

LA PERTE DE MASSE DANS L'INHIBITION DE LA CORROSION D'UN ACIER

L. Saïl, F. Ghomari, A. Khelidj¹, A. Bezzar, O. Benali²

Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie

¹ Université de Nantes, IUT Saint Nazaire, France

² Centre Universitaire de Saïda, Algérie

saillatefa@yahoo.fr

(Received 24 May 2011 - Accepted 3 November 2011)

RÉSUMÉ

L'effet de variation des niveaux de corrosion a été étudié expérimentalement par perte de masse qui s'avère une première approche dans l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique afin de déterminer l'efficacité inhibitrice du produit testé. Deux inhibiteurs à base de phosphate n'ayant pas montré des effets de toxicité d'après la littérature ont été utilisés : le phosphate de sodium et le monohydrogénophosphate de potassium. Quatre autres produits inhibiteurs ont été testés afin de comparer leur efficacité inhibitrice aux deux premiers. Les essais ont été menés dans trois milieux différents : le premier est le milieu marin de la Méditerranée (3% NaCl), le deuxième est une solution saturée d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ simulant la solution des pores du béton et le troisième milieu représente le milieu synthétique du béton dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative. La valeur maximale de l'efficacité inhibitrice a été évaluée à 80%, 75% et 74% pour le phosphate de sodium dans les trois milieux cités précédemment ; tandis que pour le monohydrogénophosphate de potassium, cette efficacité est de 65.17 %, 66% et 51.5%. L'influence de la concentration ainsi que l'effet du pH ont été interprétés.

Mots-clés: béton armé, corrosion, inhibiteur, phosphate, perte de masse

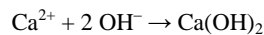
ABSTRACT

The effect of variation of the corrosion levels has been studied experimentally by mass loss. This procedure is considered as a first approach in the study of the inhibition of corrosion of a metal in an electrolytic solution. In order to determine the inhibitory efficiency of the product tested two derivatives of phosphate, namely, sodium phosphate and potassium hydrogenophosphate known for their lack of toxicity, have been selected. Four other inhibitory products have been tested in order to compare their inhibitory efficiency to the first two inhibitors. Tests have been conducted in three different media. The first simulates the marine environment of the Mediterranean (3% NaCl), the second is a saturated solution of calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ which simulates the solution of the pores of the concrete. The third one represents the synthetic medium of the concrete in the same conditions of temperature and relative humidity. According to this study, sodium phosphate has the highest inhibitory efficiency (80%, 75% and 74%) for the three different media. Under the same conditions, the efficiency of potassium hydrogenophosphate drops to 65,17%, 66% and 51,5% respectively. The effect of the concentration and pH have been explained or discussed.

Keywords: concrete, corrosion, inhibitory, phosphate, mass loss

INTRODUCTION

Le béton est un mélange de liant, de granulat (sable, gravier) et d'eau. Après la prise, il se forme un milieu poreux constitué d'un squelette granulaire, d'une pâte de ciment hydratée et de vides plus ou moins occupés par une solution interstitielle composée d'eau chargée en ions alcalins, Ca^{2+} , OH^- et caractérisée par un pH basique. L'hydratation du ciment s'opère par dissolution des solides anhydres, suivie d'une précipitation des hydrates formant une structure mécaniquement résistante. Le silicate tricalcique, Ca_3SiO_5 , ou C_3S en notation cimentière, est la principale phase constituant le clinker du ciment Portland. Les réactions d'hydratation forment la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, noté CH, sous forme de plaquettes hexagonales et des silicates de calcium hydratés, noté C-S-H (Guillon, 2004). De ce fait, en se dissolvant le silicate tricalcique libère plus d'ions calcium et hydroxyde que le C-S-H n'en consomme, la solution s'enrichit de ces ions et devient sursaturée par rapport à l'hydroxyde de calcium qui précipite sous forme de portlandite qui est la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée (Ollivier & Vichot, 2008):



L'excès de calcium, libéré par les réactions d'hydratation du liant, se retrouve sous forme de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cristallisée. On trouve une forte concentration de cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans la zone (auréole) de transition à l'interface pâte de ciment- granulat ou en bordure des bulles d'air. La portlandite formée lors de l'hydratation du ciment portland est en partie à l'origine du pH élevé de la solution interstitielle (tampon à pH ~12,5) (Codina, 2007) responsable de la protection des armatures en acier intégrées au béton. Cette protection atténuée pour une période la corrosion des armatures au sein du béton ; mais ne l'arrête pas définitivement et nous observons toujours des pathologies des structures en béton armé dues à la corrosion des armatures réduisant ainsi leur durabilité et dont la réhabilitation nécessite un coût très important et une main d'œuvre qualifiée (Joceline & Taché, 2003) avec un entretien périodique des structures réfectionnées.

Plusieurs méthodes sont utilisées afin d'atténuer l'effet de corrosion des armatures dans le béton ; elles incluent la protection cathodique (Pedferri, 1996), les traitements de surface et l'addition d'inhibiteurs (Ormellese *et al.*, 2005) au béton frais comme adjuvants ou par imprégnation superficielle sur béton durci (Batis *et al.*, 2001). Les inhibiteurs de corrosion ont démontré une efficacité remarquable dans l'industrie pétrolière, les canalisations souterraines (Boummersbach, 2005), les aires de stockage, les chambres de refroidissement, *etc...*

La littérature présente plusieurs études de simulation au laboratoire représentant l'acier immergé dans un milieu électrolytique où des solutions d'hydroxyde de calcium saturées ont été utilisées (Saremi & Mahallati, 2002 ; Blanco *et al.*, 2006) en vue de simuler le milieu présent dans les pores du béton; bien que les solutions dans les pores des bétons saturées avec l'hydroxyde de calcium, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, contiennent aussi des ions supplémentaires différents selon le type de ciment (Moragues *et al.*, 1987). Les espèces ioniques majeures incluent les cations tels que Ca^{2+} , Na^+ et K^+ et anions tels OH^- et SO_4^{2-} . De plus, les ions de sodium et potassium proviennent des oxydes alcalins, tels que Na_2O et K_2O qui existent dans le ciment portland. Les ions sulfate proviennent de l'ajout de gypse pendant la production du

ciment, ou bien des agrégats contaminés, ou encore de l'eau de gâchage (Neville, 2005). Pour cette étude, nous avons opté pour un programme expérimental incluant des essais de corrosion de corps d'épreuve en acier dans des solutions simulant plusieurs milieux synthétiques du béton.

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion d'un métal exposé à une solution électrolytique, les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique. La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important.

Dans une recherche effectuée par Muralidharan *et al.* (2000), l'effet de plusieurs ions inhibiteurs (hydroxyde, citrate, stannate) sur le processus de la corrosion de l'acier utilisé comme armature en béton armé a été étudié par les mesures de perte de masse et potentiel à circuit ouvert. L'acier cylindrique employé de 6cm de longueur et 0.6cm de diamètre a été testé pour une période de 90 jours dans une solution d'extrait de ciment portland avec différentes concentrations d'inhibiteurs déjà cités. Ils ont trouvé que l'addition d'ions inhibiteurs diminue le taux de corrosion de l'acier et augmente la résistance à la compression des mortiers. En parallèle, Apostolopoulos et Michalopoulos (2006) ont estimé l'effet de différents niveaux de corrosion sur la perte de masse d'une armature pour béton armé. Les barres testées de 12mm de diamètre ont été corrodées artificiellement dans une chambre de corrosion par ASTM B117-94 pour des périodes de 10, 20, 30, 45, 60 et 90 jours. Ensuite elles ont été exposées à 5% de NaCl avec un pH de 6,5 à 7,2 et $T = 35 \pm 1,4^\circ$. Enfin, les échantillons ont été lavés suivant ASTM-G 1-72. La perte de masse a été donc évaluée expérimentalement de 1,5 à 2,9%, de 20 à 40% et de 56 à 76% suivant les niveaux de corrosion de l'acier. Le taux de corrosion a été calculé par Ramoškiene *et al.* (2002) pour huit types d'échantillons par la méthode de perte de masse dans un environnement artificiel conditionné d'après la méthode standard du sel vaporisé ISO 9227. Il a révélé dans cette étude que l'existence d'incertitudes dans les valeurs de la corrosivité calculées est due essentiellement aux méthodes de mesures de surfaces de l'échantillon et la perte de masse qui doivent être améliorées.

Dans cette étude, on a effectué des essais de perte de masse dans trois milieux différents. Le premier simule le milieu marin de la Méditerranée. Il contient 3% de NaCl (Paradis *et al.*, 2006). Plusieurs chercheurs s'inspirent de respecter ce dosage de chlorures dans l'eau. Duprat *et al.* (1983) ont effectué l'étude des monofluorophosphates de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'une électrode à disque tournant d'acier au carbone (XC 38) en contact avec une solution constituée de 3% de chlorure de sodium pur cristallisé de marque 'PROLABO' dilué dans de l'eau bi-distillée. Les mesures gravimétriques (dosage du fer passé en solution) ont montré que le maxima d'efficacité était de l'ordre de 98% et 88% respectivement. Dans un but comparatif, ils ont réalisé des essais dans des solutions de chlorure de zinc et sulfate de potassium, ce qui a permis de mettre en évidence que l'ion PO_3F^{2-} jouait un rôle important dans le processus global de l'inhibition.

Gedvillo et Zhmakina (2006) ont traité la possibilité de réduire le temps de corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs IFKH-90 et MCI 2020 dans des échantillons de béton armé contaminés par diverses concentrations 0.1, 0.5, 1,2 et 3% de NaCl à l'eau de gâchage du béton pour accélérer le phénomène de corrosion et réduire le temps des tests avec l'addition d'inhibiteurs de corrosion cités à diverses proportions. Cette étude a mis en

évidence que l'inhibiteur IFKH-90 développé par l'Institut de Chimie Physique de l'Académie Russe des Sciences, peut être recommandé pour épreuves supplémentaires comme un inhibiteur de la corrosion du béton armé lorsque ce dernier contient un taux élevé (jusqu'à 3%) d'ions chlorures.

Le deuxième milieu de cette étude, représente le milieu simulé des pores du béton qui contient Ca(OH)_2 à saturation. La première approche d'étude de la corrosion des armatures dans le béton commence par la simulation du milieu des pores du béton par la solution saturée d'hydroxyde de calcium; dans une synthèse effectuée au laboratoire des ponts et chaussées avec le laboratoire régional de l'est parisien et le LERM par (Beaudouin, 1996); des essais de polarisation ont été réalisés entre l'acier enfoncé dans un mortier imprégné par monofluorophosphate de sodium et une contre électrode constituée par le bécher qui contient une solution saturée de Ca(OH)_2 avec addition de 3% de NaCl. Aussi, des essais chimiques ont été réalisés afin de déterminer le dosage en chlorures des éprouvettes plongées dans une solution saturée de Ca(OH)_2 avec 30 g/l de NaCl. Il s'est confirmé qu'en présence de MFP, la corrosion des aciers dans un mortier pollué par les chlorures est inhibée. La pénétration des chlorures est nettement freinée par la présence de MFP et la profondeur de pénétration du MFP a été supérieure à l'épaisseur du mortier. Lin Luo (2006) dans sa recherche sur l'influence des inhibiteurs de corrosion sur les propriétés du béton a réalisé des essais dans des solutions du pore simulé du béton sans et avec ajouts d'inhibiteurs. Huet (2005), dans sa thèse, a spécifié les différents ajouts d'espèces utilisées pour être plus représentatifs du milieu considéré comme les chlorures sous forme de NaCl ou CaCl_2 , les silicates sous forme de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et les sulfates sous forme de Na_2SO_4 .

Pour effectuer des tests sur l'évaluation de l'efficacité du nitrite de sodium et du phosphate sodique contre la corrosion des armatures dans le béton Dhouibi *et al.* (2007) se sont basés sur des milieux simulant la solution interstitielle des pores du béton qui consistent sur l'hydroxyde de calcium saturé Ca(OH)_2 avec 0,5 M de NaCl. Les résultats obtenus ont montré que les phosphates empêchent la corrosion par piqûre lorsque leur teneur est égale à la concentration en chlorures et que les nitrites annoblissent uniquement le potentiel de piqûration. La vitesse de corrosion est réduite avec l'addition des deux inhibiteurs. De même, Abd el Aal *et al.* (2009) ont évalué dans leur recherche sur les facteurs influençant le comportement à la corrosion de l'acier en présence de deux types d'agents agressifs : le sulfate Na_2SO_4 et le chlorure NaCl, et en utilisant une cellule électrolytique simple. Le courant de corrosion a été mesuré dans des solutions de Ca(OH)_2 qui est le constituant majeur des pores du béton et où la corrosion de l'acier démarre après une période d'induction qui dépend de la concentration des agents agressifs. De leur part, Dillard *et al.* (1991) ont étudié l'inhibition de la corrosion des aciers placés dans une solution saturée en hydroxyde de calcium et contenant les ions de sodium et potassium. Ils ont montré que l'ion PO_3F^{2-} est décomposé avant de déposer sur l'acier des ions du type phosphate. L'ion PO_3F^{2-} réagit peu avec l'acier, la fine couche superficielle formée contient peu de phosphate de sodium et de fer. Le comportement à la corrosion d'aciers exposés à un milieu de Ca(OH)_2 saturé à température ambiante (18 à 20°C), avec un taux d'oxygène de 4mg.L^{-1} a été traité par Pernice *et al.* (1994). Cette solution simule le béton dans les tests de corrosion en béton armé. Les expériences ont été menées dans un milieu contenant des chlorures de 0 à 125mg.L^{-1} . Il a été remarqué que la corrosion démarre à un taux de chlorures de 80mg.L^{-1} à un temps $t = 30\text{min}$. Des mesures gravimétriques ont été réalisées par Etteyeb *et al.* (2007) afin d'analyser l'effet des ions phosphates dans le processus de l'inhibition. Ils ont montré que le phosphate de

sodium appliqué comme prétraitement aux armatures contribue à la formation d'une couche protectrice autour de l'acier et empêche ainsi l'attaque de l'acier par les ions agressifs.

Le troisième milieu de cette étude est le milieu synthétique du béton qui s'approche plus du milieu alcalin du béton. Ghods *et al.* (2009) ont montré comment la différence de composition chimique des solutions du pore du béton affecte la qualité du film d'oxydes formé autour de la barre d'acier. Les essais ont été effectués dans des solutions saturées d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, et comme les ciments contiennent d'autres types d'ions comme OH^- , $(\text{SO}_4)^{2-}$ et des cations tels que : Ca^{2+} , Na^+ et K^+ provenant de Na_2O , K_2O et du gypse. La solution synthétique a été préparée à l'aide de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturée, NaOH , KOH et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à différentes concentrations. Huet (2005) dans sa thèse de doctorat a représenté le béton sain de deux façons : soit une solution alcaline pour un béton sain $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation, NaOH , KOH , le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est ajouté à saturation et permet d'évaluer l'impact d'une dissolution partielle ou totale de l'étringite ou de monosulfoaluminate de calcium; ou bien une solution à base de carbonate NaHCO_3 , Na_2CO_3 . Différents ajouts d'espèces sont souvent utilisés pour être plus représentatifs du milieu considéré comme les chlorures sous forme de NaCl ou CaCl_2 , les silicates sous forme de $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et les sulfates sous forme de Na_2SO_4 . D'autres études se basant sur les mêmes solutions électrolytiques ont été réalisées. Mammoliti *et al.* (1996) ont effectué des tests sur des échantillons dans deux électrolytes différents: une solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à $\text{pH} = 12,5$ et une solution simulant les pores du ciment à $\text{pH} = 13,3$ contenant NaOH et KOH avec excès de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les solutions à $\text{pH} = 13,3$ offrent une protection jusqu'à une concentration de 10% en chlorures; néanmoins quelques traces de corrosion apparaissent dans les aciers à $\text{Cl} \geq 5\%$. Les solutions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec excès de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ offrent une protection meilleure que celles à $\text{Ca}(\text{OH})_2$ filtrées.

MÉTHODES ET MESURES

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution électrolytique en présence d'agents agressifs qui sont dans ce cas, les ions chlorures.

La vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température constante égale à 25°C . Elle est calculée par la formule suivante :

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

$$\Delta M = M_1 - M_2$$

ΔM représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t égal à 24h. S est la surface du métal exposée à la solution d'étude. Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$\mu (\%) = \frac{V - V_{\text{inhib}}}{V} \cdot 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Où, V et V_{inhib} représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Milieux d'étude

Les essais de perte de masse ont été effectués dans trois milieux différents en adéquation avec la littérature :

Milieu 1 : Eau Distillée + NaCl à 3%

Milieu 2 : Eau Distillée + NaCl à 3% + Ca(OH)₂ à saturation.

Milieu 3 : Eau Distillée + NaCl à 3% + KOH + NaOH + Ca(OH)₂ à saturation + CaSO₄ 2H₂O (Ghods *et al.*, 2009).

Choix du matériau

Afin de réaliser les mesures gravimétriques, on a effectué des essais sur un acier usiné préalablement sous forme de pièces circulaires de Ø 27 ± 2 mm et de 2±0.2mm d'épaisseur dont la composition est illustrée au tableau 1. Ces pièces sont soumises à un polissage à une vitesse de 400 t/m, au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1000 grades successivement. Ensuite, rincées à l'eau distillée, dégraissées à l'acétone et séchées à l'aide d'un séchoir électrique avant d'être introduites pour les tests de perte de masse (Benali *et al.*, 2007).

TABLEAU 1

Composition des Échantillons d'Acier Utilisés

Elém. Chim.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	V	Su	Fe
Comp. (%)	0.259	0.271	1.25	0.0127	0.0402	0.05	0.01	0.114	0.00363	0.29	0.0685	0.0177	97,65

Matériel nécessaire

Les essais de perte de masse sont d'une mise en œuvre simple, l'appareillage nécessaire pour effectuer ces mesures de perte de masse comporte une balance analytique précise à quatre décimales, un pH mètre indiquant le pH et la température de la solution testée au temps initial et après 24 h ; un thermostat qui permet de maintenir l'électrolyte (50 ml) à température constante T = 25 ± 0.2° C. On utilise 18 béchers de 100 ml. Pour chaque test, deux concentrations sont étudiées.

Nombre d'essais:

12 essais sans inhibiteurs pour vérifier la répétitivité des résultats.

07 concentrations pour chaque inhibiteur (voir plus, si nécessaire).

03 essais pour chaque concentration dans un même milieu.

Choix des inhibiteurs

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

- Phosphate de sodium Na₃PO₄

- Monohydrogénophosphate de potassium K₂HPO₄.

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Après avoir préparé les pièces pour les mesures de masse initiale, on procède à la pesée soit M_1 , ensuite à la préparation des solutions électrolytiques avec les concentrations choisies des inhibiteurs. Le pH des solutions est mesuré après étalonnage de l'appareil. La pièce est ensuite placée en position inclinée dans le béccher que l'on ferme hermétiquement. Les bécchers sont ainsi introduits dans le thermostat à $T= 25^\circ C$.

Après 24h :

On verse de l'eau distillée dans des boîtes de pétri numérotées, ensuite on tire les bécchers du thermostat, on rince la pièce à l'eau distillée, on la brosse avec de l'acétone, sans oublier de mesurer le pH de la solution, on sèche les pièces à l'aide d'un séchoir électrique et enfin on pèse la masse M_2 .

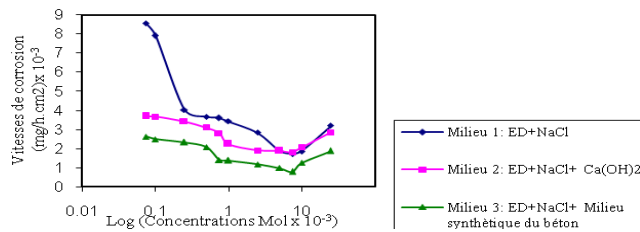
Le taux de corrosion (ou vitesse de corrosion) est calculé par l'équation (1). L'efficacité inhibitrice de chaque produit est calculée en utilisant l'équation (2).

RÉSULTAS ET DISCUSSIONS

Vitesses de corrosion

L'évolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des concentrations en inhibiteurs est illustrée pour chaque milieu dans le Tableau 1.

a)



b)

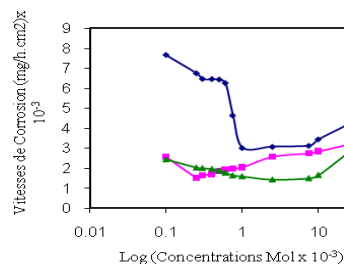


Figure 1. Evolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations : a) phosphate de sodium b) monohydrogénophosphate de potassium.

TABLEAU 2

Evolution des Vitesses de Corrosion et Efficacités Inhibitrices de l'Acier Étudié dans les Trois Milieux

Concent. (Mol/l)	Milieu 1				Milieu 2				Milieu 3			
	$V_{\text{cmoy}} \times 10^{-3}$ (mg/h.cm ²)		μ (%)		$V_{\text{cmoy}} \times 10^{-3}$ (mg/h.cm ²)		μ (%)		$V_{\text{cmoy}} \times 10^{-3}$ (mg/h.cm ²)		μ (%)	
	Inhib. 1	Inhib. 2	Inhib. 1	Inhib. 2	Inhib. 1	Inhib. 2	Inhib. 1	Inhib. 2	Inhib. 1	Inhib. 2	Inhib. 1	Inhib. 2
0	8,67		/		4,44		/		2,97		/	
$7,5 \cdot 10^{-5}$	8,55	/	01,3 8	/	3,68	/	17,1 2	/	2,62	/	11,7 8	/
$1 \cdot 10^{-4}$	7,91	7,65	08,7 6	11,7 6	3,67	2,56	17,3 4	42,3 4	2,5	2,45	15,8 2	17,5 1
$2,5 \cdot 10^{-4}$	4,03	6,74	53,5 1	22,2 6	3,43	1,51	22,7 5	65,9 9	2,33	2,04	21,5 5	31,3 1
$3 \cdot 10^{-4}$	/	6,46	/	25,4 9	/	1,62	/	63,5 1	/	2,01	/	32,3 2
$4 \cdot 10^{-4}$	/	6,45	/	25,6 0	/	1,7	/	61,7 1	/	1,97	/	33,6 7
$5 \cdot 10^{-4}$	3,66	6,43	57,7 8	25,8 3	3,11	1,84	29,9 5	58,4 7	2,08	1,89	29,9 6	36,3 6
$6 \cdot 10^{-4}$	/	6,25	/	27,9 1	/	1,92	/	56,7 5	/	1,78	/	40,0 6
$7,5 \cdot 10^{-4}$	3,60	4,64	58,4 8	46,4 8	2,81	1,98	36,7 1	55,4 0	1,41	1,65	52,5 2	44,4 4
$1 \cdot 10^{-3}$	3,42	3,02	60,5 5	65,1 7	2,23	2,04	49,7 7	54,0 5	1,37	1,60	53,8 7	46,1 3
$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,84	3,08	67,2 4	64,4 7	1,91	2,58	56,9 8	41,8 9	1,17	1,44	60,6 0	51,5 1
$5 \cdot 10^{-3}$	1,88	/	78,3 1	/	1,87	/	57,8 8	/	0,98	/	67	/
$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,72	3,13	80,1 6	63,9 0	1,10	2,75	75,2 2	38,0 6	0,78	1,51	73,7 3	49,1 6
$1 \cdot 10^{-2}$	1,85	3,45	78,6 6	60,2 0	1,76	2,85	60,3 6	35,8 1	1,25	1,67	57,9 1	43,7 7
$2,5 \cdot 10^{-2}$	3,20	4,21	63,1	51,4 4	2,85	3,21	35,8 1	27,7 0	1,87	2,82	37,0 4	5,05

Inhib. 1 : phosphate de sodium,

Inhib. 2 : monohydrogénophosphate de potassium

Les résultats montrent que la vitesse de corrosion diminue progressivement suivant l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans les trois milieux d'étude, ce qui converge avec les résultats obtenus dans la littérature malgré la différence des milieux et de l'acier utilisé (Larabi & Harek, 2004).

D'après la Figure 1.a, on constate que la vitesse de corrosion décroît jusqu'à atteindre une concentration optimale qui est de l'ordre de $7,5 \times 10^{-3}$. À partir de ce point, la vitesse de corrosion s'accroît. L'efficacité inhibitrice du phosphate de sodium dans le milieu 1 (eau distillée + NaCl à 3%) atteint une valeur de 80 % pour une concentration de $7,5 \times 10^{-3}$ Mol/l, dans le milieu simulé du béton, cette valeur est de 75 %, tandis que dans le milieu synthétique du béton, cette efficacité est de l'ordre de 73,7 %.

L'efficacité inhibitrice est plus faible dans le milieu alcalin que dans le milieu simulant la mer Méditerranée (milieu 1). Le métal est agressé par les ions chlorures et la diffusion des ions phosphates est plus rapide afin d'atteindre la surface de l'acier en question. En revanche dans les milieux alcalins 2 et 3, la solution électrolytique de nature basique constitue une barrière protectrice du film passif qui entoure l'acier, la diffusion des ions chlorures est plus lente et conduit par conséquent à la destruction du film passif (Laferrrière, 2006) et par conséquent le phénomène de corrosion apparaît. La vitesse de corrosion de l'acier sans application d'inhibiteur est clairement faible par rapport au milieu 1 surtout pour le temps estimé qui est de 24h, ainsi l'inhibition de la corrosion dans ces milieux est moindre.

On constate, dans Fig 1.b, pour le monohydrogénophosphate de potassium, aussi, que la vitesse de corrosion diminue en fonction de la concentration de l'inhibiteur. En effet, pour le milieu 1, l'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 65,17 % pour une concentration de 10^{-3} alors que pour le milieu 2, cette valeur est de l'ordre de 66% pour une concentration en inhibiteur de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-4}$; tandis que pour le milieu 3, l'efficacité inhibitrice est de 51,5% à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-3}$.

D'après la thèse de Bensoltane (Bensoltane 2005), les monohydrogénophosphates de sodium Na_2HPO_4 , présentent de véritables propriétés inhibitrices. C'est l'ion Na^+ qui présente des propriétés d'inhibition plus que l'ion potassium ce qui a été confirmé dans l'étude menée par Duprat *et al.* (1983) où l'ion PO_3F^{2-} joue un rôle dans le processus global de l'inhibition. L'action inhibitrice des phosphates est admise dans le cas de la lutte contre la corrosion du fer ou des aciers en milieux neutres aérés (Duprat *et al.*, 1983).

pH: L'évolution du pH des solutions traitées en fonction des concentrations des deux inhibiteurs est illustrée pour chaque milieu dans le Tableau 3.

Cas du phosphate de sodium

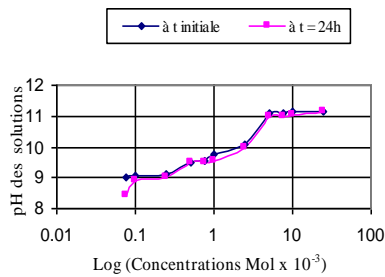
Les courbes illustrant l'évolution du pH en fonction des concentrations du phosphate de sodium pour chaque milieu sont tracées séparément afin de visualiser la différence entre le pH au temps initial et après 24 h.

TABLEAU 3

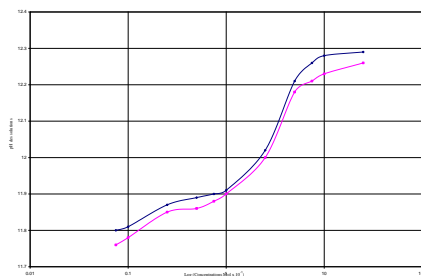
Evolution du pH des Solutions Traitées dans les Trois Milieux

Concent. (Mol/l)	Milieu 1				Milieu 2				Milieu 3			
	pH à t ₀		pH à t _{24h}		pH à t ₀		pH à t _{24h}		pH à t ₀		pH à t _{24h}	
	Inhib.1	Inhib.2	Inhib.1	Inhib.2	Inhib.1	Inhib.2	Inhib.1	Inhib.2	Inhib.1	Inhib.2	Inhib.1	Inhib.2
0	8,97		8,72		11,78		11,77		11,81		11,80	
7,5.10 ⁻⁵	9,02	/	8,75	/	11,8	/	11,77	/	11,82	/	11,81	/
1.10 ⁻⁴	9,05	9,16	8,88	9,02	11,81	12,30	11,78	12,28	11,84	12,31	11,82	12,29
2,5.10 ⁻⁴	9,12	8,71	9,00	9,15	11,87	12,28	11,85	12,27	11,88	12,27	11,86	12,27
3.10 ⁻⁴	/	9,20	/	9,25	/	12,56	/	12,47	/	12,57	/	12,48
4.10 ⁻⁴	/	9,30	/	9,32	/	12,57	/	12,47	/	12,57	/	12,50
5.10 ⁻⁴	9,52	9	9,51	9,34	11,89	12,44	11,86	12,41	11,90	12,47	11,87	12,44
6.10 ⁻⁴	/	9	/	9,35	/	12,32	/	12,33	/	12,44	/	12,43
7,5.10 ⁻⁴	9,55	8,90	9,52	9,37	11,90	12,35	11,88	12,31	11,98	12,40	11,97	12,39
1.10 ⁻³	9,78	8,60	9,55	9,25	11,91	12,07	11,90	12,08	11,97	12,12	11,97	12,07
2,5.10 ⁻³	10,09	8,49	9,97	9,33	12,02	12,01	12,00	12,01	12,05	12,04	12,03	12,04
5.10 ⁻³	11,11	/	10,98	/	12,21	/	12,18	/	12,25	/	12,21	/
7,5.10 ⁻³	11,11	8,45	10,97	9,30	12,26	11,71	12,21	11,70	12,28	11,76	12,22	11,75
1.10 ⁻²	11,15	8,23	11,02	9,32	12,28	11,98	12,23	12,02	12,31	12,04	12,26	12,05
2,5.10 ⁻²	11,17	8,09	11,15	9,33	12,29	11,99	12,26	12,02	12,32	12,06	12,28	12,07

a)



b)



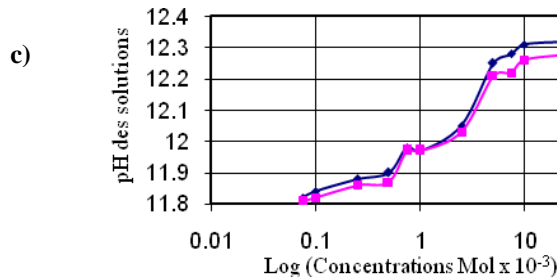


Figure 2. Evolution du pH en fonction des concentrations du phosphate de sodium a) milieu 1, b) milieu 2, c) milieu 3.

Le pH des solutions traitées a été pris directement au temps initial et 24h après l'étalonnage de l'appareil. Dans le cas du premier inhibiteur, le phosphate de sodium, les plages du pH dans le milieu 1 s'insèrent dans l'intervalle de 8,75 et 11,17 ; dans le milieu 2, le pH varie entre 11,77 à 12,29 et pour le milieu 3, le pH des solutions synthétiques est inclus dans l'intervalle 11,81 à 12,32 (les milieux 2 et 3 sont des milieux alcalins basiques). L'initiation de la corrosion débute lors de la destruction du film passif protégeant l'acier contre la corrosion, ainsi les ions chlorures attaquent la surface du métal rapidement dans la phase de propagation de la corrosion, ce qui engendre la présence de plusieurs points de corrosion (corrosion par piqûre), qui est clairement visible après l'observation de l'état de surface à la fin de ces essais dans les pièces exposées au milieu 1 en absence d'inhibiteur. La figure 2 montre que la cinétique de la corrosion influe sur le pH des solutions : on distingue dans les trois milieux étudiés, que le pH diminue après 24h. à cause de la présence des produits de corrosion qui changent l'état de la solution finale.

D'après la Figure 3, le pH des solutions dans le milieu 1 atteint une valeur de 11,17. On remarque un changement du pH à C_0 (sans inhibiteur) et C ($2,5 \times 10^{-3}$) qui est essentiellement dû à la nature basique du phosphate de sodium. En fait, l'action de l'ion de phosphate PO_4^{3-} sur l'effet de l'inhibition de l'acier étudié est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature (Duprat 1983). L'effet inhibiteur est partiellement dû à l'alcalinité du milieu corrosif (pH entre 11 et 12.1). Les ions phosphates interviennent directement pour inhiber les réactions anodiques de corrosion et favoriser la formation de couches protectrices grâce à des composés mixtes insolubles avec les ions de fer (Bensoltane 2005).

Cas du monohydrogénophosphate de potassium

Pour le deuxième inhibiteur testé : monohydrogénophosphate de potassium, les plages du pH observées s'insèrent dans l'intervalle 8,09 - 9,37 pour le milieu 1 ; 11,7 - 12,57 pour le milieu 2 et 11,75 - 12,57 pour le milieu 3.

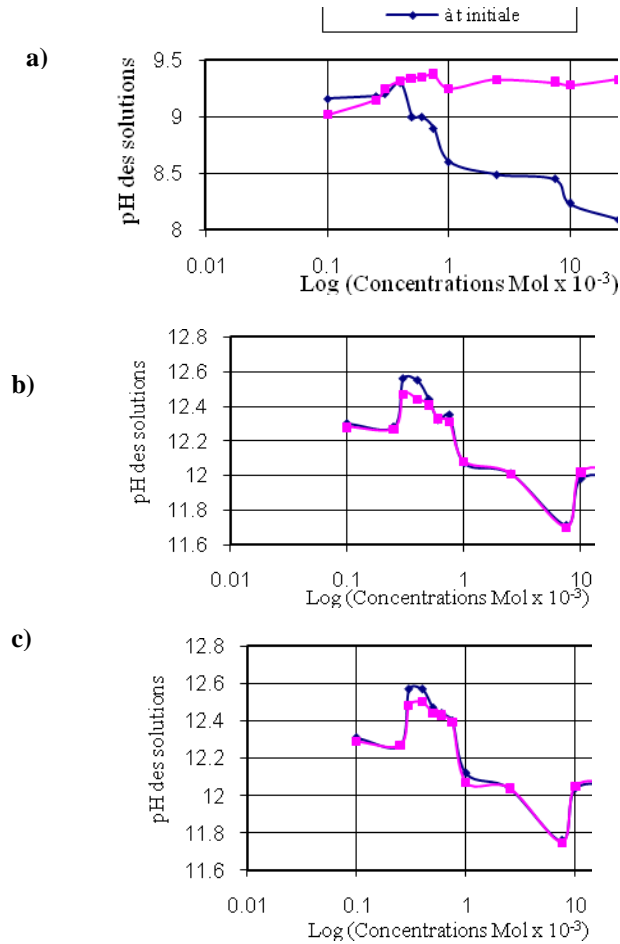


Figure 3. Evolution du pH en fonction des concentrations du monohydrogénophosphate de potassium: a) milieu 1; b) milieu 2; c) milieu 3.

On remarque que, l'addition progressive de l'inhibiteur dans le milieu 1, d'une concentration de 10^{-4} jusqu'à 4.10^{-4} , augmente légèrement le pH de la solution, à partir de ce point le pH commence à diminuer jusqu'à une concentration de $2,5. 10^{-2}$. Dans les milieux 2 et 3, le pH décroît en fonction de la concentration du monohydrogénophosphate de potassium jusqu'à une concentration de $7,5.10^{-3}$, à partir de ce point le pH commence à augmenter jusqu'à une valeur de 12,05 qui correspond à une concentration de 10^{-2} Mol/l. Ainsi, on remarque une légère stabilité du pH. Pour le premier milieu, un changement considérable du pH est signalé, à partir d'une concentration de 4.10^{-4} , dû essentiellement à la croissance des produits de corrosion et la formation de couches protectrices qui sont des mélanges de

phosphates ferriques insolubles et de Fe_2O_3 et leur interaction avec l'inhibiteur de corrosion ajouté à l'électrolyte d'étude.

Isothermes d'adsorption

La relation entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption. Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différents isothermes d'adsorption, le plus connu étant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. En supposant que l'inhibiteur agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal, la vitesse de corrosion apparente est proportionnelle au rapport de la surface couverte θ , et de celle non couverte $(1-\theta)$ par l'inhibiteur (Khouikhi, 2007).

L'efficacité d'inhibition dépend :

- _ Du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur ;
- _ De la fixation de la molécule d'inhibiteur au métal;
- _ De la stabilité du complexe

Le modèle d'adsorption de Langmuir suppose l'existence à la surface d'un nombre fixe de sites énergiquement identiques. Chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables.

Le taux de recouvrement θ pour différentes concentrations est déterminé à partir des mesures gravimétriques par l'équation suivante :

$$\theta = 1 - \frac{V_{inhib}}{V} \quad \text{Eq. (3)}$$

En supposant que l'adsorption des deux inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir, le taux de recouvrement de la surface métallique est donné par la relation suivante :

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}} \quad \text{Eq. (4)}$$

K : constante d'équilibre du processus d'adsorption

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \text{Eq. (5)}$$

La Figure 4 représente la variation de C/θ en fonction de la concentration des deux inhibiteurs dans les trois milieux d'étude.

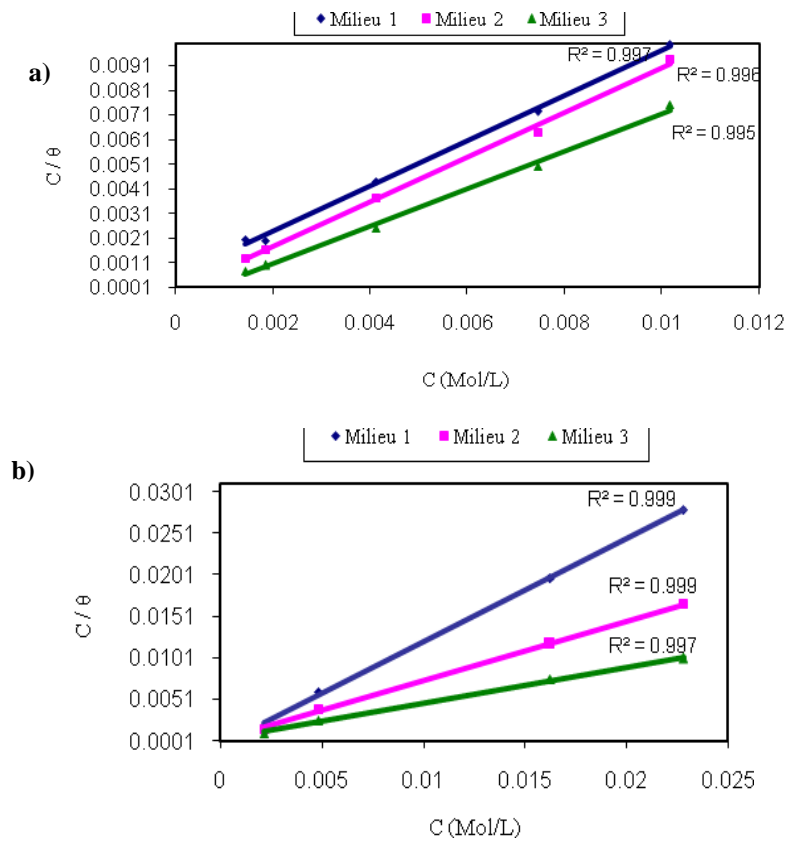


Figure 4. Variation de C/θ en fonction de la concentration C des deux inhibiteurs: a) phosphate de sodium b) monohydrogénophosphate de potassium.

Ce résultat montre que les courbes sont linéaires pour les deux inhibiteurs dans les trois milieux testés, ce qui confirme que l'adsorption de ces inhibiteurs de corrosion à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme de Langmuir dans les trois milieux d'étude en formant un film monocouche qui contribue à l'inhibition de la corrosion de l'acier.

Les valeurs des coefficients d'adsorption K_{ads} obtenues en extrapolant la droite à l'axe C/θ , ainsi que l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} sont données dans le Tableau 4 : ΔG_{ads} est déterminée par l'équation suivante:

$$K_{ads} = 1/55,5 \exp (- \Delta G_{ads} / RT) \quad \text{Eq. (6)}$$

- R : constante des gaz parfaits
- T : température de l'électrolyte
- 55,5 : la concentration de l'eau en solution (mol/ l)

TABLEAU 4

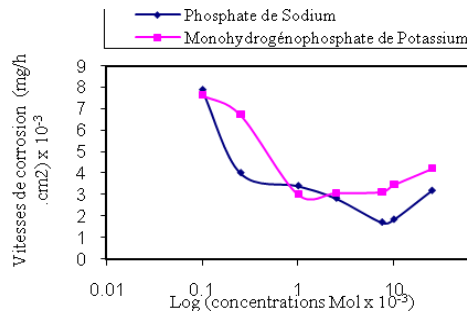
Valeurs des Coefficients d'Adsorption K_{ads} et de l'Enthalpie Libre d'Adsorption ΔG_{ads} pour les Deux Inhibiteurs dans les Trois Milieux

	Na_3PO_4			K_2HPO_4		
	Milieu 1	Milieu 2	Milieu 3	Milieu 1	Milieu 2	Milieu 3
$K_{ads}(L/Mol)$	$2. 10^3$	1,108. 10^4	$2. 10^4$	$2. 10^4$	10^4	$5. 10^3$
$\Delta G_{ads}(Kj/ Mol)$	- 29,21	-33,38	-35	-35	-33,26	-31,51

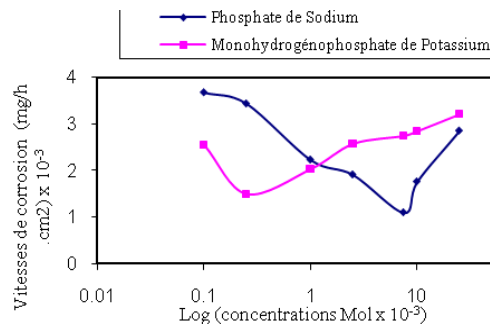
Les valeurs négatives de ΔG_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads} , voisines de -20 kJ. mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) (Rachidi *et al.*, 2010).

La valeur de ΔG_{ad} calculée pour le phosphate de sodium, pour le milieu 1 qui est proche des $- 20 \text{ kj/mol}$ laisse suggérer qu'il s'agit d'un mécanisme basé sur une adsorption physique, alors que pour les deux autres milieux l'adsorption est chimique, tandis que pour le monohydrogénophosphate de potassium l'adsorption est chimique dans les trois milieux.

a)



b)



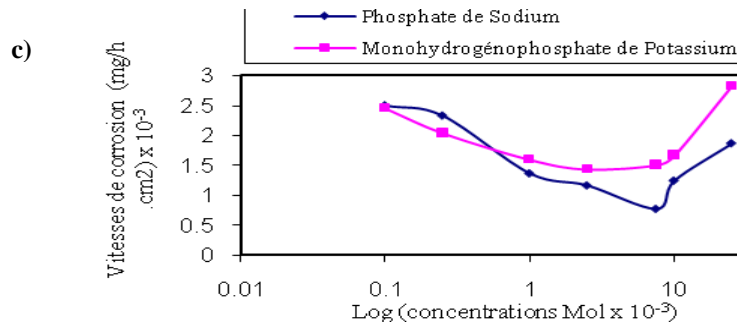


Figure 5. Evolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations des deux inhibiteurs dans : a) milieu 1, b) milieu 2 et c) milieu 3.

D'après l'analyse des trois courbes de la Figure 5, on remarque que l'inhibition de la corrosion du phosphate de sodium est meilleure que celle du monohydrogénophosphate de potassium. Dans le milieu 1, l'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 80% à une concentration de $7,5 \cdot 10^{-3}$ pour le premier inhibiteur ; tandis que le deuxième inhibiteur, elle est de 65,17% pour une concentration de $1 \cdot 10^{-3}$. Dans le milieu 2, l'efficacité inhibitrice du phosphate de sodium est de 75%, à une concentration de $7,5 \cdot 10^{-3}$, et pour le monohydrogénophosphate de potassium, elle est de 66% à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$, par contre, dans le milieu 3, la valeur de cette efficacité est de 73,7% pour le phosphate de sodium pour la même concentration déjà signalée, et elle est de 51,5% pour le monohydrogénophosphate de potassium.

D'après ces résultats, on remarque que l'efficacité inhibitrice maximale est de 80% environ, donc, l'inhibition de la corrosion de l'acier utilisé dans ce programme n'a pas atteint un taux important.

Dans plusieurs études (Larabi & Harek, 2004), l'effet de synergie entre deux produits a été étudié et a donné de meilleurs résultats. Pour cette étude, il faut prendre compte de la compatibilité du produit ajouté avec le milieu d'étude qui est le milieu alcalin du béton et son influence sur les propriétés intrinsèques de ce dernier.

D'autres produits inhibiteurs ont été testés afin d'évaluer leurs efficacités inhibitrices et effectuer ainsi une comparaison avec les deux inhibiteurs étudiés. On a sélectionné les produits suivants :

Benzoate de sodium $C_7H_5NaO_2$
 Thiocyanate de potassium KSCN
 Tetraborate de sodium $Na_2B_4O_7$
 Thiourée CH_4N_2S

L'évolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations a été relevée pour deux concentrations seulement pour chaque inhibiteur (voir Tableau 5).

TABLEAU 5

L'évolution des Vitesses de Corrosion dans les Trois Milieux

C (Mol /l)	7,5.10 ⁻⁴			2,5.10 ⁻³		
Milieux	Milieu 1	Milieu 2	Milieu 3	Milieu 1	Milieu 2	Milieu 3
<i>Benzoate de sodium</i>	5,79.10 ⁻³	2,82.10 ⁻³	2,79.10 ⁻³	5,15.10 ⁻³	2,61.10 ⁻³	2,67.10 ⁻³
<i>Thiocyanate de potassium</i>	4,78.10 ⁻³	2,83.10 ⁻³	2,56.10 ⁻³	4,3.10 ⁻³	2,24.10 ⁻³	2,44.10 ⁻³
<i>Tetraborate de Sodium</i>	6,58.10 ⁻³	2,58.10 ⁻³	2,08.10 ⁻³	5,94.10 ⁻³	2,28.10 ⁻³	1,95.10 ⁻³
<i>Thiourée</i>	7,58.10 ⁻³	3,85.10 ⁻³	1,92.10 ⁻³	7,45.10 ⁻³	3,44.10 ⁻³	1,79.10 ⁻³

D'après les tests d'inhibition de corrosion par la méthode de perte de masse effectués sur les quatre produits (Benzoate de sodium, Thiocyanate de potassium, Tetraborate de sodium et Thiourée), on observe une couche de produits de corrosion sur la surface du métal même en ajoutant des concentrations élevées en inhibiteur ($2,5.10^{-3}$). Aussi, la couleur de la solution du milieu vire au jaune (ce qui justifie l'agression sévère de l'acier). C'est le résultat de l'attaque du métal par les ions chlorures dont il faut évaluer le rapport entre les ions inhibiteurs et les ions Cl⁻ (Dhouibi *et al.*, 2007), de cette façon, la concentration optimale nécessaire pour l'inhibition de la corrosion de l'acier sera estimée.

L'analyse du processus d'inhibition à travers les résultats tirés du Tableau 6, nous amène à conclure que le phosphate de sodium dans les deux milieux 1 et 3 a marqué une efficacité remarquable par rapport au benzoate de sodium et tetraborate de sodium. Tandis qu'à une concentration de $2,5.10^{-3}$, le tetraborate de sodium a donné une inhibition plus élevée que les deux autres produits. Pour la thiourée, l'effet d'inhibition n'a pas été détecté après les 24h d'immersion.

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

CONCLUSION

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

- Le phosphate de sodium a marqué une bonne efficacité inhibitrice par rapport au monohydrogénophosphate de potassium. Cette conclusion a été signalée avant même d'entamer le calcul des vitesses de corrosion pour chaque produit et ceci est lié à l'état des solutions après 24h d'immersion. La vitesse de corrosion diminue en fonction des concentrations en inhibiteur jusqu'à atteindre une valeur optimale (concentration optimale), à partir de ce point les vitesses de corrosion commencent à augmenter spontanément. Le monohydrogénophosphate de potassium a donné une efficacité moindre par rapport à celle obtenue par le phosphate de sodium (Bensoltane, 2005) ; pour cette raison, on a testé d'autres

produits contenant les ions Na^+ et K^+ (benzoate de sodium, tétraborate de sodium), thiocyanate de potassium), afin de visualiser les différences d'efficacité inhibitrices (Duprat *et al.*, 1983).

- L'effet inhibiteur de l'ion PO_4^{3-} a été révélé pour les deux premiers produits testés. Dans le milieu 1, l'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 80% à une concentration de $7,5 \cdot 10^{-3}$ en addition du phosphate de sodium; avec le monohydrogénophosphate de potassium, elle est de 65,4% à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$. Dans le milieu 2, cette valeur est de 75%, à une concentration de $7,5 \cdot 10^{-3}$, et de 66% à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-4}$ pour les deux produits inhibiteurs respectivement, dans le milieu 3, la valeur de cette efficacité est de 73,7% pour le phosphate de sodium dans la même concentration déjà signalée, et atteint une valeur de 51,5% pour le monohydrogénophosphate de potassium.
- Le pH des solutions traitées a été pris directement au temps initial et 24h après l'étalonnage de l'appareil. Les plages du pH dans le milieu 1 s'insèrent dans l'intervalle de 8,45 et 11,17 ; dans le milieu 2, le taux du pH varie entre 11,76 jusqu'à 12,29; pour le milieu 3, le pH des solutions synthétiques est inclus dans l'intervalle de 11,80 et 12,32, L'effet inhibiteur est partiellement dû à l'alcalinité du milieu corrosif (pH entre 11 et 12.1). Les ions phosphates interviennent directement pour inhiber les réactions anodiques de corrosion et favoriser la formation de couches protectrices grâce à des composés mixtes insolubles avec les ions de fer.
- Afin de valider l'hypothèse que l'action des ions phosphates est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs, on a essayé de corrélérer les résultats expérimentaux avec le tracé des isothermes d'adsorption. En effet, pour les deux inhibiteurs testés dans les trois milieux, on a trouvé que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface du métal obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- L'effet de synergie demeure un facteur important afin d'atteindre une bonne efficacité. Dans ce cas, il faut prendre compte de la compatibilité du produit ajouté avec le milieu d'étude qui est le milieu alcalin du béton et son influence sur les propriétés intrinsèques de ce dernier.
- Ces tests doivent être complétés par des mesures électrochimiques afin d'évaluer les différents paramètres de corrosion ainsi que le mécanisme d'évolution pour les différents produits testés.

REMERCIEMENTS

Nos remerciements vont au projet de coopération Franco-Algérien Tassili (10MDU811) dont le financement a permis de réaliser ce travail.

RÉFÉRENCES

- Abd el Aal, E.E., Abd El Wanees, S., Diab, A., Abd El Haleem, S.M. 2009, Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel III. Measurement of pitting corrosion currents of steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions under natural corrosion conditions. *Corrosion Science*, Ed. Elsevier, 51(8): 1611–1618.
- Apostolopoulos, C.A., Michalopoulos, D. 2006. Effect of corrosion on mass loss and high and low cycle fatigue of reinforcing steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, ASM International, 15(6): 742-748.

- Batis, A., Routoulas, A., Rakanta, E. 2001. Effects of migrating inhibitors on corrosion of reinforcing steel covered with repair mortar. *Cement & Concrete Composites*, Ed. Elsevier, 25: 109–115.
- Beaudouin, R. 1996. *Action des monofluorophosphates sur la corrosion des armatures dans le béton*. Synthèse d'études faite au laboratoire des ponts et chaussées avec le laboratoire régional de l'est parisien et le LERM, LCPC, France.
- Benali, O., Larabi, L., Traisme, M., Gengembre, L., Harek, Y. 2007. Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1- methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄. *Applied Surface Science*, Ed. Elsevier, 253(14):. 6130-6139.
- Bensoltane, S. 2005. *Etude électrochimique d'acier de gazoduc API-5L X60 dans le milieu environnant et leur protection par polyphosphate*. Thèse de Magister, Université d'Oran, Algérie.
- Blanco, G., Bautista, A., Takenouti, H. 2006. EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions. *Cement & Concrete Composites*, Ed. Elsevier, 28: 212–219.
- Boummersbach, P. 2005. *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques*. Thèse de Doctorat, Toulouse.
- Codina, M. 2007. *Les bétons à bas pH Formulation, caractérisation et étude à long terme*. Thèse de Doctorat, Paris.
- Dhouibi, L., Triki, E., Salta, M., Rodrigues, P., Raharinaivo, A. 2007. *Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite*. *Materials' and Structures / Matériaux et Constructions*, Edition Rilem, 36: 530-540.
- Dillard, J., Glanville, J., Osiroff, T., Weyress, R. 1991. *Surface characterization of reinforcing steel with inhibitors in pore solutions*. France.
- Duprat, M., Bonnel, A., Dabosi, F. 1983. Les monofluorophosphates de zinc et de potassium en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier au carbone en solution de NaCl à 3%. *Journal of Applied Electrochemistry*, Ed. Springer, 13(3) : 317-323.
- Etteyeb, N., Dhouibi, L., Takenouti, H., Alonso, M.C., Triki, E. 2007. *Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na₃PO₄*. Unité de Recherche Corrosion et Protection Métalliques, *Electrochimica Acta*, Ed. Elsevier, 52(27): 7506-7512.
- Gedvillo, I.A., Zhmakina, A.S. 2006. Comparative tests of corrosion reinforcement inhibitors in reinforced-concrete specimens based on electrochemical measurements. *Protection of Metals*, Ed. Springer, 43(7): 662-666.
- Ghods, P., Isgor, O.B., Mcrae, B., Millar, T. 2009. The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. *Cement and Concrete Composites*, Ed. Elsevier, 31(1) : 2-11.
- Guillon, E. 2004. *Durabilité des matériaux cimentaires - Modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles*. Thèse de Doctorat, Paris.
- Huet, B. 2005. *Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté, influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport*. Thèse de Doctorat, Lyon, France.
- Joceline, J. (Setra), Taché, G. (CEBTB) 2003. *Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion*. AFGC, Paris.
- Khouihi, F. 2007. *Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz)*. Thèse de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, Algérie.

- Laferrière, F. 2006. *Capteur chimique à fibres optiques pour la mesure des ions chlorures dans le béton à un stade précoce*. Thèse de Doctorat, Paris.
- Larabi, L., Harek, Y. 2004. Effect of iodide ions on corrosion inhibition of mild steel in 0,5 M H_2SO_4 by Poly(4-vinylpyridine) P4VP. *Portugalia Electrochimica Acta*, Ed. Elsevier, 22(16): 227-247.
- Mammoliti, L.T., Brown, L.C., Hausson, C.M., Hope, B.B. 1996. The influence of surface finish of reinforcing steel and pH of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions. *Cement and Concrete Research*, Ed. Pergamon, 26(4): 545-550.
- Luo, L. 2006. *Influence of corrosion inhibitors on concrete properties: microstructure, transport properties and rebar corrosion*. Thèse de Doctorat, Université Ghent, Belgique.
- Moragues, A., Macias, A., Andrad, C. 1987. Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I: comparative study of synthetic and extracted solutions. *Cement & Concrete*, 17(2): 173-182.
- Muralidharan, S., Sarasweth, V., Thangaval, K., Srinivasan, S. 2000. Competitive role of inhibitive and aggressive ions in the corrosion of steel in concrete. *Journal of Applied Electrochemistry*, Ed. Springer, 30: 1255-1259.
- Neville, A.M. 2005. *Properties of concrete*. 4th ed. Prentice, Paris.
- Ollivier, J.P., Vichot, A. 2008. *La durabilité des bétons*. Association technique de l'industrie des liants hydrauliques, Paris.
- Ormellese, B., Berra, M., Bolzonib, F., Pastore, T. 2005. Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures. *Cement and Concrete Research*, Ed. Elsevier, 36: 536-547.
- Page, C.L., Vennesland, O. 1983. Pore solution compositions and chloride binding capacity of silica fume cement paste. *Material & Structures*, ed. Springer, 16(1): 19-25.
- Paradis, F., Lapointe, V., Fellah, S., Jolin, M., Marchand, J. 2006. *Avancement des travaux sur l'étude de la corrosion des armatures à l'université Laval*. Canada.
- Pedefferri, P. 1996. Cathodic protection and cathodic prevention. *Construction and Building Materials*, Ed. Elsevier, 10(5) : 391-402.
- Pernice, P., Aronne, A., Muscetta, S. 1994. *Behaviour of stainless steel in $Ca(OH)_2$ saturated solution containing chlorides*. Thèse de Doctorat, Université Naples, Italie.
- Rachidi, L.M., Benzakour, J., Berrekhis, F., Derja, A., Villemin, D. 2010. Étude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu sulfurique 1 M par l'acide hexa éthylène diamine tétra méthyle phosphonique. *Les Technologies de Laboratoire*, 5(20) : .
- Ramoškiene, E., Gladkovas, M., Šalkauskas, M. 2002. Validation of salt spray corrosion test. *Accred. Qual. Assur. Practitioner's Report*, Ed. Springer, 8: 235-241.
- Saremi, M., Mahallati, E. 2002. *A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution*. *Cement and Concrete Research*, Ed. Pergamon, 32 : 1915-1921.