



**EFFET DES INHIBITEURS DE CORROSION $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 ET $ZnCl_2$
+ Na_2MoO_4 SUR LE COMPORTEMENT DE L'ACIER POUR
ARMATURE A BETON EN MILIEU OXYDANT NaCl**

***BENSAADA S., BOUZIANE M.T., MOHAMMEDI F., ZERGUI B.,
BOURAS A.***

Laboratoire de recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface LARHYSS
Université Mohamed Khider, B.P 145 Biskra, 07004 Algérie

bensaada52@yahoo.fr

RESUME

Les métaux et alliages se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses, mais ils possèdent des inconvénients dus à leur instabilité au contact de certains milieux, qui conduisent à la diminution de leur résistance à la corrosion, dont les coûts imputables à ses conséquences sont énormes, surtout dans les pays industrialisés et en particulier en Amérique du nord. Ces coûts pouvaient être supérieurs s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion. La durabilité des constructions en béton armé dépend principalement de la tenue à la corrosion des armatures de celui-ci. Les ions chlorures sont considérés responsables de la corrosion par piquuration de ces armatures. La technique de protection par adjonction d'inhibiteurs de corrosion fera l'objet de notre étude dans ce travail.

Mots clés : armature ; acier ; corrosion ; protection ; inhibiteurs

ABSTRACT

Materials and their alloys can be distinguished from the other materials by a set of advantageous properties, but they process inconveniences due to their instability when contacting certain milieus which lead to the decrease of their resistance at the corrosion with imputable cost its results are huge especially in industrialized countries und in particular in North America. The costs could be paramount if there would be no protection against the corrosion. The durability of the constructions with reinforced concrete depends mainly on the tenure of

the corrosion of the armatures of this one. Chloride ions are considered responsible of the corrosion by piquation of these armatures. The technique of protection by adjunction of inhibiting of corrosion will make the object of our study.

Key words: armature; steel; corrosion; protection; inhibiting

INTRODUCTION

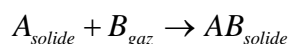
L'attaque par la corrosion des armatures d'acier utilisées pour renforcer le béton est un problème de grande importance, car les coûts annuels imputables à la corrosion et ses conséquences s'élèvent à plusieurs milliards de dollars dans les pays industrialisés et en particuliers en Amérique du nord (Donald, 1981).

Les inhibiteurs de corrosion sont l'une des solutions les plus efficaces à ce problème, seulement il reste à évaluer leur efficacité en conditions réelles. Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. Le phénomène de corrosion peut se faire suivant plusieurs voies et parmi lesquelles on peut citer :

- la corrosion chimique (sèche)
- et la corrosion électrochimique (humide)

Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse (par ex : l'atmosphère). Pour une telle corrosion le processus d'oxydoréduction s'effectue dans le domaine atomique sans présence d'électrolyte (Turgoose, 1988) ; cela signifie qu'il n'y a pas d'intervention de passage de courant électrique et la réaction qui se produit est de la forme suivante :



Corrosion électrochimique

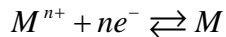
Le phénomène de corrosion le plus important est la corrosion électrochimique et elle se manifeste lorsqu'il existe une dissymétrie de composition soit dans le métal ou dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant circule entre l'anode et la cathode dans le réactif et les zones qui constituent l'anode sont attaquées. Contrairement à la corrosion chimique, elle se traduit par un échange d'électrons à l'interface métal-solution. Ce type de corrosion conduit à deux réactions simultanées et

équilibrées en charges électriques :

a. l'oxydation du métal qui se traduit par une perte d'électrons et un courant anodique i_a positif circulant dans le sens métal-solution :



b. et la réduction des ions dans la solution aqueuse accompagnée par un courant cathodique i_k négatif circulant en sens inverse solution-métal



Corrosion des aciers

Les aciers utilisés dans les armatures de construction en béton sont des aciers non alliés et se compose essentiellement du fer, du carbone en faible teneur (0,2 - 0,6%) et des traces de Si, P, Mn etc.

La réaction de corrosion de base est une oxydation du fer, c'est-à-dire une perte d'électrons.



La présence de l'eau oxygénée décompose cette réaction en deux réactions partielles : la réaction anodique (2) et la réaction cathodique (3), qui ont eu lieu instantanément sur des sites adjacents en formant des cellules électriques séparées (régions cathodiques et anodiques) (Uhling et al., 1955).



La réaction successive (4) qui a eu lieu est une oxydation du fer bivalent (Fe^{+2}) en fer trivalent (Fe^{+3}).



Généralement, les surfaces métalliques ne sont pas homogènes et elles se composent de cristaux orientés différemment, ce qui donne des régions avec différents potentiels de corrosion conduisant à une polarisation. Ces domaines forment le point de départ pour les réactions partielles anodiques et cathodiques (Nathan, 1973).

Cependant, la vitesse de réaction de chaque demi-cellule dépendra essentiellement de deux paramètres : le potentiel et la composition du milieu. En l'absence de perturbations externes, un régime stable est atteint quand les vitesses des réactions anodiques et cathodiques sont égales. Ainsi le potentiel de l'électrode prendra des valeurs connues comme étant le potentiel mixte de corrosion. Il est souvent supposé que le potentiel du circuit ouvert de l'acier et son taux de corrosion dans les solutions stagnantes contenant des anions agressifs ne varient pas avec la nature ou la concentration de l'anion agressif, puisque le taux de corrosion est principalement dépendant du taux d'approvisionnement en oxygène de la surface du métal.

La présence d'oxygène favorise l'oxydation du fer en retardant la dissolution du film d'oxyde et cela peut-être augmenté par l'augmentation du pH de la solution. Par contre, la présence des espèces agressives et en particulier les ions chlorures (Cl^-) a pour conséquence l'augmentation de la rupture du film d'oxyde et par conséquent l'augmentation de la vitesse de corrosion (Cafferty, 1979). Gouda et Sayed (1973) ont confirmé ce comportement dans un intervalle de concentration de 10^{-2} M à 1M des solutions de NaCl. Ces mêmes observations sont faites pour les nitrates, les sulfates et les sulfites.

Corrosion par piqûres

C'est un type de corrosion localisé rencontré surtout dans les aciers de construction pour armature en béton et qui se traduit par la formation de trous étroits pouvant progresser rapidement en profondeur (figure 1).

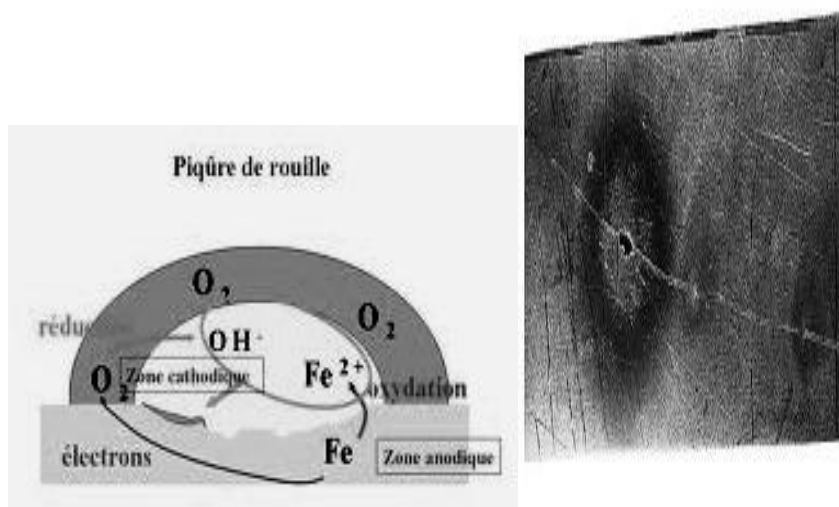


Figure 1 : représentation de la corrosion par piqûres

L'origine des piqûres est liée à la présence d'hétérogénéité qui, en surface, détermine des piles locales. L'hétérogénéité est due aussi à des défauts du film passif qui favorise la mise à nu locale du métal. Bien que la quantité de métal corrodé soit faible, ce type de corrosion est très dangereux, car il se traduit en profondeur et peut conduire à la rupture du métal.

La présence du produit de corrosion à l'orifice de la piqûre, ainsi que la concentration élevée en oxygène dissous à la surface du métal peuvent favoriser ce type de corrosion. Elle dépend beaucoup de la nature du matériau, du milieu, de l'agitation du bain et de la température. Les ions chlorures et les halogénures sont très agressifs et favorisent la corrosion par piqûres (Crolet, 1994).

La vitesse de circulation du fluide joue donc un rôle important. Toute stagnation liée à la conception d'un appareil peut-être favorable au déclenchement d'une piqûre. De même, la tenue à ce type de corrosion est meilleure si la rugosité est faible.

Inhibiteurs de corrosion

Les pertes provoquées par la corrosion ne se limitent pas uniquement aux gaspillages des ressources naturelles et financières, mais elles peuvent compromettre la sécurité humaine. Parmi les moyens de protection contre la corrosion qu'on a voulu étudier dans ce travail sont les inhibiteurs de corrosion, qui sont définis comme étant des composés chimiques qu'on ajoute au milieu corrosif et dont leurs rôles et d'agir en créant une barrière entre le métal et le milieu corrosif, pour diminuer ou retarder la corrosion sans changement des caractéristiques physico-chimiques du métal. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature.

Quelque soit le mécanisme approprié par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs tels que :

- l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif
- le renforcement d'une barrière préexistante
- la formation d'une barrière par l'interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du métal

L'efficacité d'un inhibiteur est définie par son rendement d'inhibition R ou $R = \frac{V}{V_0 - V}$ ou V_0 et V désignent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur (Caprani et al., 1975).

Cependant il n'existe pas d'inhibiteurs universels qui puissent protéger tous les matériaux dans un même milieu. Il peut y avoir des inhibiteurs qui protègent plusieurs métaux, d'autres qui sont très spécifiques d'un matériau à un autre. Ce qui explique la complexité possible de certaines formulations de liquides inhibiteurs pour tel ou tel métal ou alliage.

Le choix des inhibiteurs doit être conforme aux normes et réglementations concernant la toxicité et l'environnement.

METHODES EXPERIMENTALES

La pénétration des chlorures est une des principales causes de la corrosion des aciers d'armature dans les ouvrages en béton armé. Beaucoup d'efforts ont été déployés ces dernières années afin de proposer des solutions à ces problèmes importants, associés à ce mécanisme de dégradation et parmi ces moyens permettant de protéger les armatures d'acier et qui feront objet de notre travail est l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

Echantillons

Notre choix s'est porté sur l'acier doux dont les échantillons ont été directement découpés d'une barre d'acier rond à béton XC35. Un fil conducteur en cuivre a été soudé avec chaque échantillon dans le but de le relier au reste de l'équipement expérimental et pour pouvoir les suspendre dans l'électrolyse. Cependant le polissage est effectué uniquement sur une seule face qui fera l'objet de notre étude, tandis que le reste est masqué par une couche de vernis.

Solutions électrolytes et inhibiteurs

La solution électrolyte utilisée dans ce travail est une solution de chlorure de sodium (NaCl). Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration de NaCl sur la vitesse de corrosion en présence et en absence des inhibiteurs de corrosion, on a utilisé 3 différentes concentrations 0,1 M, 0,4 M et 1M. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans ce contexte sont le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), le molybdate de potassium (Na_2MoO_4) et un mélange de chlorure de zinc et de molybdate de potassium ($ZnCl_2 + Na_2MoO_4$). Leurs concentrations sont évaluées à 200, 400 et 600 ppm. Les tests sont effectués à la température ambiante,

Techniques expérimentales

Afin d'évaluer l'effet de la concentration de NaCl dans la solution d'électrolyte sur la vitesse de la corrosion et l'efficacité des inhibiteurs, on a utilisé deux techniques expérimentales à savoir :

- la technique de la masse perdue
- et la technique galvanostatique

RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats comparatifs recueillis sur le comportement de l'acier XC35 lors de l'utilisation du système d'inhibiteurs comme moyen de protection contre la corrosion, qui est essentiellement à la perméabilité des ions chlorures, nous

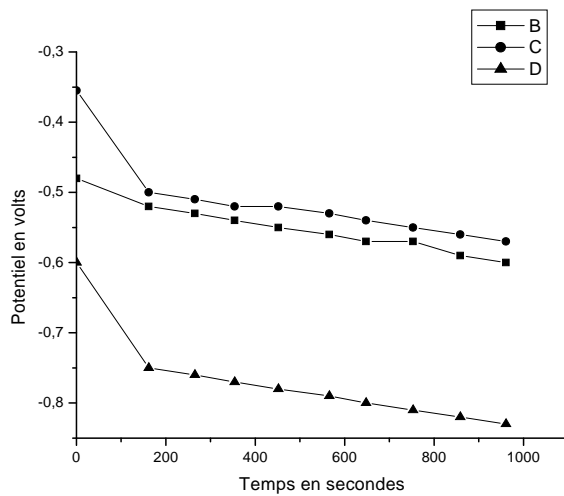
Effet des inhibiteurs de corrosion $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 et $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$ sur le comportement de l'acier pour armature à béton en milieu oxydant NaCl

donne une aperçu général sur leur efficacité, mais reste à les expérimenter sur le terrain en conditions réelles.

Méthode galvanostatique

En absence d'inhibiteur

Les résultats sont représentés par les courbes de la figure 2 qui font apparaître clairement l'effet de la concentration de NaCl sur le potentiel de corrosion. Plus la concentration de NaCl est élevée et plus la vitesse de corrosion est importante. Les ions de chlore présent augmentent la conductivité de la solution en favorisant la corrosion.



B= 0,4 Mole NaCl, C=1,0 Mole NaCl, D= 0,1 Mole NaCl

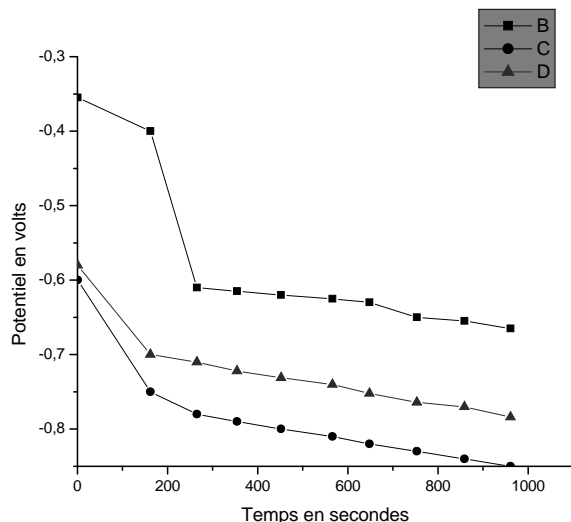
Figure 2 : variation du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier XC35 en absence d'inhibiteur

En présence d'inhibiteur

1^{er} cas : Chlorure de zinc ($ZnCl_2$)

Les courbes de variation du potentiel de corrosion obtenues lors de l'utilisation d'une solution de NaCl concentrée à 1 mole et avec adjonction de l'inhibiteur $ZnCl_2$ à différentes concentrations de 200, 400 et 600 ppm, sont données par la figure 3 ou on peut distinguer clairement une augmentation brusque du potentiel et qui est suivi d'une diminution qui est probablement attribuée à l'action de l'inhibiteur qui se traduit par la formation d'une couche d'oxyde de zinc protectrice ainsi diminuant la vitesse de corrosion.

Cependant, plus la concentration de la solution en $ZnCl_2$ est élevée plus la vitesse de corrosion est relativement faible (potentiel de corrosion moins important). Cependant la concentration de 600 ppm a montré une protection relativement meilleure,



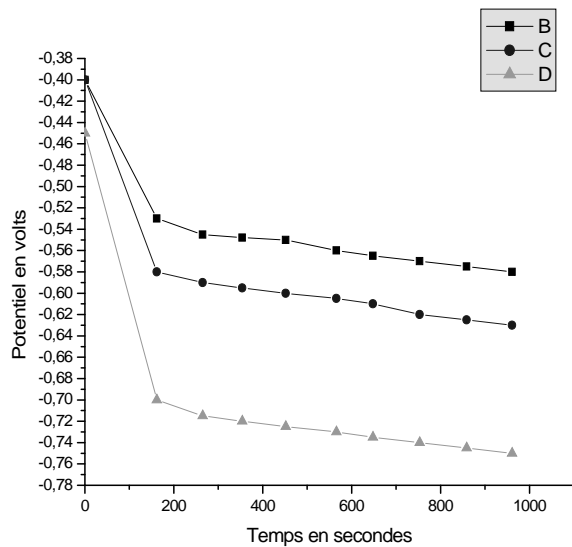
B= 200 ppm $ZnCl_2$, C=600 ppm $ZnCl_2$, D= 400 ppm $ZnCl_2$

Figure 3 : variation du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier XC35 en présence d'inhibiteur $ZnCl_2$

2^{ème} cas : Molybdate de sodium (Na_2MoO_4)

La figure 4 montre la variation du potentiel de corrosion en fonction du temps lors de l'utilisation du molybdate de sodium comme inhibiteur de corrosion. On peut remarquer que la concentration de l'inhibiteur en Na_2MoO_4 possède un effet non négligeable sur la vitesse de corrosion. Plus les valeurs de Na_2MoO_4 dans la solution de NaCl sont élevées, plus les valeurs du potentiel de corrosion sont moins importantes et par conséquent il y a dépôt du film protecteur sur l'acier, ce qui entraîne automatiquement une diminution même légère de la corrosion. Cependant l'efficacité de ce réactif reste relativement faible par rapport à celle de l'inhibiteur $ZnCl_2$.

Effet des inhibiteurs de corrosion $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 et $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$ sur le comportement de l'acier pour armature à béton en milieu oxydant NaCl

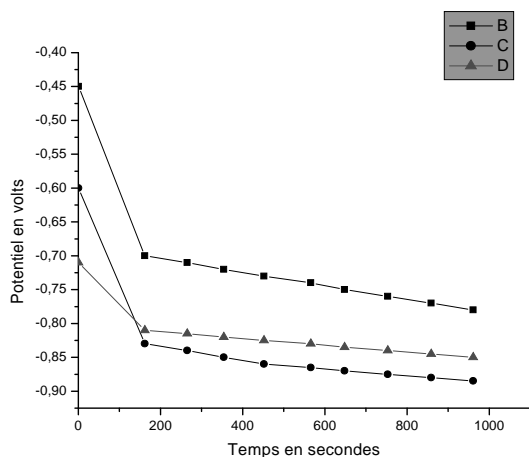


B= 200 ppm Na_2MoO_4 , C= 400 ppm Na_2MoO_4 , = 600 ppm Na_2MoO_4

Figure 4 : variation du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier XC35 en présence d'inhibiteur Na_2MoO_4

3^{ème} cas : inhibiteur mixte ($ZnCl_2 + Na_2MoO_4$)

Le mélange utilisé est constitué de deux inhibiteurs à savoir le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) avec une concentration fixe de 400 ppm et le molybdate de sodium (Na_2MoO_4) avec différentes concentrations de 200, 400 et 600 ppm. Les résultats obtenus par la méthode galvanostatique sont représentés par les courbes de la figure 5 qui mettent en évidence l'efficacité de cet inhibiteur qui est relativement meilleure et la corrosion devient moins importante avec l'augmentation de la concentration du molybdate de sodium. Les valeurs du potentiel de corrosion sont relativement élevées que celles obtenues lors des expériences précédentes.



B= 200 ppm $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$, C= 600 ppm $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$, D= 400 ppm $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$

Figure 5 : variation du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier XC35 en présence d'inhibiteur $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$

Méthode de la masse perdue

On a retenu dans cette méthode les mêmes conditions d'expériences que celles utilisées dans la méthode galvanostatique, à savoir en absence d'inhibiteurs avec une solution de NaCl titrée à 0,1, 0,4 et 1 mole et en présence d'inhibiteurs $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 et $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$ titrés à 200, 400 et 600 ppm. Les résultats obtenus sont représentés par les figures 6 et 7 qui mettent en évidence les pertes de masse en fonction des concentrations.

Effet des inhibiteurs de corrosion $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 et $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$ sur le comportement de l'acier pour armature à béton en milieu oxydant NaCl

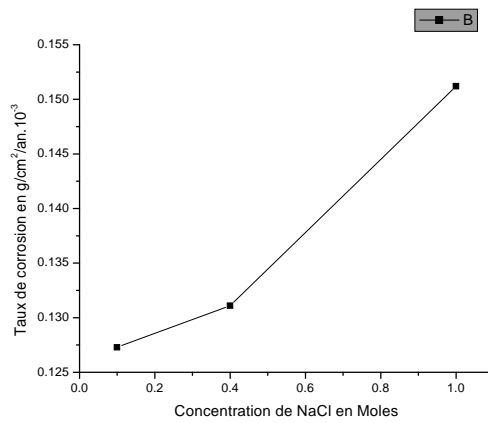
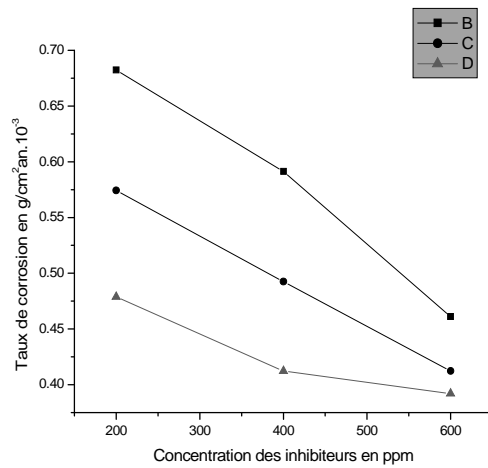


Figure 6 : Taux de corrosion de l'acier XC35 en fonction de la concentration de NaCl

Les valeurs de taux de corrosion obtenues lors de l'utilisation d'inhibiteurs sont représentées par les courbes de la figure.7. La concentration optimale pour les trois inhibiteurs utilisés a montré une valeur optimale de 600 ppm. Il est à noter que l'inhibiteur mixte a conduit à des valeurs de taux de corrosion relativement basse.



B= $ZnCl_2$, C= Na_2MoO_4 , D= $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$

Figure 7 : Taux de corrosion de l'acier XC35 en fonction des concentrations des inhibiteurs $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 et $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$ dans une solution à 1 Mole de NaCl

CONCLUSION

A la suite de cette série d'analyse comparative, on a constaté que les ions chlorures sont responsables de la corrosion par piquuration des armatures d'acier, qui se manifeste non seulement par une détérioration du béton mais également par une perte d'adhérence et une diminution du diamètre effectif des barres d'armatures, ce qui peut avoir pour conséquence de remettre en cause l'intégrité de la structure. Cependant les résultats obtenus lors de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion ont montré que leur mode et leur efficacité diffèrent d'un inhibiteur à un autre.

On peut aussi retenir que la concentration de 600 ppm représente l'optimum pour les trois inhibiteurs et l'inhibiteur mixte $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$ a montré une efficacité relativement meilleure en comparaison avec les autres inhibiteurs utilisés dans ce contexte. Les grandes valeurs de taux de corrosion sont obtenues sans présence d'inhibiteurs et les faibles valeurs sont obtenues en présence de l'inhibiteur mixte $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CAFFERTY M.C. (1979). E.J. Electrochem. Soc., 126 (3), p.385.
- CAPRANI A. et al. (1975). Application des méthodes électrochimiques à l'étude des inhibiteurs de corrosion, 4ème Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, p.517.
- CROLET J.L. (1994). Du mécanisme général au mécanisme particulier de la corrosion localisée, 405-423.
- DONALD D.D. (1981). Electrochemical corrosion testing, ASTM Publication, Philadelphia, p.110.
- GOUDA V.K., SAYED S.M. (1973). British corrosion journal, 8, p.71.
- NATHAN C.C. (1973). Corrosion inhibitors, Nace Publ., p.34.
- TURGOOSE S. (1988). Chemical inhibitors for corrosion control, the royal society of chemistry industrial division, p.107.
- UHLING H.H. (1973). TRIADIS D., STERN M. (1955). J. Electrochem. Soc. 102, p.59.