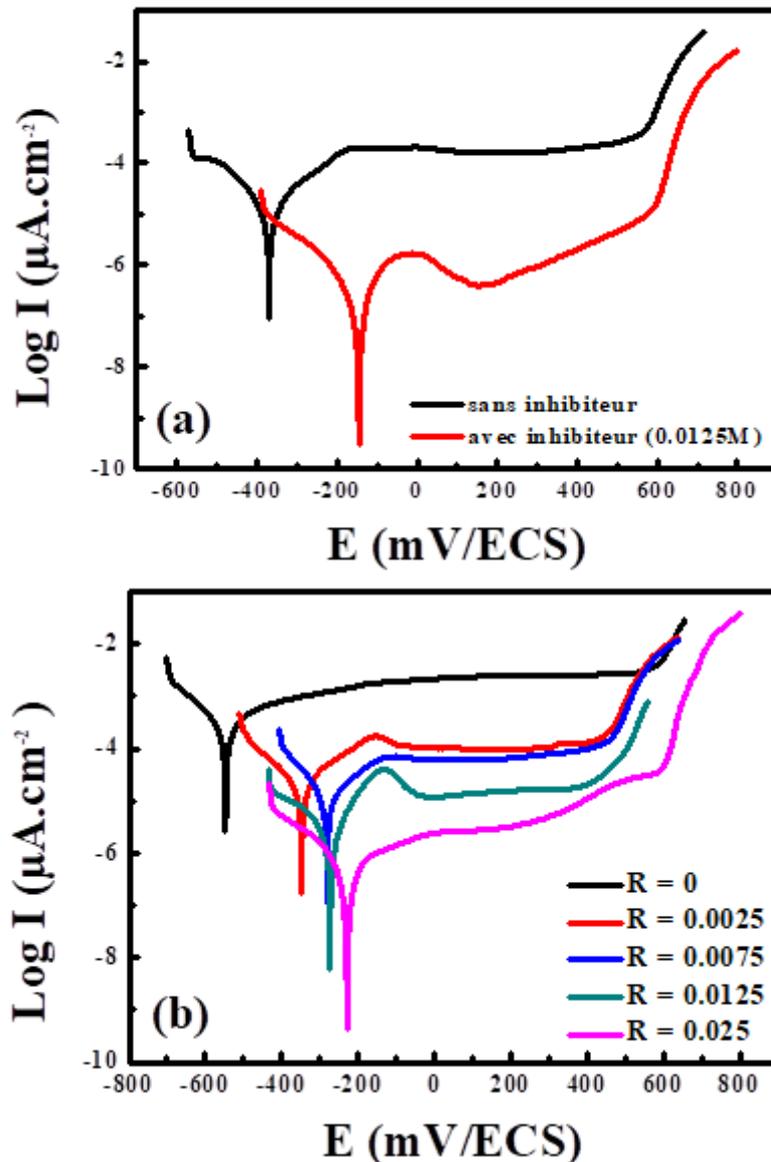


Figure III.21. Courbes de polarisation traduisant l'effet de l'inhibiteur *ZnO* sur le comportement électrochimique de l'acier dans la solution *SSB2*
(a) en absence des chlorures (b) en présence des chlorures

La présence de l'inhibiteur a provoqué aussi une légère diminution dans la densité de courant de corrosion, cependant cette densité de courant ne correspond pas à la dissolution du métal.

En présence des chlorures, les courbes de polarisation traduisant l'action inhibitrice d'oxyde de zinc sur le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution chlorurée à une concentration de $0.5M$ (soit 3 % NaCl) présentées sur la Figure III.21. (b) indiquent que l'oxyde de zinc a sensiblement modifié l'allure de ces voltamogrammes. Cette modification se reflète par une évolution des paramètres cinétiques est thermodynamique caractérisant le comportement du métal vers le sens d'une amélioration de sa tenue à la corrosion à l'image de la densité de courant de corrosion et des potentiels de transpassivation(E_p) et de dissolution(E_{corr}). De ce fait, la densité de courant prend en présence de l'inhibiteur des valeurs de moins en moins élevées. Les valeurs indiquées dans le Tableau III.7 montrent que la valeur de la densité du courant I_{corr} passe de $28.16 \mu A/cm^2$ pour le cas de la solution chlorurée et sans inhibiteur à une valeur de $9.56 \mu A/cm^2$ pour une concentration en inhibiteur correspondant au rapport $[Zn^{2+}] / [Cl^-]$ égale à 0.0025 (soit une concentration en inhibiteur de $0.00125 M$)et passe à une valeur de $1.18 \mu A/cm^2$ pour un rapport $[Zn^{2+}] / [Cl^-]$ égale à 0.025 (soit une concentration en inhibiteur de $0.0125 M$). Il en est de même pour le potentiel de dépassivation qui passe de $410 mV/ECS$ pour le cas de la solution exempte d'inhibiteur à $442 mV/ECS$ pour la solution à $0.00125 M$ en inhibiteur et $455 mV/ECS$ pour une concentration en inhibiteur de $0.00625 M$.

Tableau III.7. Evolution des paramètres électrochimiques en fonction de la concentration de l'inhibiteur ZnO ($R = [Zn^{2+}] / [Cl^-]$) dans la solution SSB2

$[Cl^-] (mol.l^{-1})$	$[Zn^{2+}]$	$E_{corr} (mV)$	$I_{corr} (\mu A.cm^{-2})$	$E_p (mV)$	Rendement η (%)
0	0	-357	6.74	544	-
0.5	0	-553	28.16	410	-
0.5	0.00125	-348	9.56	442	66.05
0.5	0.00375	-280	6.94	446	75.36
0.5	0.00625	-273	3.59	455	87.25
0.5	0.0125	-230	1.18	597	95.81

Le rendement de l'inhibiteur a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$\eta = \frac{I_0 - I_{inh}}{I_0} \times 100 \quad (\text{III.7})$$

Avec:

- I_0 : la densité du courant de corrosion sans inhibiteur,
- I_{inh} : la densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur,
- η : le taux d'inhibition (rendement de l'inhibiteur) en %.

L'évolution du rendement de l'inhibiteur en fonction du rapport $R = [Zn^{2+}] / [Cl^-]$ est représentée par la Figure III.22, celle-ci indique clairement que l'oxyde de zinc présente une efficacité inhibitrice intéressante sur le plan de l'anticorrosion, cependant cette efficacité est liée à la concentration de ce dernier dans la solution. D'après les résultats, ce rendement augmente avec l'augmentation du rapport $[Zn^{2+}] / [Cl^-]$ dans la solution simulée du béton (SSB2), il passe d'une valeur de **66.05 %** pour un rapport de **0.0025** à une valeur de **87.25 %** pour un rapport de **0.0125** et **95.81 %** pour un rapport de **0.025**.

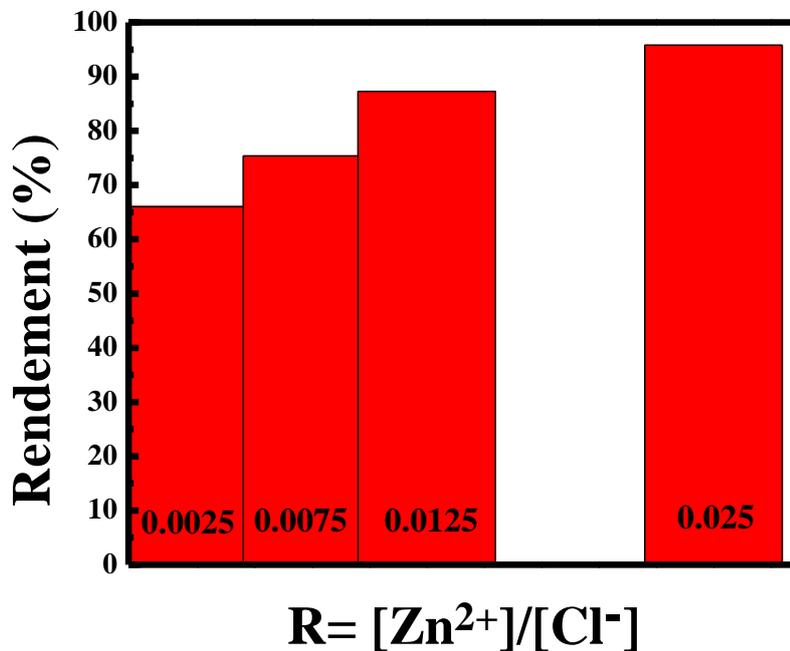


Figure III.22. Evolution du rendement de l'inhibiteur ZnO en fonction du rapport $R = [Zn^{2+}] / [Cl^-]$

III.2.3.2.3. Spectroscopie d'impédances complexes

La Figure III.23 (a) et (b) représente les diagrammes de Nyquist traduisant l'évolution du comportement à la corrosion de l'acier après une heure d'immersion dans la solution SSB2, chlorurée ou non, avec du ZnO ajouté à différentes concentrations : 0.00125, 0.00375, 0.00625 et 0.0125M. Ces concentrations correspondent respectivement aux rapports $[Zn^{2+}] / [Cl^-]$ de 0.0025, 0.0075, 0.0125, et 0.025.

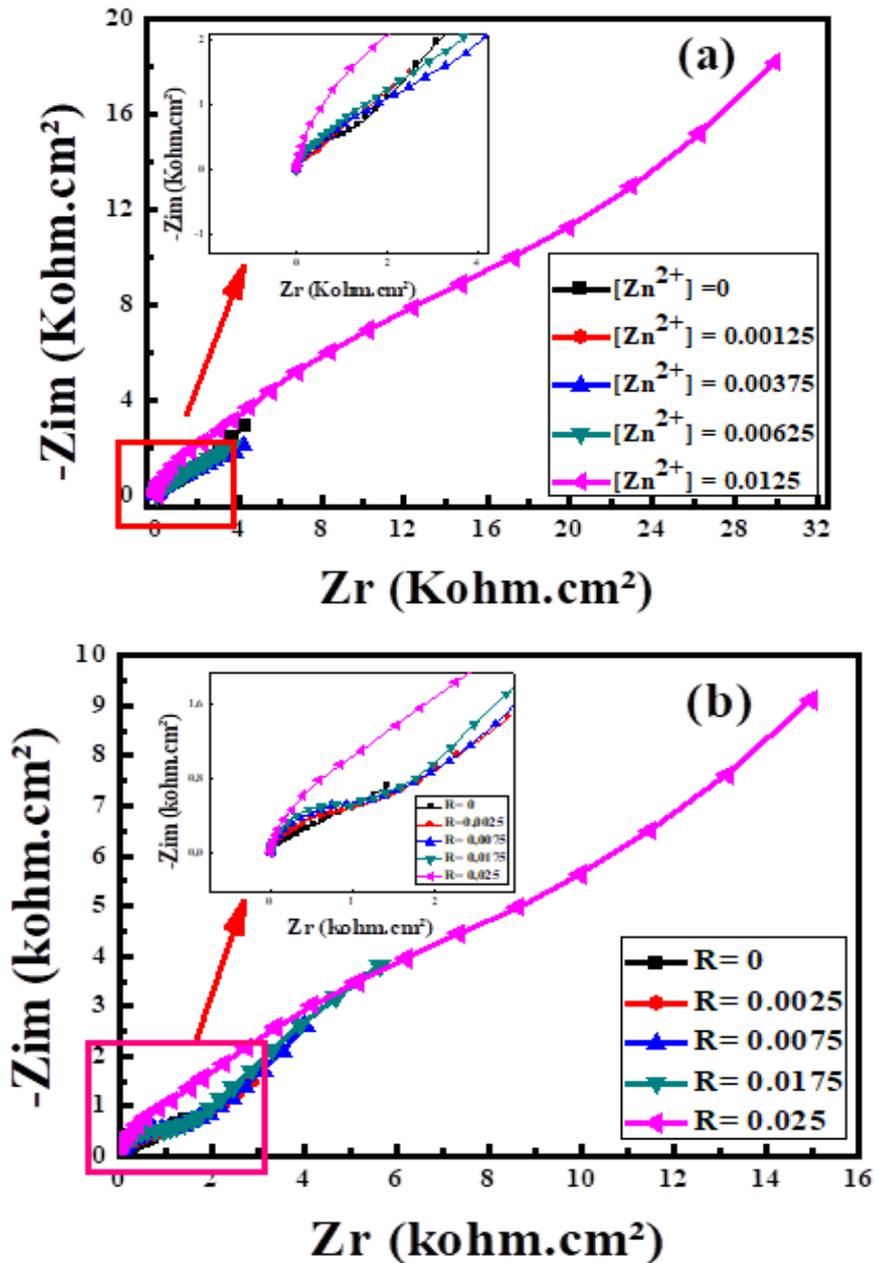


Figure III.23. Spectres d'impédance traduisant l'effet de l'oxyde de zinc sur le comportement de l'acier dans la solution simulée SSB2 :(a) sans chlorures (b) avec chlorures

Comme pour les cas des mesures d'impédances précédentes, nous remarquons que l'ensemble des spectres obtenus se compose de deux boucles *BCHF* et *BCBF* dont la taille évolue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur traduisant une nette amélioration de la tenue à la corrosion de l'acier. L'évolution de ses deux boucles en présence de l'oxyde du zinc correspond en premier lieu à un phénomène de transfert de charges au niveau de l'interface M/S ainsi qu'à la formation et la croissance d'un film d'oxyde à la surface du matériau. Ces deux phénomènes se traduisent par une augmentation des valeurs paramètres R_{tc} et R_f parallèlement à une diminution de la capacité Q_{dc} et Q_f des deux éléments de constante de phase (*CPE*). Les valeurs de ces paramètres obtenues après simulation des résultats expérimentaux, Tableau III.8, indiquent que R_{tc} et R_f passent respectueusement de **0.0017** et **6.55 kohm.cm²** pour le cas de la solution chlorurée exempte d'inhibiteur, à **0.0054** et **14.17 kohm.cm²** pour une concentration en inhibiteur correspondant au rapport $[Zn^{2+}] / [Cl^-]$ égale à **0.0025**. Pour un rapport de **0.025** ces valeurs sont beaucoup plus grandes, elles sont respectivement égales à **0.0074** et **58.3 kohm.cm²**. Conjointement à cette augmentation des valeurs des résistances, nous notons une nette diminution des capacités Q_{dc} et Q_f , en conséquence, les valeurs calculées indiquent que ces deux paramètres passent, respectivement, de **45.26E-3** et **131E-3 S.sa/cm²** en absence de l'inhibiteur ($[Zn^{2+}] / [Cl^-] = 0$) à **13.84E-3 S.sa/cm²** et **5.92E-3 S.sa/cm²** pour un rapport ($[Zn^{2+}] / [Cl^-]$) égale **0.0075** et **6.57E-3 S.sa/cm²** et **12.9E-3 S.sa/cm²** pour un rapport égale à **0.025**

Tableau III.8. Paramètres électrochimiques calculés traduisant l'effet de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique de l'acier dans la solution simulée SSB2

$R=[Zn^{2+}]/[Cl^-]$	R_e (kohm.cm ²)	Q_{dc} (S.sa/cm ²)	α_1	R_{tc} (kohm.cm ²)	Q_f (S.sa/cm ²)	α_2	R_f (kohm.cm ²)	Erreur (%)
0	0.0017	45.26E-3	0.95	0.0265	131E-3	0.35	6.55	<5.2
0.0025	0.0054	555E-3	0.91	1.1250	162.6E-3	0.29	14.17	<6.5
0.0075	0.0054	13.84E-3	0.93	0.3312	52.92E-3	0.30	22.65	<5.9
0.0125	0.0050	12.30E-3	0.93	0.7793	52.46E-3	0.41	69.73	<6.1
0.025	0.0072	6.57E-3	0.96	0.4338	12.9E-3	0.41	58.3	<5.3

Afin de confirmer l'effet protecteur de l'oxyde de zinc contre la corrosion de l'acier, nous avons procédé à la mesure du pH de la solution chlorurée sans et en présence de l'inhibiteur. La Figure III.24 présente l'évolution du pH des différentes solutions. Les mesures ont été réalisées avant et après immersion de 7 jours de l'acier dans les solutions considérées. Les histogrammes obtenus indiquent, qu'avant immersion des échantillons, l'ensemble des différentes solutions présentent des valeurs de pH assez proches, est identique. L'ajout soit des chlorures seuls ou des chlorures avec l'inhibiteur n'influe pratiquement pas sur la valeur de ce paramètre. Néanmoins, après une durée d'immersion de 7 jours, nous observons que, par rapport à la solution exempte de chlorures (solution de référence), le pH des autres solutions diminue d'une manière notable. La valeur du pH la plus faible est donnée par la solution chlorurée alors que celui des solutions contenant l'inhibiteur à différentes concentrations sont légèrement supérieures. En effet, cette acidification des solutions est due à la présence des ions Fe^{2+} [182]. Ainsi la solution chlorurée sans inhibiteur contient normalement une concentration en Fe^{2+} plus élevées que celle des autres solutions. En d'autres termes la dissolution du métal y est plus grande. L'effet protecteur de l'oxyde ZnO a été également confirmé par la mesure du pH . Les solutions contenant de l'inhibiteur présente après la durée d'immersion de 7 jours des valeurs de pH intermédiaires en celle de la solution de référence (solution à 0% Cl) et la solution chlorurée (0.5M Cl). En d'autre terme, la présence de l'oxyde de zinc dans la solution simulée du béton contaminée a partiellement inhibé la dissolution du métal.

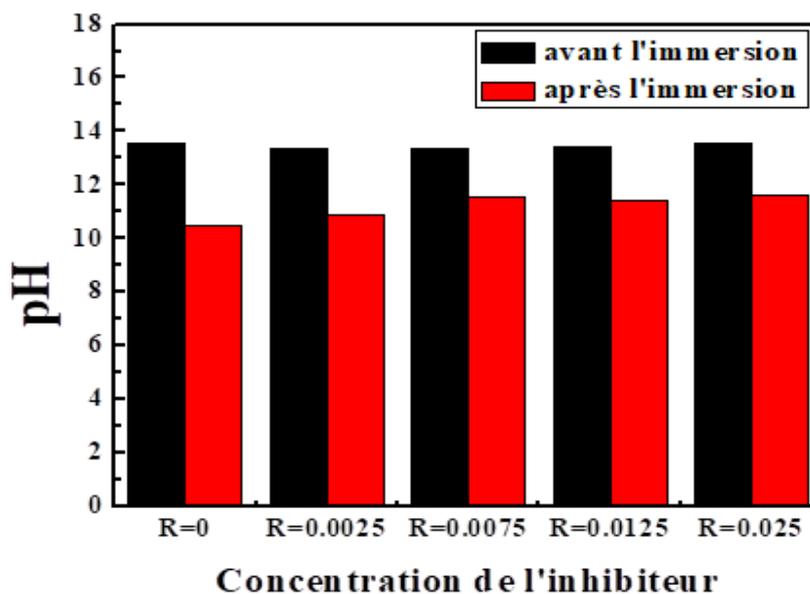


Figure III.24. Evolution du pH en fonction du temps d'immersion dans la solution simulée sans et avec inhibiteur

III.2.3.3. Observations métallographiques

L'effet de l'inhibiteur sur l'état de surface de l'acier est exprimé par les macrographies et micrographies de la Figure III. 25. Ces dernières ont été obtenues après 24 heures d'immersion de l'acier dans la solution simulée chlorurée sans (a) et avec (b) inhibiteur. Les macrographies donnent une idée générale sur l'état de surface des échantillons, toutefois elles permettent de mettre en évidence l'effet protecteur de l'oxyde de Zinc.

Comme on peut le constater sur ces macrographies (images de dessus) la surface de l'échantillon (a) immergé dans la solution exempte d'inhibiteur présente un aspect assez dégradé avec présence de produit de corrosion qui doit être la rouille verte, en revanche, la surface de l'échantillon immergé dans la solution contenant de l'inhibiteur est pratiquement intacte.

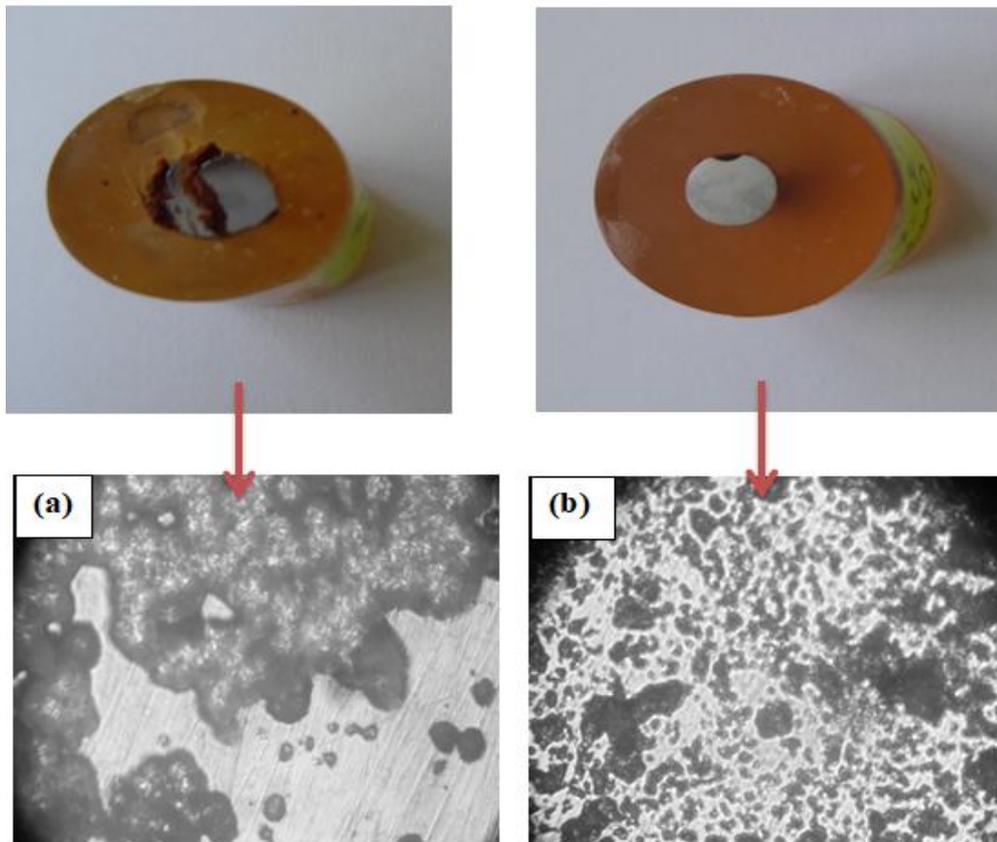


Figure III.25. Macrographies et micrographies optiques traduisant l'effet de l'inhibiteur sur l'état de surface de l'acier (a) solution chlorurée sans inhibiteur (b) solution chlorurée avec inhibiteur

Concernant les micrographies (images de dessous) qui permettent d'avoir par rapport aux macrographies, des informations plus détaillées sur les mécanismes de protection contre la corrosion des surfaces métalliques, la remarque importante qu'on peut leur émettre est que

l'échantillon immergé dans la solution chlorurée contenant l'inhibiteur à une concentration correspondant au rapport $[Zn^{2+}] / [Cl^-]$ égal à **0.025**, Figure III.25 (b), présente une surface recouverte d'un dépôt d'oxyde. Ce dépôt a permis de protéger l'acier contre l'effet agressif des chlorures. En comparaison avec l'échantillon immergé dans la solution chlorurée exempte d'inhibiteur on peut observer, en plus de la rouille, la présence des piqûres de corrosion qui se développent en profondeur.

III.2.3.4. Observations au microscope à balayage

De même que pour les observations au microscope métallographique, les images obtenues au MEB ont permis de mettre en évidence l'effet protecteur de l'inhibiteur. Nous remarquons ainsi qu'en absence de l'inhibiteur la solution simulée s'avère beaucoup plus agressive. Cette agressivité est traduite par la forte attaque qu'a subit la surface de l'échantillon immergé dans la solution chlorurée exempte d'inhibiteur comparativement à celle de l'échantillon immergé dans la solution avec inhibiteur.

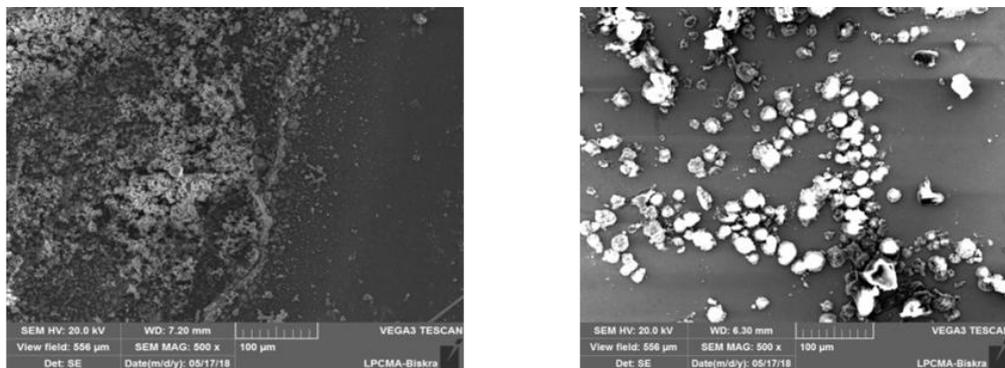


Figure III.26. Photos MEB traduisant l'effet de l'inhibiteur (ZnO) sur l'état de surface

Par rapport aux observations réalisées par microscopie optique, les images obtenues par microscopie à balayage ont de mettre beaucoup plus le dépôt formé sur la surface de l'échantillon immergé dans la solution contenant l'oxyde de zinc. Afin d'avoir une idée sur la nature de ce film déposé à la surface de l'échantillon à fait l'objet d'une analyse élémentaire par dispersion d'énergie EDS. Le spectre et la teneur en élément chimique obtenus sont représentés sur la figure III.27.

D'après le spectre obtenu, nous remarquons la présence uniquement de pic caractéristique au Fe, C et O. La présence des deux premiers éléments apparait logique au moment qu'il s'agit

d'un acier (alliage à base du fer et de carbone) alors que la présence de l'oxygène nous donne l'idée que le dépôt formé est un oxyde à caractère protecteur. Sa formation a été favorisée par la présence du ZnO . D'après l'analyse toujours, nous remarquons que le Zn est présent à une très faible quantité et sa contribution dans le mécanisme de protection doit être minimale.

Cependant nous signalons que d'après l'étude réalisée par H. Bensabra et al.[149], sur la phosphatation des armatures en acier dans les bains de phosphate, la présence de zinc peut sensiblement améliorer la tenue à la corrosion en jouant le rôle d'anode sacrificielle par rapport à la dissolution du fer.

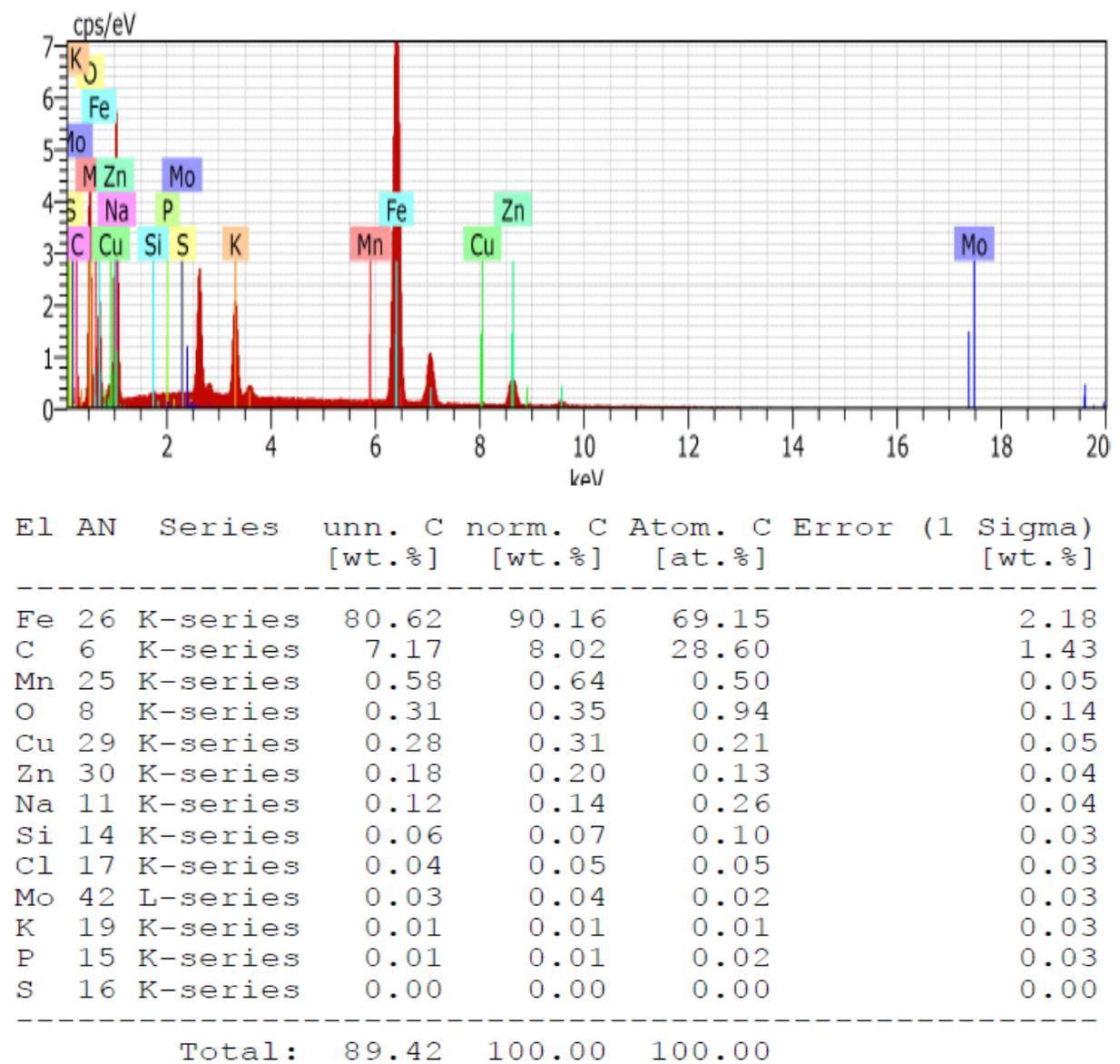


Figure III.27. Spectre EDS obtenu pour l'acier après 24 heures d'immersion dans la solution simulée chlorurée en présence de l'inhibiteur

III.2.4. Discussion

A - Effet des Chlorures et du pH du milieu

L'analyse électrochimique nous a montré que dans la solution simulée *SSB2*, l'acier d'armatures est particulièrement stable grâce à la formation d'un film d'oxyde passif. Cependant, la stabilité de cette passivité est liée à la qualité de ce film dont la composition a fait l'objet de plusieurs recherches [162, 163]. Quoiqu'on n'arrive pas et jusqu'à présent à mettre un modèle type de cette composition, l'ensemble des auteurs affirme que les films d'oxyde formés dans une solution de *NaOH* et de *KOH* sont constitués de deux parties principales:

- une couche interne difficile à réduire ayant une composition similaire à celle de Fe_3O_4
- une couche externe gélatineuse composée d'hydroxydes du fer. Huet et al. ont montré par analyse XPS que le film de passivation formé dans un domaine de *pH* supérieur à 12.5 est d'une épaisseur fine et inférieure à 10 nm se composant essentiellement d'oxydes de Fe^{3+} [164].

En présence des chlorures nous avons vu d'après les résultats, que l'acier devient électrochimiquement actif, cependant cette activité ne peut être déclenchée qu'à partir d'une teneur dite "critique" en chlorures au niveau de la surface métallique. Ce paramètre est d'une grande importance quand il s'agit de l'étude de la tenue à la corrosion des armatures en acier et par conséquent de l'évaluation de la durée en service des structures à béton.

La teneur critique en chlorures dans le béton, quoi qu'elle peut être exprimée par le pourcentage des chlorures par rapport au ciment, est généralement liée au degré d'alcalinité du milieu cimentaire interne. Elle est souvent définie par la valeur du rapport entre la concentration en chlorures libres et la concentration en ions hydroxydes ($R = [Cl^-]/[OH^-]$) dans la solution des pores du béton. La détermination de ce rapport, qui dépend de plusieurs facteurs, notamment le *pH* de la solution interstitielle du béton ainsi que l'état de surface des armatures [164], a fait l'objet de plusieurs études [165, 166] et plusieurs valeurs lui ont été attribuées. L'une des premières de ces valeurs a été définie par Hausmann et ses collaborateurs [84], cette valeur qui est égale à 0.6 a été déterminée par des tests de mesure de potentiel à circuit ouvert. A leur tour Gouda et al. [167] trouvent, moyennant des essais de polarisation dans une solution simulée que cette valeur est de l'ordre de 0.3.

Dans notre étude, et quoique les premiers résultats de l'analyse électrochimique ont montré que le processus de corrosion de l'acier peut être déclenché à partir d'une concentration en chlorures correspondante au rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ égale à 0.5, nous avons continué à travailler dans des solutions simulées contenant une concentration correspondante à la teneur moyenne en

ions Cl^- de l'eau de la mer méditerranéenne (0.5M) ce qui correspond à un rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ de 1.25 pour la solution SSB2 qui est d'un pH de 13.6.

Les résultats des tests électrochimiques réalisés à cette concentration montrent clairement que la vitesse de corrosion des barres d'armatures est beaucoup plus grande. Ces ions oxydants peuvent influencer les mécanismes de corrosion de deux manières :

- ils diminuent la résistivité de l'électrolyte ce qui le rend beaucoup plus conducteur et facilite ainsi le transport des ions agressifs vers l'interface M/S,
- en raison de leur taille ainsi que leur pouvoir oxydant, ces ions provoquent la transpassivation du métal et favorise l'amorçage plus rapide de la corrosion (dissolution localisée en profondeur sous forme de piqûres de corrosion).

L'action destructive des chlorures se manifeste en premier lieu au niveau des zones de transpassivation par dissolution anodique, le reste de la surface encore passivée sert de sites cathodiques où se manifeste la réduction des agents oxydants, il s'agit le plus souvent de la réduction de l'oxygène suivant la réaction :



Le rapport élevé entre l'aire des sites cathodiques et anodiques favorise l'amorçage et la progression de la corrosion localisée en profondeur qui se traduit par l'apparition des piqûres de différentes formes. A l'intérieur de ces piqûres se déroulent les deux réactions suivantes :



Les ions chlorures s'associent avec l'ion hydrogène de l'eau pour former de l'acide chlorhydrique dont la décomposition ultérieure provoque une forte baisse du pH , ce qui rend la repassivation en fond de piqûres plus difficile et accélère la dissolution du fer.

Les ions chlorures régénérés, selon la réaction III.10, continuent d'être actifs pendant le processus de corrosion qui devient ainsi un processus autocatalysé.

Les ions ferreux Fe^{2+} issus de ce mécanisme réactionnel migrent vers le haut de la piqûre et se combinent avec les ions hydroxyle de la solution interstitielle pour former de l'hydroxyde de fer ($Fe(OH)_2$) suivant la réaction III.11. La réduction s'effectue suivant la réaction III.8.



Le mécanisme d'attaque par les chlorures est décrit par le modèle de Pages [168], présenté sur Figure III.28.

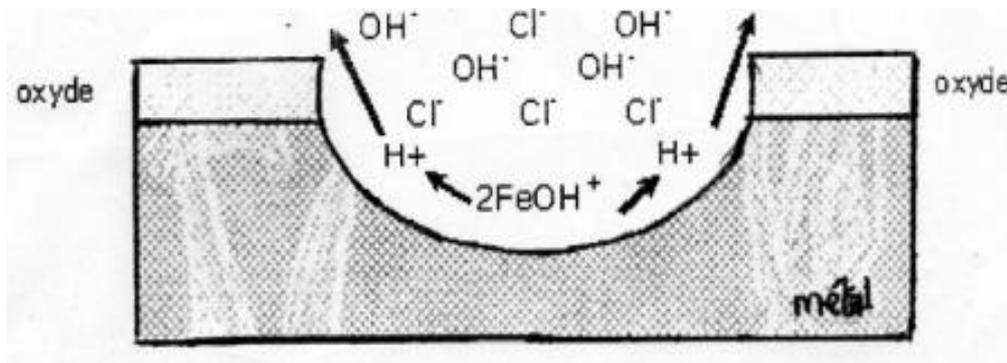


Figure III.28. Mécanisme d'attaque par les chlorures selon Pages [168]

Concernant l'effet du pH de la solution, l'analyse du comportement électrochimique de l'acier a montré que ce dernier présente une meilleure résistance à la corrosion dans la solution la plus alcaline. Ceci apparaît logique car la forte présence des ions hydroxyle dans la solution permet, d'une part, à la formation d'une couche d'oxyde protectrice suivant le phénomène de passivation et d'autre part elle assure la stabilité de ce film et renforce l'aptitude de s'autoréparer en cas de destruction locale. En effet, les ions hydroxyle rentrent en compétition avec les ions Cl^- (dépassivation/repassivation) et neutralisent leur effet dépassivant au niveau de la surface métallique. Les tests réalisés dans la solution *SSB1* qui est moins alcaline que la solution *SSB2* indiquent que la concentration en ions hydroxyle est un critère d'une grande importance quand il s'agit de la présence des ions agressifs. Ainsi, nous avons vu que l'acier en présence d'une concentration ($[OH^-]$) insuffisante perd sa passivité et surtout son pouvoir de se repassiver sous l'action des ions chlorures.

De ce fait, et d'après notre analyse, nous pouvons affirmer que le maintien d'un certain degré d'alcalinité suffisamment élevé du milieu interne du béton est d'une importance capitale pour prévenir la dépassivation d'une part et d'autre part de procurer l'aptitude à se repassiver en cas d'une transpassivation causée principalement par les ions chlorures. Le maintien de l'alcalinité souhaitée de la solution interstitielle du béton peut se faire par certain traitement électrochimique, le plus fréquent est celui dit « *deréalcalinisation* ». Il s'applique aux bétons contaminés et qui visent à rétablir leur basicité perdue dans le temps (sous l'effet de la carbonatation par exemple) [169]. Nos résultats sont cohérents avec ceux obtenus par certains auteurs. Dans son étude portée sur le comportement à la corrosion de l'acier d'armatures dans une solution simulé du béton, Hui Xu et al. [170] affirment que le pH de la solution a un effet significatif sur la corrosion localisée de l'acier d'armature, et la valeur du pH critique pour la corrosion localisée de l'acier d'armature est situé entre 11.31 et 11.46. A leur tour, Hui Yu et ses

collaborateurs [171] stipulent que l'augmentation du pH provoque l'augmentation de la teneur critique des chlorures exprimé par le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$. Y. Zou et al., confirment aussi le rôle important que joue le pH de la solution, ils révèlent que dans une solution simulée d'un pH de 13.3 l'acier est suffisamment protégé même pour une concentration en chlorure assez élevée (10%) [172].

Cependant, et malgré l'effet important du paramètre pH sur le mécanisme de corrosion des aciers dans le béton, nous devons signaler que cet effet peut être directement influencé par d'autres paramètres et qu'on doit prendre en considération dans l'analyse du comportement à la corrosion. L'un de ces paramètres est l'état de surface initial des armatures. Dans leur étude sur l'effet de l'état de surface sur le comportement à la corrosion des armatures en acier, H. Bensabra et al. [173] affirment que la présence de la rouille peut affecter sensiblement la tenue à la corrosion de l'acier dans le béton contaminé par les chlorures.

B - Effet de l'inhibiteur ZnO

Les résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse électrochimique et d'analyse de surface ont montré que l'utilisation de l'oxyde de zinc comme inhibiteur offre une protection intéressante à l'acier contre la corrosion induite par les ions chlorures. Ces résultats semblent en accord parfait avec les résultats obtenus par un grand nombre d'auteurs, à l'image de M. DEVI et K. KANNAN [174] qui stipulent que l'oxyde de zinc protège l'acier encastré dans le béton en réagissant avec la surface de l'acier pour interférer avec la réduction de l'oxygène. Cependant, il existe certains auteurs comme Cleophas Loto et ses collaborateurs [183] qui affirment que l'effet anticorrosion de l'oxyde de zinc dans le béton est limité.

En effet, à travers la présente étude, nous avons pu démontrer une action inhibitrice, relativement satisfaisante, de l'oxyde de zinc traduite par une baisse de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) d'une part et l'anoblissement du potentiel de piqûration ou de dépassement (E_p) d'autre part. Il est à noter que E_p est un paramètre thermodynamique d'une grande importance quand il s'agit d'une corrosion induite par les anions oxydants, à l'image des Cl^- qui ont un caractère dépassement. L'effet protecteur de l'inhibiteur est de plus en plus remarquable avec l'augmentation de sa concentration dans la solution électrolytique. Dans un milieu salin, cette concentration est liée au ions chlorure par le rapport $[Zn^{2+}]/[Cl^-]$.

Les résultats obtenus moyennant les différentes techniques d'analyse électrochimique (E(temps), I(E) et SIE) ont été consolidés par des observations aux microscopes métallographique et électronique à balayage (MEB) ainsi que des analyses d'EDX. Ces observations ont révélé une attaque prononcée de l'acier en absence de l'inhibiteur alors qu'en sa

présence la surface des échantillons est très peu attaquée (moins de piqûre et de produit de corrosion) avec présence d'un dépôt protecteur.

Selon les travaux points de Marziya Rizvietal. [175], l'oxyde de zinc agit comme un inhibiteur en raison de son aptitude à former des précipités chimiques au niveau des sites cathodiques suite à la haute alcalinité au niveau de ses zones par rapport aux sites anodiques. Cependant, et comme le milieu interne du béton est d'une forte alcalinité, il se prévoit que le ZnO peut produire une précipitation chimique à la fois au niveau des sites cathodiques et anodiques ce qui entrave, par blocage de ces sites, les réactions partielles d'oxydation et de réduction en même temps.

Soyleve [176] et Ze Hua Dong [177] stipulent que les ions Zn^{2+} réagissent avec les ions Fe^{2+} , résultant de la dissolution du métal, et accélèrent la repassivation de l'acier par pénétration dans les cavités, en d'autre terme il consolide le film de passivation. Ainsi, la nucléation et le développement des piqûres métastables due aux chlorures, est freinée suite à cette consolidation.

Le mécanisme d'inhibition par l'oxyde du Zinc dans ce cas peut être illustré par les réactions suivantes:



Le produit final ($Fe(Zn(OH)_3)_2 \cdot 2H_2O$) de ces réactions peut adhérer à la surface de l'acier et maintenir la passivité de l'acier dans une structure en béton exposée aux chlorures. Par ailleurs, Gonzalez et al. [180] relatent que le mécanisme d'attaque animé par les chlorures au niveau des zones dépassivées de la surface métallique peut être empêché par l'ajout d'une teneur appropriées des ions zincite qui vont réagir avec les ions ferreux selon le même mécanisme réactionnel cité ci-dessus et menant à la formation d'un film de passivation stable. L'effet d'oxyde de zinc est d'accélérer l'oxydation menant à la formation de $FeOOH$ avec, dans certains cas, des traces de rouille verte. Ainsi, l'effet des ions Zn^{2+} peut être résumé comme suit:

- ✓ Lorsque les piqûres apparaissent, les ions Zn^{2+} facilitent la transformation de la rouille verte et d'autres ions Fe^{2+} en $FeOOH$.
- ✓ En absence d'un processus de corrosion par piqûres stable, les Zn^{2+} renforcent le processus de repassivation par transformation des ions Fe^{2+} en oxydes Fe_3O_4 et $\gamma-Fe_2O_3$ ayant une forme spinelles et constituent le film passif.

III.3. Comportement électrochimique de l'acier dans le milieu cimentaire

L'étude dans la solution simulée du béton nous a permis d'avoir une idée préalable sur le comportement électrochimique de l'acier et d'avoir aussi une idée sur l'effet du pH de la présence des ions chlorures. Cependant, et afin de donner une valeur plus pratique à notre étude nous avons évalué le comportement de l'acier dans un milieu cimentaire concret, il s'agit du mortier préparé au laboratoire.

La caractérisation du comportement à la corrosion de notre acier dans le mortier préparé au laboratoire (milieu cimentaire concret) a été réalisé moyennant les mêmes techniques d'analyse électrochimique utilisées dans le cas des solutions aqueuses simulées, à savoir : la mesure du potentiel libre, durant la période de cure humide, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie des impédances complexes. En plus de ces techniques d'analyse, les spécimens en mortier ont fait l'objet de tests de corrosion accélérée qui est une technique largement utilisée pour la caractérisation du comportement électrochimique des armatures dans les milieux cimentaires. L'ensemble de ces essais a été effectué sous les conditions expérimentales suivantes :

- mortier sans et avec ajout des fines de liège pour différentes teneurs et différentes granulométries,
- mortier sans et avec ajout des fines de liège avec ou sans présence des chlorures. Ces derniers ont été introduits dans le mortier de deux façons différentes : (i) chlorures ajoutés à l'eau de gâchage lors du malaxage du mortier (chlorures d'origine interne) (ii) chlorures ajoutés à l'eau d'immersion des spécimens (chlorures d'origine externe)
- mortier modifié sans et avec ajout des fines de liège avec ou sans présence de l'inhibiteur ZnO . Ce dernier a été introduit au mortier lors du malaxage (inhibiteur à caractère préventif)

III.3.1. Comportement électrochimique de l'acier dans le mortier en absence de liège

III.3.1.1. Potentiel libre

Les courbes de la Figure III.29, traduisent l'évolution du potentiel de corrosion dans les spécimens gâchés à l'eau sans chlorures et avec chlorures immergé dans de l'eau chlorurée à 3% NaCl. Ces premiers essais permettent en effet d'évaluer l'influence de la présence des chlorures de deux origines différentes, externes et internes, sur la tenue à la corrosion de l'armature dans un mortier ordinaire.

A partir de ces courbes, nous pouvons remarquer clairement l'effet néfaste des chlorures, qu'ils soient d'origine interne ou externe, sur l'évolution du potentiel libre de l'acier dans le mortier. Cependant, les résultats indiquent une certaine différence dans l'agressivité entre le mortier préparé avec de l'eau salée par rapport à celui préparé avec de l'eau non salée. Cette agressivité se traduit par la différence entre les valeurs du potentiel notamment dans les premières 24 heures.

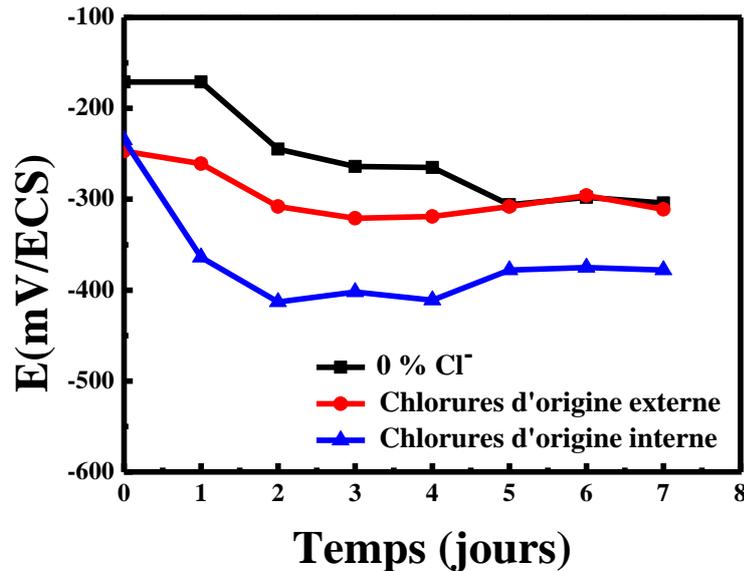


Figure III.29. Effet des chlorures sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier

Les mesures indiquent que le potentiel de l'acier dans le spécimen sans chlorures est plus grand que celui de l'acier dans les spécimens préparés avec de l'eau chlorurée, cependant, ces potentiels évoluent dans le même sens avec le temps, ils deviennent de moins en moins noble pour se stabiliser à des valeurs assez proches à la fin de l'essai. La noblesse du potentiel de l'acier dans le spécimen non chloruré dans les premiers temps d'immersion est due principalement à la basse concentration en ions chlorures au niveau de la surface métallique, mais avec le temps les ions Cl^- diffusent à partir de la solution d'immersion vers la surface métallique ce qui provoque par la suite une nette diminution du potentiel relative à ce qui traduit l'activité électrochimique de l'acier.

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que le comportement de l'acier dans le mortier durci se différencie de celui de l'acier dans les solutions simulées : en présence des chlorures à une concentration de 3% NaCl le potentiel de l'acier dans les solutions suit une évolution dans le sens négatif dès l'immersion. Donc, si nous comparons le comportement de l'acier dans les deux milieux nous pouvons estimer que l'acier dans le mortier s'avère mieux protégé contre la

corrosion malgré que le taux des chlorures introduits dans les deux milieux soit le même. Ceci peut être expliqué par la complexité du milieu interne du béton qui fait intervenir différents phénomènes, à l'image de l'adsorption et l'effet capillaire, pouvant empêcher le transport des ions agressifs vers la surface métallique. Les ions chlorures peuvent donc être piégés dans la masse cimentaire soit par liaison chimique à d'autres éléments (formation des chloroaluminates par exemple), soit par adsorption physique sur la surface des pores ce qui réduit sensiblement leur concentration. Les chlorures non liés et non adsorbés sont connus sous le nom de chlorures libres, ils sont le premier responsable sur le déclenchement du mécanisme de corrosion mais leur concentration n'est jamais égale à la concentration en chlorures ajoutés au béton (teneur totale en chlorures). L'autre facteur qui peut expliquer ce comportement de l'acier est le temps de transport des ions vers l'interface métal-béton: pendant que les chlorures diffusent vers l'acier, à une vitesse plus ou moins faible, la surface métallique aura suffisamment du temps pour se repassiver (réparer les zones du film passif détruites).

III.3.1.2. Courbes de polarisation

Après une période de cure de 28 jours, les spécimens ont fait l'objet d'une polarisation potentiodynamique, les voltamogrammes obtenus sont représentés sur la figure III.30.

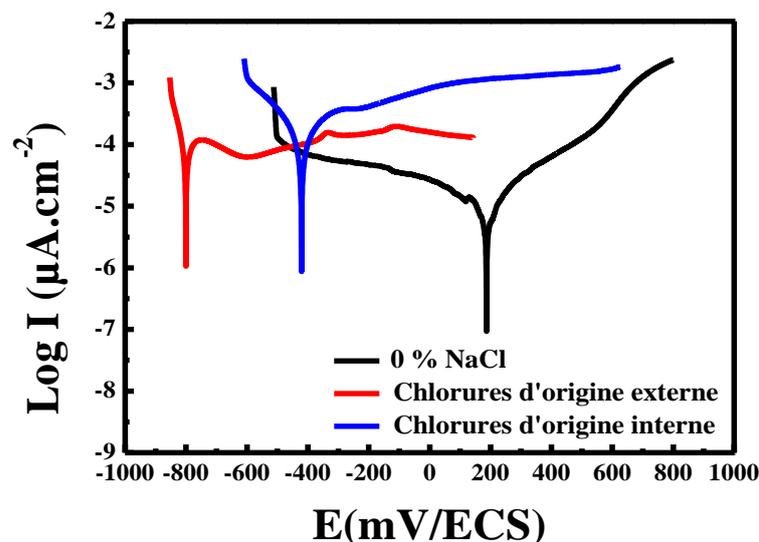


Figure III.30. Effet des chlorures sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier

Comme pour le cas de l'évolution du potentiel libre, la présence des chlorures, affecte le comportement à la corrosion de l'acier dans le mortier, cependant l'acier s'avère beaucoup plus

actif électrochimiquement en présence des chlorures internes. Nous remarquons que l'acier dans le spécimen en mortier gâché à l'eau non chlorurée présente une densité de courant plus faible ainsi qu'un potentiel de corrosion plus noble par rapport à celui de l'acier dans les spécimens contenant les chlorures, Tableau III.9, ceci correspond à une vitesse de dissolution beaucoup plus faible et une stabilité chimique de l'acier relativement élevée.

Tableau III.9. *Effet des chlorures sur l'évolution des paramètres électrochimiques de l'acier dans le mortier*

	$E_{corr}(mV/ECS)$	$I_{corr}(\mu A.cm^{-2})$	$E_p(mV/ECS)$
0 % NaCl	187	7.45	-
Chlorures d'origine externe	-800.6	19.25	-
Chlorures d'origine interne	-417	20.24	-

III.3.3. Effet de l'inhibiteur

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats de la caractérisation du comportement à la corrosion de l'acier d'armature dans le mortier modifié par l'ajout de l'oxyde de zinc en poudre. Celui-ci a été ajouté à l'eau de gâchage du mortier. Les concentrations utilisées sont *0.00125*, *0.00375*, *0.00625* et *0.0125 M*, il est qualifié d'inhibiteur à effet ou caractère préventif et non curatif. Quant aux chlorures, ils ont été ajoutés à l'eau d'immersion (il s'agit donc des chlorures d'origine externe et leur pénétration dans la masse cimentaire se fait par diffusion).

III.3.3.1. Potentiel de corrosion

Les courbes E(temps) traduisant l'évolution du potentiel libre de l'acier dans le mortier sans et en présence de l'inhibiteur ZnO sont représentées sur la Figure III.43.

A partir de ces courbes nous constatons que, d'une manière générale, la présence de l'oxyde de zinc dans le mortier a influencé positivement l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier.

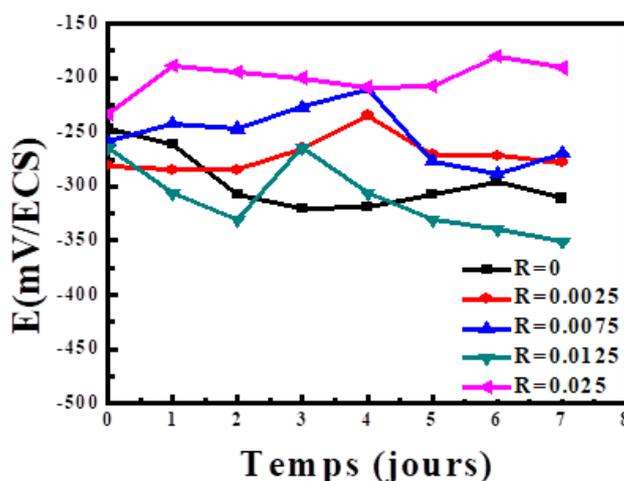


Figure III.43. Effet de l'oxyde de zinc sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier dans le mortier en présence des chlorures d'origine externe

Par rapport à l'acier enrobé de mortier exempt d'inhibiteur (spécimen de référence) l'acier dans le mortier contenant de l'inhibiteur présente un potentiel de corrosion plus noble

malgré que le sens d'évolution reste le même. La valeur la plus élevée en potentiel a été atteinte dans le cas du mortier contenant la teneur maximale en ZnO qui est de l'ordre de $0.0125M$. Cette évolution du potentiel au repos, en présence de l'oxyde de zinc, traduit en quelque sorte un état de stabilité électrochimique de l'acier dans le mortier qui peut être due à la formation d'un film ou d'un dépôt protecteur.

III.3.3.2. Courbes de polarisation

La polarisation potentiodynamique de l'acier dans le mortier durci, sans et avec inhibiteur, a donné les courbes représentées par la Figure III.44.

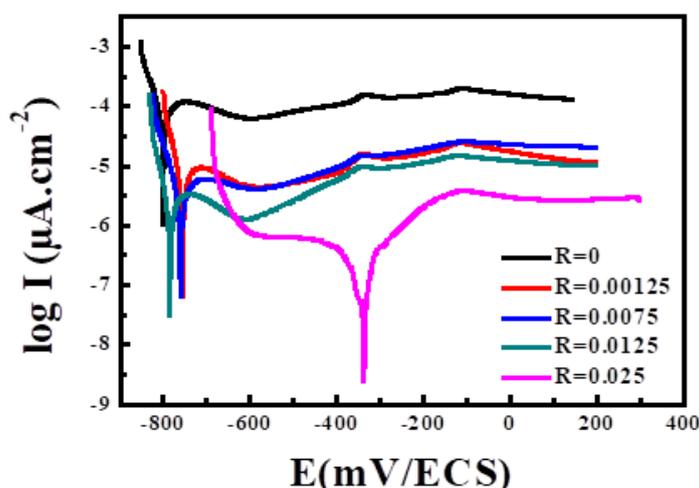


Figure III.44. Effet de l'inhibiteur ZnO sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier en présence des chlorures d'origine externe

De même que pour les résultats obtenus par la mesure du potentiel libre, nous constatons, d'après les courbes $I(E)$, que l'inhibiteur offre une certaine protection de l'acier contre la corrosion dans le mortier en présence des chlorures d'origine externe.

L'ajout de l'inhibiteur à l'eau de gâchage du mortier a permis de neutraliser en quelques sortes l'effet néfaste des ions chlorures. Cette neutralisation se traduit par une nette diminution de la densité de courant de corrosion conjointement à un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques. L'évolution de ses deux paramètres caractéristiques dans le sens d'une amélioration de la résistance à la corrosion de plus en plus marquante avec l'augmentation de la concentration.

Sur le tableau III.10 sont représentées les valeurs de certains paramètres électrochimiques traduisant l'effet de l'inhibiteur ZnO sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier. D'après ce tableau, nous remarquons que, dans l'ensemble, les valeurs de ces

paramètres évoluent dans le sens d'une amélioration de la résistance à la corrosion de l'acier dans le mortier contaminé par les chlorures d'origine externe.

Tableau III.10. Effet de l'inhibiteur ZnO sur l'évolution des paramètres électrochimiques de l'acier dans le mortier

$[Zn^{2+}]/[Cl^-]$	$E_{corr}(mV/ECS)$	$I_{corr}(\mu A.cm^{-2})$	EI(%)
0	-800.6	23.75	-
0.0025	-753.5	6.04	74.56
0.0075	-760	4.75	80.00
0.0125	-787	4.34	81.73
0.025	-339	1.11	95.33

III.3.3.3. Effet de l'inhibiteur sur le comportement mécanique du mortier

La résistance mécanique du mortier est un paramètre spécifique au type de ciment utilisé, mais aussi il peut être influencé par le type du sable et les adjuvants ajoutés. Ce paramètre est souvent vérifié avant la préparation des bétons aux chantiers. Il permet de vérifier si le mortier répond aux normes d'utilisation ou non sur tout quand il s'agit d'une modification de la composition (ajout d'adjuvant) comme dans le cas de notre étude. L'effet de la teneur en inhibiteur sur la résistance mécanique du mortier est illustré par les histogrammes représenté sur la Figure III.45.

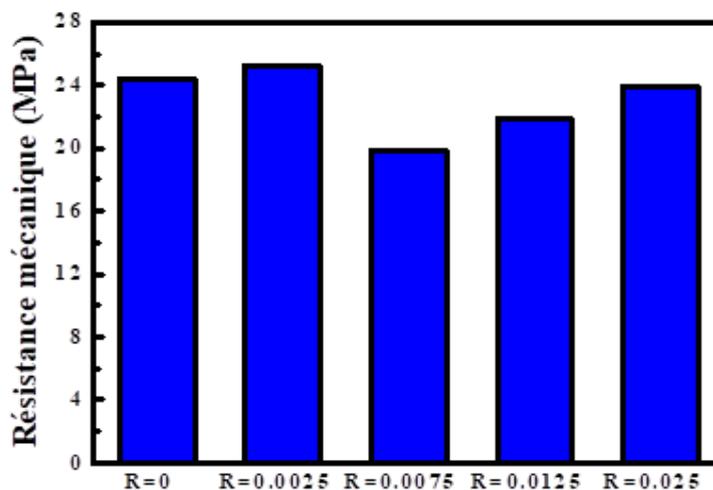


Figure III.45. Effet de l'inhibiteur ZnO sur la résistance mécanique du mortier après 28 jours de cure humide

D'après les histogrammes de la figure, nous remarquons que le mortier non modifié présente une résistance mécanique de l'ordre de **24.36 MPa**, cette valeur peut être considérée comme une valeur tolérable. L'ajout de l'inhibiteur ZnO provoque une légère diminution de la résistance : elle passe de **25.23 MPa** pour une teneur en inhibiteur de **0.00125 M** à **21.87 MPa** pour une teneur en inhibiteur de **0.00625 mol/L** et à **23.93 MPa** pour une concentration de **0.0125 M**. Cette diminution s'avère tolérable et ne pose pas de réserves contre l'utilisation de la poudre de ZnO comme inhibiteur de corrosion dans les milieux cimentaires.

L'analyse électrochimique du comportement de l'acier a permis de mettre en évidence l'efficacité inhibitrice de ZnO contre la corrosion de l'acier d'armature dans deux milieux électrolytiques différents : solution simulée et spécimens en béton contaminés par les chlorures. La caractérisation de surface a confirmé cet effet protecteur qui devient de plus en plus marquant avec l'augmentation de la concentration. L'effet protecteur de l'oxyde de zinc est attribué principalement à la contribution des ions Zn^{2+} , d'une part, dans la stabilité du film de passivation

et d'autre part dans la formation d'un dépôt stable au niveau des sites anodiques et cathodiques sur la surface métallique. En plus de son effet protecteur contre la corrosion induite par les ions chlorures, l'utilisation de ce composé ne présente aucun effet néfaste sur les propriétés mécaniques du milieu cimentaire.

III.3.2. Comportement électrochimique de l'acier dans le mortier en présence de liège

Dans cette partie nous allons tester l'effet de l'ajout du liège, sous forme de poudre (fines), de différentes tailles de grains (granulométrie) et à différentes teneurs, sur le comportement à la corrosion de l'acier dans du mortier contaminé par les chlorures. Pour ce faire nous avons utilisé une poudre de liège de deux granulométries différentes (0.08 et 0.2 mm) pour trois différentes concentrations : 1, 3 et 5% par rapport à la masse du sable.

III.3.2.1. Evolution du potentiel de corrosion

III.3.2.1.1. Effet de la concentration en liège

L'effet de la teneur en liège sur l'évolution du potentiel libre de l'acier dans le mortier est exprimé par les courbes de la figure III.31.

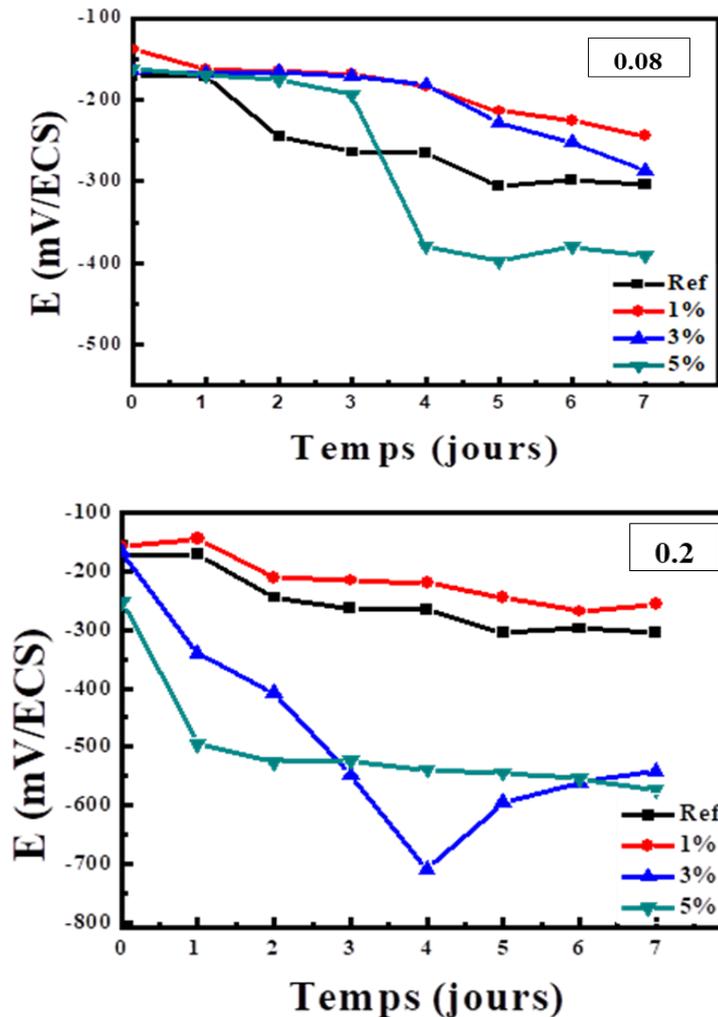


Figure III.31. Effet de la teneur en liège sur l'évolution du potentiel de corrosion (granulométrie : (a) 0.08 et (b) 0.2mm)

D'après les courbes obtenues nous constatons que la teneur en liège ajoutée au mortier a un effet plus au moins bénéfique sur l'évolution du potentiel de l'acier. Ainsi, et pour concentration en liège égale à **1%**, le potentiel prend des valeurs plus nobles que celle obtenus dans le mortier non modifier, ceci est valable pour les deux granulométries utilisées (**0.08** et **0.2mm**). Cependant, avec l'augmentation de la teneur, la présence des fines de liège influe négativement sur le potentiel OCP qui devient de moins en moins noble avec le temps. A titre d'exemple dans le cas de la granulométrie de **0.08 mm**, le potentiel de l'acier passe de **-190 mV/ECS** pour une concentration en liège de **1%** à **-390 mV/ECS** pour une concentration de **5%**. Pour une granulométrie de **0.2 mm** le potentiel passe d'une valeur de **-180 mV** pour la concentration **1%** à une valeur **-590 mV/ECS** pour la concentration **5%**.

III.3.2.1.2. Effet de la granulométrie

De même que pour la concentration, l'évolution du potentiel de l'acier en fonction du temps est sensiblement affectée par la granulométrie (taille des grains) du liège ajouté au mortier. D'après les courbes de la figure III.32 nous remarquons que pour les deux premières concentrations, **1** et **3%**, l'utilisation d'une poudre de liège d'une faible granulométrie, **0.08mm**, permet l'anoblissement avec le temps du potentiel de l'acier malgré que le sens de l'évolution est identique. A la fin de la période d'immersion les mesures indiquent que le potentiel de l'acier passe de **-300 mV/ECS** dans le cas du mortier de référence (mortier non modifié par le liège), à une valeur de **-220 mV/ECS** pour le cas du mortier contenant une teneur en liège de **1%**, soit un gain d'une plage **de 80 mV**. Néanmoins, pour une concentration plus élevée, de l'ordre **5%**, le potentiel prend des valeurs moins nobles, la présence de liège est néfaste malgré la faible taille des grains (**0.08mm**). Pour la deuxième granulométrie, **0.2 mm**, nous remarquons que le potentiel libre prend des valeurs de moins en moins nobles notamment pour la concentration **3%**. Citons l'exemple des spécimens contenant une teneur en liège de **3%** : le potentiel passe, après 8 jours d'immersion, d'une valeur de l'ordre de **-220 mV/ECS** pour la granulométrie **0.08 mm** à une valeur de **-580 mV/ECS** pour la granulométrie **0.2 mm**.

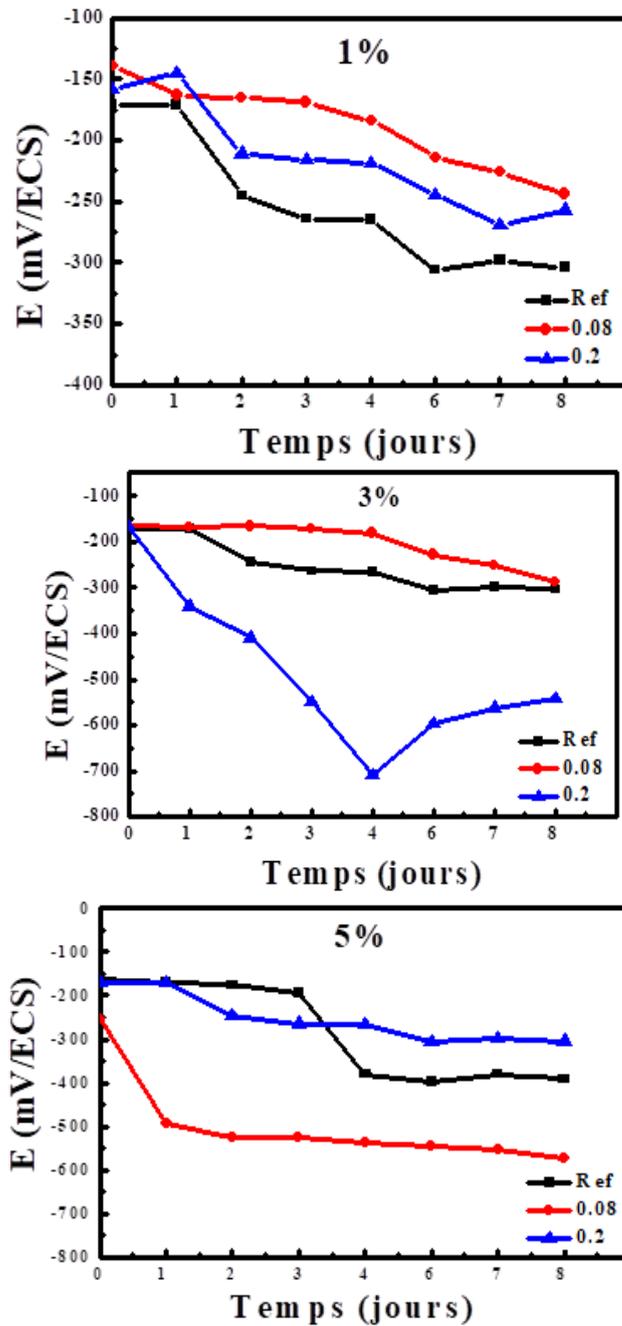


Figure III.32. Effet de la granulométrie du liège sur l'évolution du potentiel de corrosion (différentes concentrations: 1%, 3% et 5%)

A partir des résultats obtenus par la mesure du potentiel libre de l'acier nous avons à mentionner, comme première constatation, qu'il existe un lien direct entre la concentration en liège ajouté et sa granulométrie. Plus la poudre de liège est fine plus sa présence dans le milieu cimentaire est bénéfique mais ceci est bien limité par la concentration utilisée.

III.3.2.2. Courbes de polarisation

III.3.2.2.1. Effet de la concentration

Les courbes de polarisation traduisant l'effet de l'ajout du liège à différentes concentrations (1%, 3% et 5%) sur le comportement à la corrosion de l'acier dans le mortier sont représentées par la figure III.33.

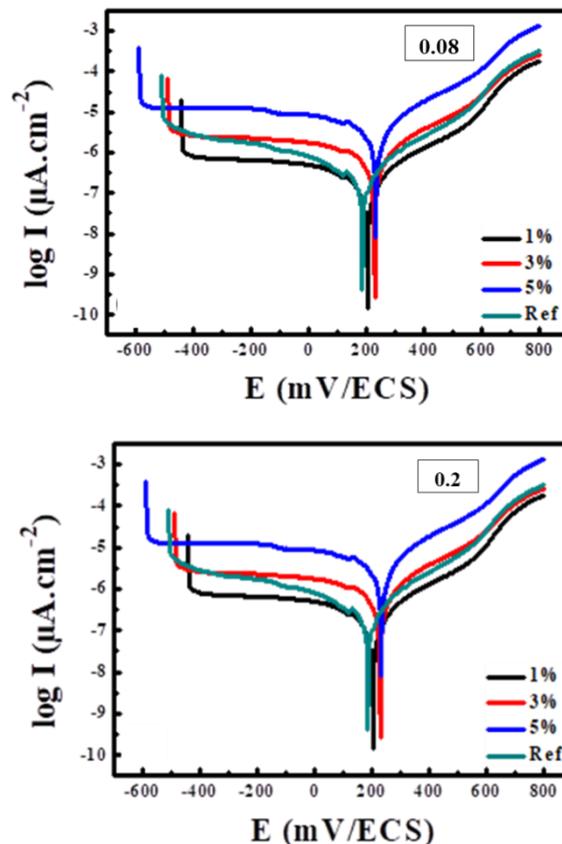


Figure III.33. Effet de la teneur en liège sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier (granulométrie : (a) 0.08 et (b) 0.2mm)

Les voltammogrammes obtenus après polarisation potentiodynamique de l'acier indique clairement qu'en présence du liège le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier est remarquablement influencé. De ce fait, nous remarquons que, pour les deux granulométries utilisées (0.08mm et 0.2 mm), l'ajout du liège au milieu cimentaire pour une teneur supérieure ou égale à 3% affecte les propriétés anticorrosion de ce milieu poreux. Par rapport à l'échantillon de référence (0% liège,) les échantillons en acier dans les spécimens contenant 3% et 5% de liège présentent une densité de courant plus élevée ainsi que des valeurs de potentiel E_{corr} notamment pour la granulométrie 0.2mm. En revanche, nous pouvons remarquer que, pour les deux

granulométries, une concentration en liège de 1% n'affecte pratiquement pas le comportement électrochimique de l'acier.

III.3.2.2.2. Effet de la granulométrie

L'effet de la finesse du liège sur les propriétés anticorrosion du mortier contaminé par les chlorures est illustré par les voltamogrammes de la figure III.34.

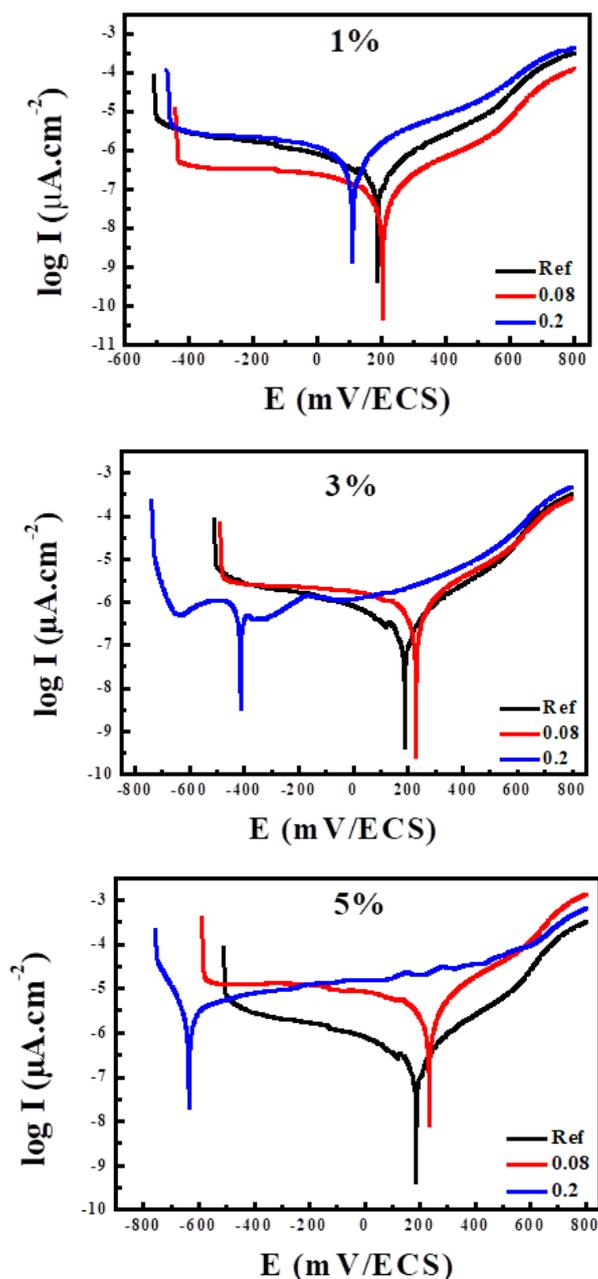


Figure III.34. Effet de la granulométrie du liège sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier (concentration : 1%, 3% et 5%)

D'après la forme des courbes obtenues nous remarquons que la polarisation potentiodynamique a confirmé en quelque sorte les résultats obtenus par la mesure du potentiel à

circuit ouvert en ce qui concerne l'influence de la granulométrie du liège sur la tenue à la corrosion de l'acier dans le mortier. En conséquence, les courbes indiquent un effet bénéfique de la présence de la poudre de liège mais uniquement dans le cas d'une faible granulométrie sous condition qu'elle soit ajoutée à des faibles concentrations (**1%**). L'acier dans le mortier modifié par une poudre de liège d'une granulométrie égale à **0.08 mm** et dont la concentration est de **1%** semble le mieux protégé contre la corrosion, il présente la densité du courant de corrosion la plus faible et le potentiel de corrosion le plus nobles.

III.3.2.3. Spectres d'impédances complexes

III.3.2.3.1. Effet de la concentration

Les spectres d'impédance traduisant l'effet de la concentration en liège sur le comportement à la corrosion de l'acier dans le mortier sont représentés sur la figure III.35.

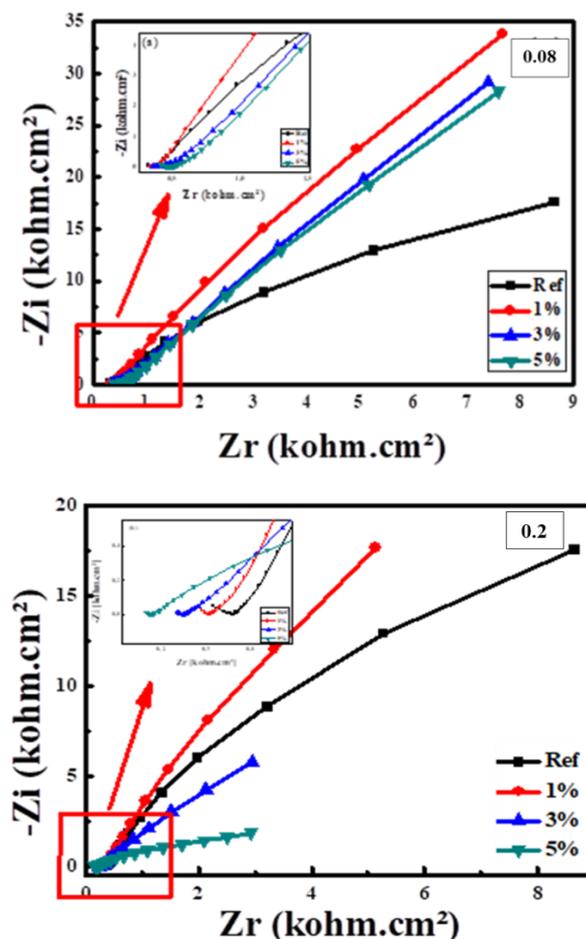


Figure III.35. Spectres EIS traduisant l'effet de la concentration en liège sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier (a) 0.08 et (b) 0.2mm.

Comme nous pouvons constater que les diagrammes de Nyquist obtenus pour deux granulométries différentes indiquent que la concentration en liège assurant la protection souhaitée de l'acier contre la corrosion dans le mortier est égale à 1%, c'est-à-dire la plus faible des concentrations utilisées.

III.3.2.3.2. Effet de la granulométrie

Les résultats de la mesure des impédances complexes traduisant l'influence de la taille des grains de poudre de liège sont représentés sur la figure III.36.

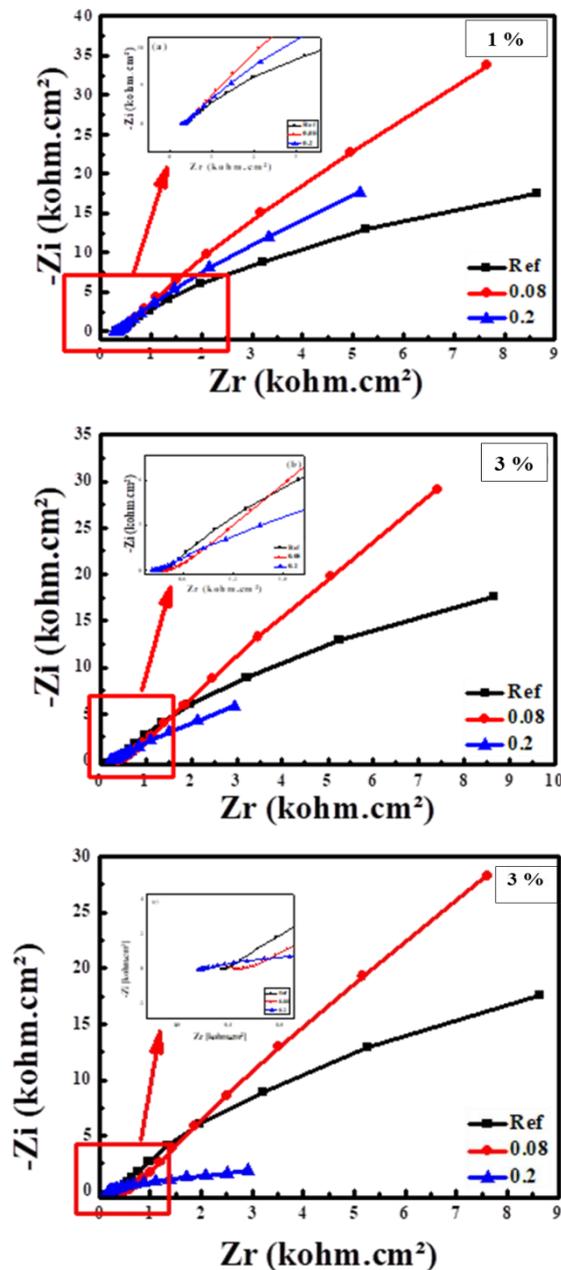


Figure III.36. Spectres EIS traduisant l'effet de la granulométrie du liège sur le comportement électrochimique de l'acier dans le mortier (concentration : 1%, 3% et 5%)

D'après la figure, nous remarquons que l'acier dans le mortier, contenant du liège de **0.08 mm** pour une concentration de **1 %**, présente la meilleure résistance à la corrosion, il se voit même mieux protégé que l'acier dans le spécimen de référence (0% liège). Cependant, le liège de **0.2mm** affecte clairement les propriétés anticorrosion du mortier surtout pour les concentrations **3 %** et **5%**. Comme dans le cas de l'effet de la granulométrie, les spectres obtenus présente pratiquement les mêmes allures, ils se composent de boucles capacitives traduisant l'activité électrochimique à l'interface métal-solution interstitiel du mortier, avec présence de la droite de Warburg traduisant la contribution du phénomène de transport par diffusion des espèces électro-actives dans les mécanismes réactionnels, ceci apparait logique vue la nature du milieu cimentaire interne (milieu poreux)

A la lumière des résultats obtenus par la mesure du potentiel à circuit ouvert, la polarisation potentiodynamique et la mesure des impédances complexe nous avons à mentionner la parfaite corrélation entre les résultats obtenus par ces trois techniques. L'ensemble de ces techniques confirme l'effet significatif de la présence du liège en poudre dans le mortier sur les caractéristiques anticorrosion de ce dernier. En effet, et d'après les différentes mesures effectuées, on confirme l'effet assez bénéfique de l'utilisation d'une poudre fine et des petites concentrations sur la tenue à la corrosion des armatures en acier dans un milieu cimentaire contaminé par les chlorures. Cette corrélation entre les différents résultats obtenus donne la crédibilité indispensable pour notre travail de recherche.

III.3.2.4. Essai mécanique de compression

La modification de la composition d'un béton ou un mortier (ajout d'un tel ou tel adjuvant) ne doit en aucun cas affecter les propriétés de mise en service de ces matériaux, à savoir la résistance mécanique, le temps de prise, l'affaissement, etc. Cependant, la résistance à la compression demeure l'une des caractéristiques les plus importantes dans le domaine de bâtiment.

De ce fait, nous avons procédé à la réalisation d'essais de compression pour voir l'effet de liège sur cette caractéristique. Ceci nous permettra, dans une large mesure, de définir les concentrations limites en liège ainsi que la granulométrie la plus adéquate. Les résultats obtenus sont représentés par les histogrammes de la figure III.37.

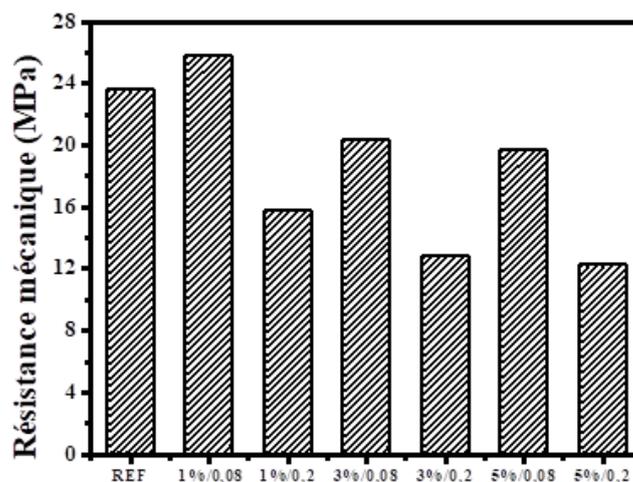


Figure III.37. Effet de la teneur et de la granulométrie du liège sur la résistance à la compression du mortier

D'après ces histogrammes, nous constatons que l'ajout du liège d'une granulométrie égale à $0,08 \text{ mm}$ n'affecte pratiquement pas la résistance à la compression, au contraire, il peut même l'améliorer comme dans le cas d'une concentration égale à 1% . En revanche l'utilisation d'un liège plus grossier affecte sensiblement la résistance du mortier surtout pour des concentrations élevées (3% et 5%).



Figure III.38. Photographies des spécimens avant et après écrasement dans la presse.

III.3.2.5. Caractérisation de surface

Après avoir effectué les différents tests électrochimiques, l'étude de l'effet du liège sur les propriétés anticorrosion du mortier a été enchaînée par une caractérisation de l'état de surface de l'acier d'armature dans le mortier. Les observations macrographiques ont été effectuées sur deux types de spécimen :

➤ spécimens immergés dans le milieu chloruré et n'ayant pas subi de test électrochimique : ceci traduit le comportement libre de l'acier au sein du milieu cimentaire sous l'effet des mécanismes de transport naturel de la matière,

➤ spécimens immergés dans le milieu chloruré ayant subi un test de corrosion accélérée par application d'une différence de potentiel, ceci reflète l'effet de l'accélération des mécanismes de transport des espèces électro-actives au sein du milieu cimentaire et réduire ainsi le temps d'essai.

L'ensemble des spécimens a été cassé pour faire l'objet d'une observation permettant de caractériser l'état de l'acier dans chacun des spécimens. Les macrographies obtenues sont présentées par les figures III.39, III.40, III.41 et III.42.

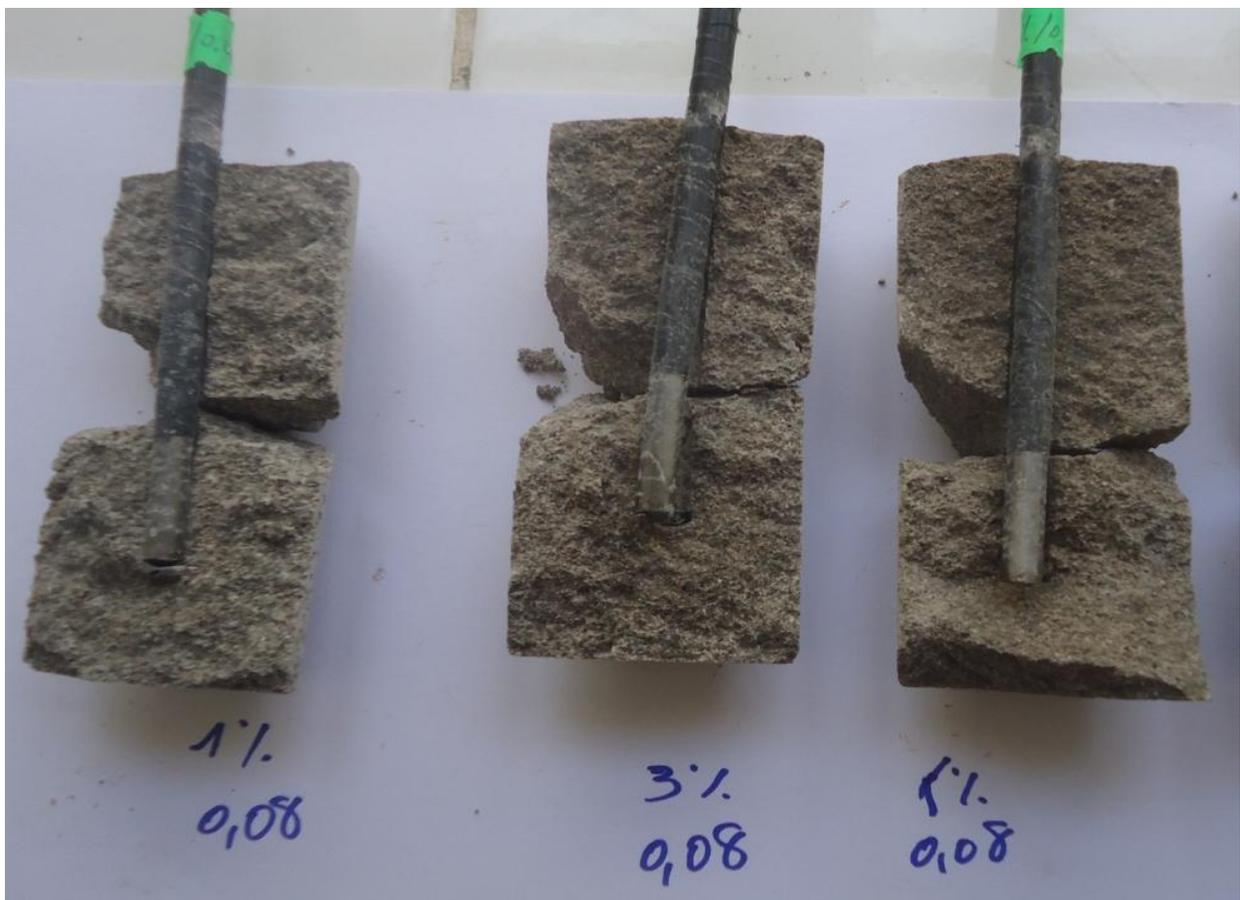


Figure III.39. Macrographies traduisant l'état de l'acier après immersion de 8 jours dans la solution 3%NaCl : Granulométrie = 0.08 mm



Figure III.40. Macrographies traduisant l'état de l'acier après immersion de 8 jours dans la solution 3%NaCl : Granulométrie = 0.2 mm

D'après les macrographies de la figure III.40, l'état de surface de l'acier dans les différents spécimens immergés, pendant 8 jours, dans la solution chlorurée (3% NaCl) sans accélération de mécanisme de corrosion confirment ce qui été obtenu comme résultats par voie électrochimique concernant l'effet de la concentration et la granulométrie de liège sur le comportement de l'acier. Ainsi, nous remarquons que l'acier enrobé de mortier contenant le liège d'une granulométrie égale à **0.08mm** et pour différentes concentrations présente un état de surface pratiquement intact. En revanche, la surface de l'acier dans les spécimens en mortier contenant du liège de **0.2 mm** et relativement attaquée notamment pour des concentrations élevées en liège (3 et 5%).

Quant à l'état de surface des échantillons en acier dans les spécimens dont le mécanisme de corrosion a été accélérée par application d'une d.d.p, les micrographies des figures III.41 et III.42 confirment, encore une fois, l'effet protecteur de l'ajout de liège en poudre fine (**0.08mm**) mais à des concentrations relativement faibles. La micrographie de la figure indique un état très dégradé de la surface de l'acier dans le mortier exempt de liège avec sortie de la rouille à travers la masse cimentaire. La surface de l'acier dans le mortier modifié avec le liège est beaucoup moins attaquée notamment dans le cas de la concentration égale à 3%.

D'autre part, les tests de corrosion accélérée ont montré que l'utilisation d'une poudre d'une granulométrie élevée n'assure pas la protection souhaitée contre la corrosion de l'acier dans le mortier contaminé par les chlorures, la micrographie de la figure III.42 indique la surface de l'acier dans le mortier modifié par une poudre de liège de **0.2mm** est violemment attaquée, cette attaque est de plus en plus prononcée avec l'augmentation de la concentration.



Figure III.41. Macrographies traduisant l'état de l'acier après essai de corrosion accélérée:

Granulométrie = 0.08 mm



Figure III.42. Macrographies traduisant l'état de l'acier après essai de corrosion accélérée :

Granulométrie = 0.2 mm

III.3.2.6. Discussion : effet des fines de liège

D'après les résultats obtenus par les différentes techniques électrochimiques (mesure du potentiel de circuit ouvert, polarisation potentiodynamique, spectroscopie EIS et corrosion accélérée) ainsi que la caractérisation de surface nous avons vu que l'ajout de la poudre de liège a un effet remarquable sur les propriétés anticorrosion du mortier durci, avec une corrélation remarquables entre ces techniques. Cependant, cet effet dépend à la fois de la granulométrie (finesse) et du taux du liège ajouté. En effet, et d'après les résultats, la substitution de **1%** de la masse du sable par une fine poudre de liège (granulométrie = **0.08 mm**) améliore d'une manière significative les propriétés anticorrosion du mortier durci ce qui offre aux armatures une parfaite stabilité électrochimique. Cette stabilité, traduite par une diminution du courant de corrosion (I_{corr}) et un déplacement cathodique du potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'acier ainsi qu'un état de surface intact des échantillons. En revanche, l'ajout d'une poudre de liège plus grossière (granulométrie = **0.2 mm**) n'offre aucune protection contre la corrosion des armatures en acier surtout à fortes concentrations (**5%** de la masse du sable). L'analyse électrochimique, dans ce cas, indique une activité électrochimique remarquable de l'acier. Les observations de surface montrent également une dégradation accentuée des échantillons.

La protection apportée par les fines de liège est une protection physique car la présence de ce composé provoque une modification de la structure interne du mortier (forme, taille et nombre de pores). En effet la présence d'une teneur suffisante en grains fins de liège réduit la taille des pores et peut même provoquer l'obturation totale des pores de petite taille ce qui affecte significativement les mécanismes de transport au sein du milieu cimentaire.

Les fines particules occupant les pores jouent ainsi le rôle de barrière physique contre la diffusion d'agents agressifs, tels que les ions chlorures, vers la surface du métal ce qui permet de maintenir les conditions thermodynamiques nécessaires à la stabilité de la couche de passivation du métal offerte par la haute alcalinité de la solution interstitielle du milieu cimentaire frais. Néanmoins, il convient de noter que le liège utilisé dans cet ouvrage a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée, il est donc pur et exempt de toute contamination, ce qui le qualifie d'élément chimiquement inerte et n'influence en aucune façon sur la chimie de la solution interstitielle. D'autre part, l'occupation des pores par les particules de liège favorise le piégeage des ions agressifs par phénomène d'absorption qui diminue leur concentration dans la solution interstitielle.

Concernant l'évolution des propriétés mécaniques, les essais de compression montrent que la présence des fines de liège a une influence significative sur la résistance à la compression du mortier durci. Cette influence dépend de la finesse du liège ainsi que de sa teneur dans le

mortier. Nous avons vu que l'utilisation d'une poudre suffisamment fine (*granulométrie* = **0.08 mm**) provoque une légère augmentation de la résistance du mortier. Cela peut s'expliquer par le fait que la présence du liège fin s'est substituée à l'air qui occupe les pores du milieu cimentaire ce qui a provoqué l'amélioration de la résistance à la compression. Ces résultats sont en accord avec ceux d'Ana Mafalda et al. [178], qui affirment qu'il est possible d'utiliser les déchets abondants de l'industrie du liège, la poudre de liège, dans le cadre du matériau fin du béton auto-plaçant, en obtenant un bon niveau de résistance et une durabilité appropriée pour les applications courantes. Cependant, l'utilisation d'une poudre de liège grossière à des taux relativement élevés provoque une chute remarquable de la résistance à la compression, en particulier pour des teneurs en liège de l'ordre de 5%, ceci est principalement dû à la différence entre la résistance du sable et celle du liège. La substitution d'une quantité importante de sable par du liège entraîne une diminution de la résistance du mortier. Ces résultats sont en accord avec les résultats présentés par Branco et al. [179] concernant l'effet du liège sur les propriétés mécaniques du béton, ils affirment que l'utilisation du liège expansé entraîne des réductions supplémentaires en termes de résistance. González et al. [180] stipulent quant à eux que la baisse de la résistance mécanique du mortier en présence du liège peut être attribuée à la grande quantité d'eau absorbée par le liège. Il est donc impératif que le liège utilisé en milieu cimentaire soit fin et ajouté en petite quantité afin de ne pas altérer les propriétés de résistance de ce dernier.

Conclusion Générale

Conclusion générale

A l'issue de ce travail de recherche doctorale, qui avait comme objectif d'étudier le mécanisme de dégradation par corrosion des armatures en acier suite à la pénétration des chlorures et de tester par la suite l'efficacité de deux méthodes de protection, utilisation de l'oxyde de zinc comme inhibiteur et l'ajout des fines de liège comme adjuvant, nous avons à conclure ce qui suit :

✚ Les ions chlorures sont le premier responsable sur le déclenchement de la corrosion des armatures en acier que ce soit dans les solutions simulées ou dans le mortier. Les ions Cl^- , par leur effet destructif, provoquent la dépassivation de l'acier et induisent une corrosion zonale sous forme de piqûres qui se développent en profondeur,

✚ Le mécanisme de corrosion des armatures ne peut être déclenché qu'à partir d'une concentration critique en ions chlorures exprimée, généralement, par le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. Cette teneur critique dépend de plusieurs paramètres tel que le pH, l'état de surface initial de l'acier ainsi que la composition chimique et les traitements antérieurs qui a subi.

✚ Le pH de la solution est un paramètre d'une importance capitale dans l'étude du mécanisme de corrosion dans les milieux agressifs. Dans notre étude, nous avons trouvé qu'une augmentation de pH de 12.7 à 13.8 peut augmenter sensibiliser la teneur critique des chlorures exprimée par le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ ce qui maintient les conditions de passivité des armatures .

✚ L'analyse du comportement à la corrosion de l'acier dans le mortier confirme l'effet destructeur des ions chlorures, les résultats obtenus sont en parfaite corrélation avec ceux obtenus dans les solutions aqueuses. Ceci montre que ces solutions peuvent être utilisées avec succès pour la simulation du milieu interne des matériaux cimentaires.

✚ Le ZnO présente une efficacité inhibitrice intéressante vis-à-vis de la corrosion par piqûres des aciers d'armature, que ce soit dans les solutions simulées ou dans le mortier. Cependant, cette efficacité est bien conditionnée par sa concentration. Celle-ci, étant liée à celle des chlorures, est exprimée par le rapport $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cl}^-]$. Le rendement d'inhibition maximal obtenu est de l'ordre de 95.84% pour un rapport $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cl}^-]$ égal à 0.025, soit une concentration en oxyde de zinc de l'ordre de 0.0125M.

✚ D'un point de vue mécanisme d'inhibition, l'oxyde de zinc inhibe la corrosion de l'acier de deux manières différentes : il contribue, du fait de son caractère oxydant, au développement et au renforcement de la couche de passivation formée à la surface du métal, d'une part, et d'autre part, les ions Zn^{2+} permettent la formation d'un précipité (Fe

$(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ au niveau des sites cathodiques et anodiques de la surface de l'acier ce qui permet de bloquer les deux réactions partielles et entraver la dissolution du métal.

✚ Les essais mécaniques réalisés sur les spécimens en mortier, auxquels nous avons ajouté l'oxyde de zinc, ont montré que l'ajout de cet inhibiteur pas d'effet néfaste notable sur la résistance mécanique du mortier même à concentration élevée.

✚ Concernant la deuxième méthode de protection, nous avons trouvé que la modification de la composition du mortier par les fines de liège a donné de bons résultats sur le plan anticorrosion. La présence de liège en poudre dans le mortier à permet d'améliorer sensiblement la tenue à la corrosion de l'acier en atténuant l'effet néfaste des chlorures d'origine externe. Cependant, cette amélioration est bien conditionnée par la granulométrie de liège ainsi que de sa concentration dans le milieu cimentaire. D'après nos résultats, la protection requise à été obtenue dans un mortier modifié par une poudre de liège d'une granulométrie égale à 0.08 mm et pour une concentration égale à 1%.

✚ L'effet protecteur des fines de liège, s'explique par le fait que ces dernières empêchent la diffusion des chlorures par colmatage des pores dans le micro-béton en jouant le rôle de barrière physique d'une part, et d'autre part, elles contribuent au piégeage des ions Cl^- en jouant le rôle d'un support d'adsorption. Ceci permet de réduire considérablement la concentration en chlorure d'origine externe au niveau de la surface de l'acier.

✚ Les essais mécaniques de compression réalisés sur les spécimens en mortier ont montré que l'ajout de la poudre de liège d'une granulométrie égale à 0.08 mm n'affecte pratiquement pas la résistance à la compression, au contraire, il peut même l'améliorer comme dans le cas d'une concentration égale à 1%. En revanche l'utilisation d'un liège plus grossier affecte sensiblement la résistance du mortier surtout pour des concentrations élevées (3% et 5%).

✚ L'effet positif de la poudre de liège d'une faible granulométrie sur la résistance mécanique du mortier s'explique par le fait que la présence de ses particules fines s'est substituée à l'air qui occupe les pores du milieu cimentaire ce qui a provoqué l'amélioration de la résistance à la compression.

Perspectives et Recommandations

RECOMMANDATIONS ET PERSPECTIVES

A l'issue de cette étude et d'après les résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons recommander ce qui suit :

Concernant les mesures préventives à prendre lors de la réalisation des ouvrages il faut :

- respecter l'épaisseur du béton d'enrobage lors de la réalisation des ouvrages notamment dans les milieux agressifs,
- respecter le rapport E/C lors de la préparation des bétons (en général E/C = 0.5). Un rapport E/C exagéré conduit à l'obtention d'un béton poreux et moins résistant,
- ne pas utiliser des granulats et du sable contaminés par les chlorures (sable de mer par exemple),
- utiliser de l'eau de gâchage propre et non salée.

Concernant l'utilisation des techniques de protection, l'application d'inhibiteur approprié est une technique simple et efficace vis-à-vis de la corrosion en milieu marin. Selon nos résultats, nous recommandons l'utilisation d'oxyde de zinc car il présente un pouvoir protecteur intéressant, de plus ils n'affectent pas la résistance mécanique du béton.

En ce qui concerne l'utilisation du liège, son action inhibitrice est très efficace, ainsi que son influence positive sur la résistance mécanique du béton. Comme il est un déchet, son coût de revient est relativement faible.

Cette étude nous a permis d'aboutir à des résultats assez satisfaisants et d'un intérêt économique important. Cependant, elle nécessite des études complémentaires comme travaux futurs pour mieux mettre en valeur les composés étudiés, en particulier :

- Etude de l'effet du liège chargé par des ions Zn^{2+} (déchet du liège utilisé comme adsorbant des métaux lourds) sur le comportement à la corrosion de l'acier dans le micro-béton,
- Etude de l'effet des ions Zn^{2+} désorbés dans la solution simulée du béton sur le comportement électrochimique de l'acier,
- Etude du mécanisme de corrosion dans un béton carbonaté (sans ou en présence des chlorures),

- Tester l'efficacité d'autres types de techniques de protection (protection cathodique par exemple).

Références
bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **Hakim BENSABRA**, *Etude et protection contre la corrosion des aciers d'armature dans le béton en atmosphère marine : Corrélation caractéristiques physicochimiques du béton - taux de chlorures à l'interface métal-béton*, thèse de doctorat, Université de Jijel, Faculté des sciences et de la technologie, Algérie, Décembre 2013.
- [2] **Haifa Nahali**, *Evaluation de l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 contre la corrosion des armatures du béton. Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion*, thèse de doctorat N°, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 2015.
- [3] **Dario Redaelli.**, *Comportement et modélisation des éléments de structure en Béton Fibré à Ultra hautes performances avec armatures passives*, thèse de doctorat n° 4298, l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Suisse, Janvier 2009.
- [4] **Mekkaoui Alaoui Meryem.**, *Etude du comportement de l'acier inoxydable UR45N et l'acier au carbone C38 dans différents milieux simulant le béton*, thèse de doctorat N° 2754, Université Mohammed V Faculté des Sciences, Maroc, Décembre 2014.
- [5] **J. P. OLLIVIER et A. VICHOT**, *La durabilité des bétons : Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- [6] **Amarni Lynda**, *Durabilité des éléments en béton armé en milieu agressif Corrosion des armatures*, Mémoire de Magister, Université TiziOuzou, Faculté du Génie de la construction, Algérie, Mai 2012.
- [7] **J. Baron, R. Sauterey**, *Le béton hydraulique*. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (1981).
- [8] **Youcef BELLAL**, *Synthèse et Caractérisation Physicochimique de Bases de Schiff: Application dans la Protection Contre la Corrosion des Armatures du Béton*, thèse de doctorat, Université Ferhat abbas Sétif 1, Faculté de Technologie, Algérie, Février 2019.
- [9] **AFNOR, Norme française EN 197-1**, *Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*, (2001) 1.
- [10] **J. Baron.**, *Le béton hydraulique (connaissance et pratique)*, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, France, 1995.
- [11] **F. Larrard**, *Construire en béton. L'essentiel sur les matériaux* Paris : Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, (2002) 197.

- [12] **H. F. W. TAYLOR**, *Cement chemistry*, 2nd Edition, Thomas Telford Publishing,(1997)
London
- [13] **Tarek CHIKER**,*Durabilité des variétés de bétons: Carbonatation- perméabilité- milieu agressif*, thèse de doctorat, Faculté des sciences de la technologie, Université Les frères Mentouri- Constantine, Algérie, Avril 2017.
- [14] **A. M. NEVILLE**,*Propriétés des bétons*, Edition Eyrolles (2000)
- [15] **J. Ollivier, A. Vichot**, *La durabilité des bétons – Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, pp. 870, 2008.
- [16] **Hela BENMANSOUR**, *Etude du comportement à la corrosion des armatures tendues dans le béton contaminé par des ions chlorure : Effet anticorrosif d'un inhibiteur à base de phosphates*, thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliqués de Lyon France, Avril 2019.
- [17] **Sara Chakri**, *Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique. Génie chimique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. France.*
- [18] **Orazem, M. E.; Tribollet, B.**, *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley& sons, Inc., Hoboken, New Jersey.: 2008.
- [19] **NaceurEtteyeb**,*Etude de l'inhibition de la corrosion des armatures du béton par des composés phosphatés*, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, 2007.
- [20] **G. ARQUIE et C. TOURENQ**,*Granulats*, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris (1990), pp. 718
- [21] **D. DIDER et al.**,*Précis du chantier : Matériel et matériaux, Mise en œuvre, Normalisation*, Edition NATHAN/VUEF (2001)
- [22] **AFNOR**, *Norme française NF EN 934-2, Adjuvants pour béton, mortier et coulis – Partie2: adjuvants pour béton - Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage*, (2002) 1.
- [23] **A. CORNET**,*Métallurgie mécanique : Du microscopie au macroscopie*, Ellipses édition (2010)
- [24] **J. BARON et R. SAUTEREY**, *Le béton hydraulique : Connaissance et pratique*, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (1982), pp. 560.
- [25] **I. LAKHTINE**.*Métallographie et traitement thermique des métaux*, Edition MIR, Moscou (1982), pp. 138.

- [26] **C. LARIVE**, *Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques*, Etude et recherches des LPC, Série « ouvrage d'art » n° 28
- [27] **Corticeira Amorim**. (2006). *Cap sur le développement durable*. Rapport de développement durable, www.corticeiraamorim.com.
- [28] **Perrin B., Baroghel Bouny V., Chemloul L.**, *Méthodes de détermination de la diffusivité hydrique de pâtes de ciments durcies*, *Materials and Structures*. Matériaux et Constructions 1998; 31: 235-241.
- [29] **European Standards, EN ISO 15148**. *Hygrothermal performance of building materials and products, determination of water absorption coefficient by partial immersion*. CEN ; 2002.
- [30] **H. BOUSSETOUA**, *Étude des transferts de chaleur et de masse dans les matériaux de construction : Caractérisation d'un agro-matériau à base du béton et de liège*, thèse de doctorat, université de Jijel, Algérie, Juin 2018.
- [31] **TEDJDITI Ahmed Kamel**, *Le béton de liège : Optimisation de la formulation et des performances thermiques*, thèse de doctorat, Université Aboubakr Belkaid, Tlemcen, Algérie, Juillet 2021.
- [32] **Guillemonat A.** *Progrès récent dans l'étude de la constitution chimique du liège*. Annales de la Faculté des sciences de Marseille 1960; 30: 43-54.
- [33] **Pereira, H.** (1988). *Chemical composition and variability of cork from Quercus suber L.* Wood Science and Technology, 22: 211-218.
- [34] **Silva, S. P., Sabino, M. A., Fernandes, E. M., Correlo, V. M., Boesel, L. F., Reis, R. L.** (2005). *Cork: Properties, capabilities and applications*. International Materials Reviews, 50: 345-365.
- [35] **Gil, A. M., Lopes, M. H., Pascoal Neto, C., Callaghan, P. T.** (2000). *An NMR microscopy study of water absorption in cork*. Journal of Materials Science, 35: 1891-1900.
- [36] **Bernards, M. A.** (2002). *Demystifying suberin*. Canadian Journal of Botany, 80: 227-240.
- [37] **Vane, C. H., Drage, T. C., Snape, C. E.** (2006). *Bark decay by the white-rot fungus Lentinula edodes: Polysaccharide loss, lignin resistance and the unmasking of suberin*. International Biodeterioration & Biodegradation, 57: 14-23.
- [38] **Kurth, E. F.** (1947). *The chemical composition of barks*. Chemical Reviews, 40: 33-49.

- [39] **Dean, B. B., Kolattukudy, P. E., Davis, R. W.** (1977). *Chemical composition and ultrastructure of suberin from hollow heart tissue of potato tubers (Solanum tuberosum)*. *Plant Physiology*, 59: 1008-1010.
- [40] **Kolattukudy, P. E.** (1980). *Biopolyester membranes of plants: Cutin and suberin*. *Science*, 208: 990-1000.
- [41] **Asensio, A., Seoane, E.** (1987b). *Polysaccharides from the cork of quercus suber, I. Hemicellulose and cellulose*. *Journal of Natural Products*, 50: 811-814.
- [42] **Asensio, A.** (1987a). *Structural studies of a hemicellulose b fraction from the cork of Quercus suber*. *Carbohydrate Research*, 165: 134-138.
- [43] **Asensio, A.** (1988). *Polysaccharides from the cork of quercus suber, II. Hemicellulose*. *Journal of Natural Products*, 51: 488-491.
- [44] **Rocha, S. M., Coimbra, M. A., Delgadillo, I.** (2004). *Occurrence of furfuraldehydes during the processing of Quercus suber L. Cork. Simultaneous determination of furfural, 5-hydroxymethylfurfural and 5-methylfurfural and their relation with cork polysaccharides*. *Carbohydrate Polymers*, 56: 287-293.
- [45] **Lopes, M. H., Sarychev, A., Pascoal Neto, C., Gil, A. M.** (2000c). *Spectral editing of ¹³C CP/MAS NMR spectra of complex systems: Application to the structural characterisation of cork cell walls*. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 16: 109-121.
- [46] **Gibson, L. J., Easterling, K. E., Ashby, M. F.** (1981). *The structure and mechanics of cork*. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377: 99-117.
- [47] **Pereira, H.** (2007e). *Density and moisture relations*. Dans : *Cork. 1ère Ed.*, Elsevier Science B.V., Amsterdam. 187-205.
- [48] **Cordeiro, N., Belgacem, N. M., Gandini, A., Neto, C. P.** (1998b). *Cork suberin as a new source of chemicals. 2. Crystallinity, thermal and rheological properties*. *Bioresource Technology*, 63: 153-158.
- [49] **A.A. Aksut, W.J. Lorenz, F. Mansfeld,** *The determination of corrosion rates by electrochemical d.c. and a.c. methods-II. Systems with discontinuous steady state polarization behavior*, *Corrosion Science*, 22 (1982) 611-619.
- [50] **J.B Jorcin,** *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [51] **Gomes, C.M.C.P.S., Fernandes, A.C., de Almeida, B.D.J.V.S.** (1993). *The surface tension of cork from contact angle measurements*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 156 : 195-201.

- [52] Cordeiro, N., Aurenty, P., Belgacem, M. N., Gandini, A., Neto, C. P. (1997). *Surface properties of suberin*. Journal of Colloid and Interface Science, 187: 498-508.
- [53] Wu, S. (1971). *Calculation of interfacial tension in polymer systems*. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 34: 19-30.
- [54] Gomes, C.M.C.P.S., Fernandes, A.C., de Almeida, B.D.J.V.S. (1993). *The surface tension of cork from contact angle measurements*. Journal of Colloid and Interface Science, 156 : 195-201.
- [55] Godinho, M. H., Martins, A. F., Belgacem, M. N., Gil, L., Cordeiro, N. (2001). *Properties and processing of cork powder filled cellulose derivatives composites*. Macromolecular Symposium, 169: 223-228.
- [56] Moreira A., Antonio J., Tadeu A. *Lightweight screed containing cork granules: Mechanical and hygrothermal characterization*. Cement & Concrete Composites 2014; 49: 1-8.
- [57] Aziz M.A., Murphy C.K. , Ramaswamy S.D. *Lightweight concrete using cork granules*, International Journal of Lightweight Concrete 1979;1: 29-33.
- [58] Hernandez-Olivares F., Bollati M. R., del Rio M., Parga-Landa B. *Development of cork-gypsum composites for building applications*. Construction and Building Materials; 13(4): 179–186.
- [59] Laoud B. *Mechanical and physical characterization of lightweight concrete based on limestone sand and cork granules*. International Journal of Innovation and Applied Studies 2013; 3(3): 739–748.
- [60] Bachar M., Azzouz L., Rabehi M., & Mezghiche B. *Characterization of a stabilized earth concrete and the effect of incorporation of aggregates of cork on its thermo-mechanical properties: Experimental study and modelling*. Construction and Building Materials 2015; 74: 259–267.
- [61] Cherki A. A., Remy B., Khabbazi A., Jannot Y., Baillis D. *Experimental thermal properties characterization of insulating cork gypsum composite*. Construction and Building Materials 2014; 54: 202–209.
- [62] C.M. Rangel, I.T. Fonseca and R.A. Leitão, *Some aspects of the electrochemical behaviour of mild steel in carbonate/bicarbonate solutions*, Electrochimica Acta ,vol 31 No 12, (1986) ,PP. 1659-1662.
- [63] H. BÖHNI, *Corrosion in reinforced concrete structures*, CRC Press., Published by Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC (2005)

- [64] **P. PEDEFERRI**, *Cathodic protection and cathodic prevention*, Construction and Building Materials, Volume 10 (1996) pp. 391-402
- [65] **A. SHAMSAD**, *Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - a review*, Cement and Concrete Composites, Volume 25 (2003) pp. 459-471
- [66] **R. DUVAL**, *La durabilité des armatures et du béton d'enrobage*, Presses des Ponts et Chaussées, Paris (1992) pp. 173-226
- [67] **M. POURBAIX**, *Notions fondamentales, Aspects électrochimiques de la corrosion*, Leçons en Corrosion Electrochimique, CEFRACOR Edition (1975)
- [68] **K. TUUTTI**, *Corrosion of steel in concrete*, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm (1982)
- [69] **R. FRANÇOIS et al.**, *Durabilité du béton armé*, Rapport de synthèse, L.M.D.C, I.N.S.A U.P.S, Toulouse, France (1994)
- [70] **P. BAMFORTH**, *Probabilistic performance based durability design of concrete structures.* », *Management of Concrete Structures for long term serviceability*, Edition. Byars & McNulty. Telford, London, pp. 33-44.
- [71] **P. LONGUET et al.**, *La phase liquide du ciment hydraté*, *Rev. Matér. Constr.*, 676 (1973) pp. 35-41
- [72] **A.A. ALMUSALLAM**, *Effect of degree of corrosion on the properties of reinforcing steel bars*, Construction and Building Materials, Volume.15 (2001) pp. 361-368
- [73] **T. ISHIDA and al.**, *Modeling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory*, Translation from proceedings of JSCE, Volume 47 (2000)
- [74] **L. PAGE C and O. VENNESLAND**, *Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes*, *Matér. Constr.*, 16 (1983) pp. 19-25
- [75] **S. DIAMONT**, *Effects of microsilica (silica fume) on pore solution chemistry of cement pastes*, *J. Amer. Ceram. Soc.* 3 (1980) pp. 176-186
- [76] **T. CHAUSSADENT**, *Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé*, Etudes et recherches des LPC, Série Ouvrage d'Art, n°29 (1991) pp. 80
- [77] **J. COWIE and F. P. GLASSER**, *The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide*, *Advances in Cement Research* 4(15), (1991-1992) pp. 119-134.
- [78] **Ouarda DEHBI**, *Synthèse d'une β -dicétone et de pyrazolones différemment substitués et de leurs complexes en vue d'application dans la protection contre la corrosion des aciers destinés à la construction*, thèse de doctorat, université ferhatabbassétif 1, juin 2019.

- [79] **V. G. PARDAKIS and al.**, *Effect of composition, environmental factors and ciment lime mortar coating on concrete carbonation*, *Materials and Structures* 25 (1992) pp. 293-304
- [80] **J.J. CARPIO PEREZ**, *Etude de la dépassivation et de la repassivation des armatures métalliques dans les bétons*, Série ouvrages d'art OA9, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris (1991) pp. 168
- [81] **C. MALAMI and al.**, *Carbonation and porosity of mortar specimens with pozzolanic and hydraulic cement admixtures*, *Cement and Concrete Research* 24 (1994) pp. 1444-1454
- [82] **A. NEVILLE**, *Consideration of durability of concrete structures: Past, present and future*, *Materials and structures* (34) pp. 114-118
- [83] **O. E. GJORV and O. VENNESLAND**, *Diffusion from chloride ions from sea water into concrete*, *Cement and Concrete Research* (1979) pp. 229-238
- [84] **D.A. HAUSMANN**, *Steel corrosion in concrete*, *Materials Protection*, Vol.4 (1967) pp. 19-22
- [85] **J.P. Broomfield**, *Assessing Corrosion Damage on Reinforced Concrete Structures Corrosion and Protection of Steel in Concrete*, Edited by Narayan Swamy, Sheffield Academic Press (1994)
- [86] **A. RAHARINAIVO and J.M. GENIN**, *Sur la corrosion des armatures du béton en présence de chlorures*, *Bulletin de liaison Laboratoires des Ponts et Chaussées*, Vol. 144 (1986) pp. 59-64
- [87] **A. RAHARINAVO et al.**, *Influence de la dégradation du béton sur l'enrouillèment des armatures*, *Bulletin de liaison Laboratoires des Ponts et Chaussées* Vol. 145 (1986) pp. 31-36
- [88] **U. NURNBERGER**, *BetonwerkFertigteil-Technik* 50 (1984), p. 601
- [89] **A. NEVILLE**, *Chloride attack of reinforced concrete: an overview*, *Materials and Structures* (1995) pp. 63-708
- [90] **J. VAN MUYLDER and al.**, *Electrochemical behavior of iron in localized corrosion cells in the presence of chloride*, 7th Int. Cong. on Metall. Corr., Rio de Janeiro (1978) pp. 705
- [91] **K. BYFORS**, *Chloride-initiated reinforcement corrosion (chloride binding)*, CBI report, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm (1990)
- [92] **J. Baron et J. P. Ollivier**, *Durabilité des bétons*, Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées (1992)
- [93] **C. JAEGERMANN**, *Effect of water–cement ratio and curing on chloride penetration into concrete exposed to Mediterranean sea climate*, *ACI Mater J*, 87(4) (1990) pp. 333
- [94] **H. DWS, R.K. Lewis**, *Carbonation of concrete and its prediction*. *Cement Concr Res* 17

- [95] **J.D. MOZER et al.**, *Corrosion of reinforcing bars in concrete*, J. Am. Concr. Inst. (1965) pp. 909- 31
- [96] **R. BROWNE**, *Durability of reinforced concrete structures*, Proceedings, Pacific Concrete Conference, New Zealand (1988) pp. 847–86.
- [97] **M. MASLEHUDIN and al.**, *Effect of steel manufacturing process and atmospheric corrosion on the corrosion –resistance of steel bars in concrete*, Cement and Concrete Composites 24 (2002) pp. 151-158
- [98] **P. NOVAK and al.**, *Influence of pre-rusting on steel corrosion in concrete*, Cement and Concrete Research 31 (2001) pp. 589-593
- [99] **J. AVILA-MENDOZA and al.**, *Effect of superficial oxides on corrosion of steel reinforcement embedded in concrete*, Corrosion 50 (1994) pp. 879-885
- [100] **J.A. GONZÁLEZ**, *The behavior of pre-rusted steel in concrete*, Cement and concrete research 26 (1996) pp. 501-511
- [101] **C.L. PAGE**, *Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marines structures*, Nature 258 (1975) pp. 514-515
- [102] **G.K. GLASS and al.**, *Backscattered electron imaging of the steel concrete interface*, Corrosion Science 43 (2001) pp 605-610
- [103] **C. LOTO**, *Effect of inhibitors and admixed chloride on electrochemical corrosion behaviour of mild steel reinforcement in concrete in seawater*, Corrosion NACE 48 (1992) pp. 759-763
- [104] **A.A. Gürten and al.** *Effect of polyvinylpyrrolidone on the corrosion resistance of steel*, Cement & Concrete Composites 27 (2005), pp. 802–8084
- [105] **NACE Glossary of Corrosion Terms**. *Materials Protection*, 4 (1) 1965, pp. 79-80.
- [106] **H. Ju, Z.P. Kai, Y. Li**, *Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation*, Corrosion Science, 50 (3) (2008) 865-871.
- [107] **E. Heitz**, *Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez.V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [108] **P. R. Roberge**, *Handbook of corrosion engineering*, New York: McGraw Hill Handbook, 1999.
- [109] **P. R. Roberge**, *Handbook of corrosion engineering*. New York, 2012.
- [110] **A. S. Yaro, A. A. Khadom, R. K. Wael**, *Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid*, Alexandria Engineering Journal, 52 (1) 2013 129-135.

- [111] **G. Béranger, H. Mazille**, *Corrosion et Anticorrosion : pratique industrielle*, Hermès Lavoisier, Paris, (2002) 245.
- [112] **I. Rozenfeld**, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, 1981.
- [113] **Meriem ACILA**, *Etude de l'efficacité de quelques nouveaux inhibiteurs de corrosion vis-à-vis d'un substrat aluminium*, thèse de doctorat, Université Mohamed Seddki Benyahia, Algérie, Décembre 2021.
- [114] **E. Schaschl**, *Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitors*, **C.C. Nathan, Houston**, Ed. **Nace**, *National Association of Corrosion Engineers*, USA, (1973) p 28.
- [115] **E. Bardal**, *Corrosion and protection*, London: Springer, 2004.
- [116] **M.J. Bahrami, S. M. A. Hosseini, P. Pilvar**, *Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium*, *Corrosion Science*, 52 (9) (2010) 2793-2803.
- [117] **U.R. Evans**, *the corrosion and oxidation of metals: scientific principals and practical applications*, Arnold, Londers (1960).
- [118] **B. D. OAKES**, *Historical review inhibitor mechanisms*, NACE corrosion n° 248 (1981)
- [119] **Y. Adda**, *Elément de métallurgie physique 6 : Corrosion, oxydation, application*. Edition INSTN (1991) pp. 1851
- [120] **B. ASSOULI**, *Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2002)
- [121] **J. Halambek, K. Berkovic, J. Vorkapic-Furac, Laurusnobilis L.** *oil as green corrosion inhibitor for aluminium and AA5754 aluminium alloy in 3% NaCl solution*, *Material Chemistry and Physics*, 137 (2013) 788–795.
- [122] **H. Mazille, G. Beranger**, *corrosion des métaux et alliages : Mécanismes et Phénomènes*, Hermès Lavoisier, Paris, (2003) 405.
- [123] **A. Bard, L. Faulkner**, *Electrochimie, Principes, Méthodes et Application*, Masson, Paris, 1983.
- [124] **P. Bommersbach**, *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques*, Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).

- [125] **B.A. Boukamp, den Otter M.W. et H.J.M. Bouwmeester**, *Transport processes in mixed conducting oxides: combining time domain experiments and frequency domain analysis*, Journal of Solid State Electrochemistry, 8 (2004) 592-598.
- [126] **M. Li, S. Xu, Y. Zhu, P. Yang, L. Wang, P.K. Chu**, *Heterostructured Ni(OH)₂-Co(OH)₂ composites on 3D ordered Ni-Co nanoparticles fabricated on microchannel plates for advanced miniature supercapacitor*, Journal of Alloys and Compounds, 589 (2014) 364-371.
- [127] **K. Rahmouni**, *Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électro-chimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - Université IBN Tofail (Maroc) (2005).
- [128] **O.E. Barcia E. D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N.Pébère, B.Tribollet**, *Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes*, Electrochimica Acta, 47 (2002) 2109-2116.
- [129] **C. Gabrielli, M. Keddam**, *Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics*, Electrochimica Acta, 41 (1996) 957-965.
- [130] **M. Jafarian, F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani, M.G. Mahjani**, *Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl⁻*, Electrochimica Acta, 53 (2008) 4528-4536.
- [131] **K. Y. ANN and al.**, *Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete*, Cement and Concrete Research 36 (2006) pp. 530-535
- [132] **S. NEAL and al.**, *Predicting long-term durability of steel reinforced concrete with calcium nitrite corrosion inhibitor*, Cement & Concrete Composites 26 (2004) pp. 191-198
- [133] **K. K. SIDERIS and A.E. SAVVA**, *Durability of mixtures containing calcium nitrite base corrosion inhibitor*, Cement and Concrete Composites, Vol. 27 (2005) pp. 277-287
- [134] **J.S. REOU and K.Y. ANN**, *The electrochemical assessment of corrosion inhibition effect of calcium nitrite in blended concretes*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 109(2008) pp. 526-533
- [135] **S. OMAR and al.**, *Effectiveness of corrosion inhibitors in contaminated concrete*, Cement & Concrete Composites 25 (2003) pp. 439-449
- [136] **A. Kand J. KUZIAK**, *Impedance study on calcium nitrite as a penetrating corrosion inhibitor for steel in concrete*, Electrochimica Acta, Vol. 56 (2011) pp. 7845-7853

- [137] **N. ETTEYEB and al.**, *Electrochemical study of corrosion inhibition of steel reinforcement in alkaline solutions containing phosphates based components*, J Mater Sci 42 (2007) pp. 4721-4730
- [138] **L. DHOUBI and al.**, *Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite*, Materials' and Structures, Vol. 36, (2003), pp. 530-540
- [139] **L. BENZINA MECHMECHE and al.**, *Investigation of the early effectiveness of an amino-alcoholbased corrosion inhibitor using simulated pore solutions and mortar specimens*, Cement & Concrete Composites (2007)
- [140] **H.E. JAMIL and al.**, *Electrochemical behaviour of amino alcohol-based inhibitors used to control corrosion of reinforcing steel*, Electrochimica Acta, 49 (2004), pp. 2753-2760
- [141] **C. Alonso and al.**, *NA₂PO₃F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete*, Cement and Concrete Research. Vol. 26 (1996) pp. 405-415
- [142] **M.A. AMEER**, *Electrochemical inhibition of steel in saline solution containing environment friendly compound*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 122 (2010) pp. 321-324
- [143] **M.A.G. TOMMASELLI and al.**, *Effectiveness of corrosion inhibitors in saturated calcium hydroxide solutions acidified by acid rain components*, Construction and BuildingMaterials (2008)
- [144] **A. A. GÜRTEEN and al.**, *Effect of polyvinylpyrrolidone on the corrosion resistance of steel*, Cement & Concrete Composites 27 (2005) pp. 802–808
- [145] **A. A. GÜRTEEN and al.**, *The effect of thiosemicarbazide on corrosion resistance of steel reinforcement in concrete*, Construction and Building Materials 21 (2007) pp. 669-676
- [146] **I. Klapiszewska et al** (2021)
- [147] **S.H. OKBA and al.**, *Evaluation of the corrosion resistance of latex modified concrete (LMC)*, Cement and Concrete Research, Volume 27(1997) pp.861-868
- [148] **L. COUTURE**, *Etude de la corrosion à haute température d'alliages réfractaires en présence de sels alcalins lors de la conversion thermochimique de la biomasse*, Thèse de doctorat de l'université de Grenoble (2006)
- [149] **H. BENSABRA, N. AZZOUZ et J.P. CHOPART**, *Effet de la phosphatation au zinc sur la résistance à la corrosion par piqûres des aciers rond à béton*, Revue de Métallurgie 110, 153–163 (2013).
- [150] **Fan ZHANG and al.**, *Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution*, Corrosion Science 51 (2009) 2130–2138

- [151] **R. Veraa and al.**, "*Corrosion products of reinforcement in concrete in marine and industrial environments*", Materials Chemistry and Physics 2008
- [152] **G.O. Oluwadare, O. Agbaje**, Journal of Applied Sciences, 7 (17) (2007), p. 2474
- [153] **P. Bartolo-Perez and al.**, Corrosion Reviews, 18 (2–3) (2000), p. 255.
- [154] **Y. Tamaura**, American Chemical Society, 24 (1985), p. 4363.
- [155] **R.A. Antunes, I. Costa, D.L.A. de Faria**, Materials Research, 6 (3) (2003), p. 403.
- [156] **R. Vera, A.M. Carvajal, M. Villarroel, M. Cortés** Revista de la Construcción, 3 (2) (2004), p. 83.
- [157] **M. Sanchez et al.**, *Electrochemical impedances spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores*, Electrochimica Acta 52(2007)7634 – 7641.
- [158] **L. Freire et al.**, *Study of passive film formed on mild steel in alkaline media by the application of anodic potentials*, Materials Chemistry and physics 114 (2009) 962.
- [159] **ChangizDehghanian**, *Study of surface irregularity on corrosion of steel in alkaline media*, Cement and concrete Research 33 (2003) 1963 – 1966.
- [160] **P. Zoltowski**, *On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour*. J. Electroanal. Chem., 443(1), 149–154, 1998.
- [161] **G. J. Brug et al.**, *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, J. Electroanal. Chem., 176 (1984) 275–295.
- [162] **L. Veleva and al.**, *Voltammetry and surface analysis of AISI 316 stainless steel in chloride containing simulated concrete pore environment*, Journal of Electro-analytical chemistry 578 (2005) 45-53
- [163] **M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira**, Corros. Port. Mater., 15(1996) p. 27
- [164] **B. Huetaund al.**, *Electrochemical behaviour of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution*, Electrochimica Acta 51 (2005) 172-180
- [165] **D.A. Lewis, W.J. Copenhagen**, *Corrosion of reinforcing steel in concrete in marine atmospheres*, Corrosion, 15 (1959), pp. 382–388
- [166] **P.V. Nygaard, M.R. Geiker**, *A method for measuring the chloride threshold level required to initiate reinforcement corrosion in concrete*, Materials and Structures, 38 (2005), pp. 489–494
- [167] **V.K. GOUDA**, *Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel*, British Corrosion Journal (1970) pp. 198-203
- [168] **A. NEUHAUS, E. JUMPERTZ and M. GEBHARDT**, Korros. 16 (1963) pp. 155

- [169] **V. NOBEL PUJOL – LESUEUR**, *Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate desodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton*, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris (2004)
- [170] **Hui Xu and al.**, *Corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: A scanning micro-reference electrode study*, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4067-4072
- [171] **Hui Yu and al.**, *Threshold chloride level and characteristics of reinforcement corrosion initiation in simulated concrete pore solutions* 26 (2012) 723-729
- [172] **Y. Zou and al.**, *Electrochemical technique for determining corrosion rate of rusted steel in seawater*, *Corrosion*
- [173] **Hakim BENSABRA, Somia BELKHIR**, *Surface conditions effect on the corrosion behaviour of steel rebar in simulated concrete pore solution*, *Algerian Journal of Materials Chemistry*, Vol.1 Issue 1, pp 16–28, (2018).
- [174] **M. DEVI and K. KANNAN**, *Evaluation of Corrosion Inhibition Performance of Zinc Oxide and Sodium Nitrite in Quarry Dust Concrete*, *Asian Journal of Chemistry*; Vol. 25, No. 15 (2013), 8690-8696]
- [175] **Marziya Rizvi and al.**, *Experimental Methods of Corrosion Inhibition Assessment Sustainable Corrosion Inhibitors I: Fundamentals, Methodologies, and Industrial Applications* Chapitre 4 pp 49-60, (2021)
- [176] **T.A. Soyleve, M.G. Richardson**, *Corrosion inhibitors for steel in concrete: state-of-the-art report*, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 609–622
- [177] **Ze Hua Dong and al.**, *Initiation and repassivation of pitting corrosion of carbon steel in carbonated concrete pore solution*, *Corrosion Science* 53 (2011) 1322–1330
- [178] **A. Mafalda Matos, S. Nunes, J. Sousa-Coutinho**, *Cork waste in cement based materials*, *Materials & Design*, 85, 230 (2015).
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.082>
- [179] **F. G. Branco, M. L. B. C. Reis, A. Tadeu**, *Utilização da cortiça como agregado em betões (Use of cork as an aggregate in concrete;)* Encontro Nacional sobre Qualidade e Inovação na Construção QIC (2006).
- [180] **B. González, B. Llamas, A. Juan, I. Guerra**, *Ensayos de hormigones fabricados con polvo de corcho. Tests on concrete containing cork powder admixtures*, *Materials de Construction*, 57, 83 (2007). Doi: <https://doi.org/10.3989/mc.2007.v57.i286.49>

[181] **Jeb M. Stefan and al.**, *Crack Prediction Model for Concrete Affected by Reinforcement Corrosion*, Materials Sciences and Applications > Vol.10 No.6, June 2019.

[182] **S. J. FORD and al.**, *Assignment of features in impedance spectra of the cement-paste/steelsystem*, Cement and Concrete Research, Volume 28 (1998) pp. 1737-1751

[183] **C.A. LOTO and al.**, *Effect of inhibitors and admixed chloride on electrochemical corrosion behaviour of mild steel reinforcement in concrete in seawater*, Corrosion NACE 48 (1992) pp. 759-763

Résumé

La pollution atmosphérique due aux dégagements des fines de liège par l'usine de Jijel est devenue une réelle préoccupation publique suite à son impact environnemental indésirable et ses conséquences socioéconomique. De ce fait, nous avons pensés à travers cette étude à la valorisation de ce type de déchet par son utilisation comme adjuvant pour la préparation du béton. L'objectif étant double, ce travail permettra, d'une part, de contribuer dans la préservation de l'environnement et réduire le problème de la pollution atmosphérique et d'autre part de tester l'effet de ce déchet sur les propriétés anticorrosion du béton armé. L'éventuel effet protecteur de la modification du béton par les fines de liège est comparé par la suite à l'effet protecteur d'un composé minéral utilisé comme inhibiteur ; il s'agit de l'oxyde de zinc. La caractérisation du comportement à la corrosion des armatures, sans et en présence des différents composés testés, a été réalisée moyennant différentes techniques électrochimiques et non électrochimiques, dans deux milieux électrolytiques différents : solutions simulées du béton sans et en présence de l'inhibiteur (ZnO) et spécimens en mortier modifiés ou non par l'ajout des fines de liège de granulométries différentes. L'influence de la concentration a été examinée et le mode d'action de ces inhibiteurs sur la surface du métal a été mis en évidence en déterminant les grandeurs correspondantes. Les résultats obtenus ont montré que les composés testés inhibent d'une manière significative la corrosion des aciers d'armature dans le milieu considéré sans altérer les caractéristiques mécaniques du béton. Cependant, l'efficacité inhibitrice diffère d'un composé à l'autre. Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope optique métallographique ont permis la mise en évidence d'un film adhérent et stable adsorbé à la surface du métal.

Mots clés : Liège, béton armé, aciers, inhibiteur de corrosion.

Abstract

Atmospheric pollution due to the release of cork fines by the Jijel factory has become a real public concern due to its undesirable environmental impact and its socio-economic consequences. As a result, we have thought through this study of the recovery of this type of waste by its use as an adjuvant for the preparation of concrete. The objective being twofold, this work will make it possible, on the one hand, to contribute to the preservation of the environment and to reduce the problem of atmospheric pollution and, on the other hand, to test the effect of this waste on the anti-corrosion properties of reinforced concrete. The possible protective effect of the modification of the concrete by the cork fines is subsequently compared to the protective effect of a mineral compound used as a ban; it is zinc oxide. The characterization of the corrosion behavior of the reinforcements, without and in the presence of different tested compounds, was carried out using different electrochemical and non-electrochemical techniques, in two different electrolytic media: simulated concrete solutions without and in the presence of anti (ZnO) and specimens in mortar modified or not by the addition of fine cork of different grain sizes. The influence of the concentration was examined and the mode of action of these inhibitors on the surface of the metal was highlighted by determining the corresponding quantities. The results obtained showed that the compounds tested significantly inhibited the corrosion of reinforcing steels in the medium considered without altering the mechanical characteristics of the concrete. However, the inhibitory efficacy differs from compound to compound. Observations under the scanning electron microscope (SEM) and the metallographic optical microscope revealed an adherent and stable film adsorbed on the surface of the metal.

Keywords: cork, reinforced concrete, steel, corrosion inhibitor.

ملخص

أصبح تلوث الغلاف الجوي الناتج عن انبعاثات مصنع جيغل للفلين مصدر قلق حقيقي بسبب تأثيره السلبي على الوسط البيئي وعواقبه الاجتماعية والاقتصادية الوخيمة. لهذا ومن حيث هذه الدراسة، فكرنا في اعطاء قيمة لهذه النفايات من خلال استعمالها كمضافات للمكونات الأساسية للخرسانة. يهدف هذا العمل إلى، من جهة، المساهمة في الحفاظ على البيئة بالتقليل من التلوث الجوي ومن جهة أخرى اختبار تأثيره هذه المضافات على خصائص الحديد وتآكله في الخرسانة. تتم مقارنة التأثير الوقائي المحتمل لتعديل الخرسانة بواسطة الفلين لاحقاً بالتأثير الوقائي للمركب المعدني المستخدم لثبث لتآكل الحديد؛ وهو أكسيد الزنك. لدراسة هذا التأثير قمنا باستخدام تقنيات كهروكيميائية وغير كيميائية مختلفة، في وسطين مختلفين، محلول محاكي للخرسانة، في وجود و عدم وجود المثبط (ZnO) و وسط ملاط محدد أو غير معدل بإضافة الفلين الناعم بأحجام و تراكيز مختلفة. تم فحص تأثير التركيز وتم إبراز طريقة عمل هذه المثبطات على سطح المعدن من خلال تحديد الكميات المقابلة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المركبات المختبرة تثبت بشكل كبير تآكل حديد التسليح في الوسط المدروس دون تغيير الخصائص الميكانيكية للخرسانة. ومع ذلك، فإن الفعالية المثبطة تختلف من مركب إلى آخر. كشفت الملاحظات تحت المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والمجهر البصري المعدني عن فيلم ملتصق ومستقر كثيف على سطح المعدن.

الكلمات المفتاحية: الفلين ، الخرسانة المسلحة ، الحديد، مثبط التآكل