

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Cotutelle internationale avec :

Présentée et soutenue par :

Oly Miharisoa VOLOLONIRINA

Le 22 Septembre 2011

Titre :

Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la
maintenance dans le béton armé

ED MEGEP : Génie civil

Unité de recherche :

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse

Directeur(s) de Thèse :

Ginette ARLIGUIE

Alain SELLIER

Rapporteurs :

William PRINCE-AGBODJAN, INSA Rennes
 Benoit BISSONNETTE, Université Laval, Québec

Autre(s) membre(s) du jury :

Guy TACHE, CEFRACOR
 Gilles ESCADEILLAS, LMDC Toulouse
 Gilles PINGANAUD, PAREX LANKO (invité)

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à adresser mes remerciements à Roland Carnet et Paulo Goncalo de la société Parex Lanko. Je manifeste également ma gratitude à l'égard de Gilles Pinganaud, l'instigateur de ce projet de thèse ainsi qu'au personnel du CIP de Saint-Quentin Fallavier de m'avoir intégrée au sein de leur équipe.

J'exprime ensuite ma reconnaissance envers mes directeurs de thèse Alain Sellier et Ginette Arliguie pour m'avoir fait confiance dans la réalisation de cette thèse mais également pour leur qualité humaine ainsi que leur grand professionnalisme dont j'ai grandement profité.

Je manifeste ma gratitude à Gilles Escadeillas, Directeur du LMDC de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je souhaite aussi adresser mes remerciements à mes rapporteurs Benoit Bissonnette et William Prince d'avoir pris le temps d'examiner mon travail ainsi que pour leurs remarques qui m'ont permis de l'améliorer. Merci également aux autres membres du jury de thèse Guy Taché, Gilles Pinganaud et Gilles Escadeillas.

Merci aussi à toute l'équipe du LMDC qui, d'une façon ou d'une autre, a contribué à la bonne réalisation de ce travail : les enseignants chercheurs en particulier Bernard Perrin, le personnel technique et administratif pour leur aide précieuse et leur gentillesse. Une pensée amicale pour tous les doctorants : Ismahan, Fabrice, Pierre-Yves, Youcef, Sam, Wanis... du M2R 2004-2005, Noria, Zora, Cuong, Sifaques... du bureau 13, Fatma, Rachida, Jean-Chills, Batian, Pierre, Tru... du bureau 316, Pauline, Christelle, Fidy, Paco, Nary, Ndriana, Wahid, Vincent, Antoine, ... et tous les autres que j'ai pu côtoyer durant ces quelques années.

Je dédie ce travail à mes parents et à ma famille à Madagascar qui m'ont toujours encouragé malgré la distance qui nous a séparés. Merci également à ma belle-famille. Merci à Nanosy mon compagnon de tous les jours, fussent-ils beaux ou mauvais. À mon fils Nandimby, mon moteur durant ces années de thèse, et à ma fille Kaliana.

Merci à Dieu pour cette grande aventure qu'est la vie.

*"...And never fear where this life takes you to, for you know I will always be there for you
Won't you look at what we have right now, all things will come to us in time
If you'd only believe what your love means to me"*

Table des matières

Introduction générale.....	5
A. CONNAISSANCES PRELIMINAIRES.....	7
I La corrosion.....	8
I.1 Les différentes formes de corrosion aqueuse	8
I.2 Nature électrochimique de la corrosion aqueuse.....	9
I.3 Aspects thermodynamique et cinétique de la corrosion	10
I.4 Les méthodes de mesure électrochimique de la corrosion	16
II La corrosion de l'acier dans le béton	23
II.1 Processus de corrosion dans le béton.....	23
II.2 Dépassivation des armatures dans le béton	24
II.3 Spécificités des mesures électrochimiques de la corrosion dans le béton	28
III Protection contre la corrosion des armatures du béton	30
IV Les inhibiteurs de corrosion.....	30
IV.1 Les inhibiteurs minéraux.....	31
IV.2 Les inhibiteurs organiques.....	32
IV.3 Inhibition de la corrosion par les phosphates et polyphosphates.....	36
IV.4 Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton.....	37
IV.5 Le glycérophosphate	41
IV.6 Caractérisation électrochimique des inhibiteurs de corrosion pour béton	48
V Synthèse de la recherche bibliographique	51
B. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	53
I Description des matériaux utilisés	54
I.1 Matériaux cimentaires	54
I.2 Aciers d'armature.....	56
I.3 Inhibiteur de corrosion	57
II Caractérisation des éprouvettes de mortier et de béton	60
II.1 Caractéristiques du béton frais	60
II.2 Caractéristiques des matériaux durcis.....	60
III Essais de caractérisation de l'inhibiteur de corrosion	61
III.1 Propriétés capillaires.....	61
III.2 Caractérisation chimique.....	62
IV Etudes des interactions de l'inhibiteur avec la matrice cimentaire	64
IV.1 Stabilité en fonction du pH.....	64
IV.2 Interaction de l'inhibiteur avec la pâte de ciment.....	65
IV.3 Etude des interactions entre la chaux et l'inhibiteur.....	66
IV.4 Dosage de l'inhibiteur dans la matrice cimentaire.....	67
V Etude de l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés de transfert de la matière cimentaire	70
V.1 Porosité accessible à l'eau	71
V.2 Coefficient d'absorption capillaire	71
V.3 Détermination du coefficient de migration des chlorures.....	72
V.4 Essai de perméabilité à l'oxygène.....	74
VI Evaluation de l'efficacité inhibitrice sur l'armature du béton.....	75

VI.1	Essais en solution	75
VI.2	Essais sur éprouvettes de mortier et de béton.....	78
C.	RESULTATS	85
I	Caractérisation des éprouvettes de mortier et de béton	86
II	Caractérisation de l'inhibiteur de corrosion	86
II.1	Propriétés capillaires	86
II.2	Caractérisation chimique.....	87
III	Etude de la stabilité de l'inhibiteur de corrosion.....	97
III.1	Stabilité de la matière active en fonction du pH	97
III.2	Interaction de l'inhibiteur avec la pâte de ciment.....	102
III.3	Etude des interactions entre la chaux et l'inhibiteur.....	106
III.4	Dosage de l'inhibiteur dans la matrice cimentaire.....	108
IV	Etude de l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés de transfert de la matrice cimentaire	121
IV.1	Porosité accessible à l'eau	121
IV.2	Coefficient d'absorption capillaire	122
IV.3	Détermination du coefficient de migration des chlorures.....	124
IV.4	Essai de perméabilité à l'oxygène.....	126
IV.5	Synthèse des essais de transfert	129
V	Etude de l'efficacité inhibitrice sur l'armature du béton	130
V.1	Essais en solution.....	130
V.2	Essais sur éprouvettes de mortier ou de béton	137
V.3	Synthèse de l'étude de l'efficacité inhibitrice sur l'armature du béton	144
D.	MODELISATION	145
I	Transferts hydriques et gazeux dans les matériaux cimentaires.....	146
I.1	La perméation	147
I.2	La diffusion	149
I.3	Modélisation des transferts d'humidité en milieu non saturé.....	152
II	Modélisation de la pénétration de la matière active dans le béton.....	158
II.1	Modèle considéré	158
II.2	Equations constitutives	159
II.3	Calage du modèle de transfert hydrique sur les essais de remontée capillaire 166	
II.4	Etudes paramétriques de l'imprégnation par la matière active dans les corps d'épreuves cylindrique à 50% de saturation initiale	168
III	Modélisation de l'influence de la matière active sur le courant de corrosion.....	181
III.1	Objectifs	181
III.2	Modélisation de la limite diffusive des courants galvaniques.....	181
III.3	Etude théorique de la corrosion galvanique intégrant la limite diffusive	189
IV	Conclusion de la modélisation	196
	Conclusions et perspectives	197
	Références bibliographiques	201
	ANNEXES	I
	Liste des figures	I
	Liste des tableaux	VIII

Introduction générale

Face aux enjeux actuels du développement durable et de la maîtrise de l'utilisation des ressources naturelles, il est fondamental d'intégrer dans tout projet de construction la notion de durabilité de façon à disposer de structures susceptibles de résister aux agressions extérieures et à l'usure du temps. La durabilité des constructions dépend en grande partie des matériaux utilisés.

Avec une production annuelle de cinq milliards de mètres cube, le béton se trouve parmi les matériaux les plus utilisés notamment à cause de la multitude de formulations possibles qui offre des choix infinis au niveau esthétique. Au niveau mécanique, le béton ordinaire, qui est le plus utilisé, est capable de supporter des efforts de compression importants (15 à 60MPa) alors que sa résistance aux efforts de traction est très faible. C'est pour pallier cette insuffisance que des barres d'acier ou armatures sont placées dans les zones de forte traction.

Toutefois, en fonction du milieu environnant, de la qualité médiocre du béton ou de l'insuffisance de l'épaisseur d'enrobage, les armatures peuvent être sujettes à des dégradations. Les opérations de surveillance organisée sur le parc des ponts routiers du réseau national français montrent que de nombreux ponts ou éléments de ponts en béton armé présentent des dégradations du matériau dont une des principales causes est la corrosion des armatures [AFGC, 2004]. D'après la même référence, la corrosion des armatures est également la principale cause de dégradation des ouvrages dans les autres pays d'Europe.

Face aux dommages causés par la corrosion des armatures des ouvrages en béton armé, plusieurs solutions sont mises à disposition des constructeurs afin d'atténuer le phénomène. Parmi ces solutions, il y a les inhibiteurs de corrosion qui ont fait leur apparition dans la construction dans les années 70 après avoir fait leur preuve dans d'autres domaines tels que l'aéronautique ou l'industrie pétrolière.

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques qui, selon la procédure d'application employée, peuvent être utilisées à titre préventif ou curatif vis-à-vis de la corrosion des armatures.

Ce travail de thèse est réalisé en collaboration avec la société PAREX LANKO au sein du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse. Il s'agit de l'étude d'un inhibiteur de corrosion commercialisé par la société PAREX LANKO. L'inhibiteur en question est à base de glycérophosphates de sodium et de lithium et peut être appliqué soit à la surface du béton durci soit directement sur l'acier.

Le principal objectif de la thèse est de comprendre le comportement de cet inhibiteur de corrosion dans le béton armé.

Le premier chapitre sera consacré à la revue bibliographique pour définir le contexte des inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton. Dans le deuxième chapitre, il sera question des protocoles utilisés dans la partie expérimentale. Les résultats des expérimentations seront donnés et discutés dans le troisième chapitre. Le dernier chapitre traitera de la modélisation de la pénétration de l'inhibiteur dans le béton et de son action sur la vitesse de corrosion.

A. CONNAISSANCES PRELIMINAIRES

I	La corrosion
II	La corrosion de l'acier dans le béton
III	Protection contre la corrosion des armatures du béton
IV	Les inhibiteurs de corrosion
V	Synthèse de la recherche bibliographique

La corrosion des aciers est l'un des principaux facteurs de dégradation des ouvrages en béton armé. Les inhibiteurs de corrosion se trouvent parmi les différentes alternatives pour lutter contre ce problème. Dans un premier temps, nous allons présenter les différentes formes de corrosion et expliquer le phénomène sous différents aspects : thermodynamique, cinétique et électrochimique. Ensuite, le processus de corrosion et la dépassivation des armatures au sein du béton seront exposés, suivi de l'inventaire des différentes méthodes de protection utilisés contre la corrosion des armatures du béton. Le sujet des inhibiteurs de corrosion sera également abordé avec une partie consacrée à leurs différents modes d'action.

I La corrosion

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant (le dioxygène et le cation H^+ en majorité). La corrosion des métaux est un phénomène naturel. En effet, la plupart des métaux se rencontre naturellement dans les minerais sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates ou de chlorures. Une fois réduits à l'état métallique, ils ont tendance à revenir à l'état d'oxyde naturel qui est leur forme thermodynamiquement stable.

Il existe deux grandes familles de corrosion :

- La corrosion sèche : c'est l'attaque d'un métal par un gaz. C'est un phénomène d'oxydo-réduction avec transfert d'électrons ;
- La corrosion aqueuse : est de nature électrochimique.

Nous nous bornerons à étudier le deuxième phénomène étant donné que c'est celui qui est généralement rencontré dans le béton armé. Après une description globale des différents types de corrosion aqueuse, nous nous intéresserons aux mécanismes sous-jacents.

I.1 Les différentes formes de corrosion aqueuse

I.1.1 Corrosion générale ou uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène [Hélie].

I.1.2 Corrosion localisée

Dans ce cas le métal est mis en présence d'un environnement présentant un comportement sélectif qui peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau qu'au niveau de l'environnement [Hélie] :

- corrosion galvanique : comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque ;
- corrosion par piqûres : elle se caractérise par une attaque très localisée et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète dans le cas d'une quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple. La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées ;
- corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse : elle présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Elle se rencontre dans des zones confinées de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques

rivées, les zones sous dépôts ou les joints. Le mécanisme de l'attaque est avant tout lié à une modification locale de la composition du milieu ;

- corrosion intergranulaire : cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Les cas les plus fréquents de corrosion intergranulaire concernent les aciers inoxydables ;
- corrosion érosion ou corrosion cavitation : elle correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée. Elle affecte particulièrement le cuivre en milieu marin.

1.1.3 Corrosion sous contrainte

Il s'agit d'une fissuration des matériaux sous l'action conjuguée d'une sollicitation mécanique et de l'environnement, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaires ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte [Hélie].

1.2 Nature électrochimique de la corrosion aqueuse

La corrosion aqueuse est le résultat de deux réactions électrochimiques simultanées :

- réaction anodique : passage du métal en solution ou oxydation, dans le cas du fer :

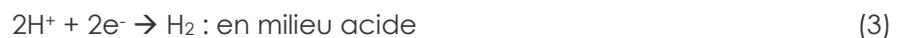


- réaction cathodique : plusieurs réactions sont possibles

- Réduction de l'oxygène dissout dans l'eau



- Réduction de protons avec dégagement d'hydrogène



Lorsque les concentrations en ions ferreux et en hydroxyde le permettent, les produits des deux demi-réactions réagissent entre eux pour former un hydroxyde ferreux insoluble :



Plus tard, sous l'action de l'oxygène dissout, ce composé peut ensuite s'oxyder

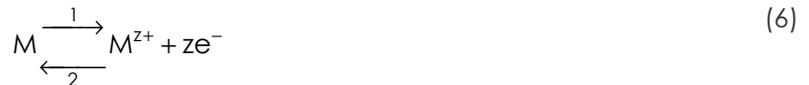
- pour former un composé mixte Fe II/FeIII : Fe_3O_4 (magnétite)
- ou évoluer en espèce FeIII : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hydroxyde ferrique) de couleur brun foncé, Fe_2O_3 (oxyde ferrique ou ferrite), $\alpha\text{-FeOOH}$ ou $\gamma\text{-FeOOH}$ (respectivement goethite et lépidocrocite) de couleur rouge-brun

En fonction de l'état d'oxydation, ces oxydes peuvent atteindre un volume jusqu'à 6 fois plus grand qu'à l'état initial [Tuutti, 1982].

1.3 Aspects thermodynamique et cinétique de la corrosion

1.3.1 Thermodynamique électrochimique

Lorsqu'on plonge un métal M dans une solution conductrice telle que l'eau, les ions métalliques auront tendance à passer en solution. Il se crée alors un équilibre dynamique qui peut être schématisé par la réaction :



Où z est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

Puisqu'il y a un échange d'électrons, l'énergie électrique nécessaire à la réaction peut s'écrire :

$$W_E = zF E \quad (7)$$

Où z est la valence du métal ou le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction, F est le nombre de Faraday (égal à 96500 C.mol⁻¹) et E, aussi appelé potentiel réversible de la réaction d'électrode, représente la différence de potentiel entre le métal M et la solution contenant les ions M^{z+}. D'autre part, en appliquant la relation exprimant la variation d'enthalpie libre de la réaction, on a, d'après [Hélie] :

$$\Delta G_{r,C} = \Delta G_{r,C}^0 + RT \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]} \quad (8)$$

Où $\Delta G_{r,C}$ est la variation d'enthalpie libre chimique produite par la réaction de dissolution ;

$\Delta G_{r,C}^0$ est l'enthalpie libre chimique standard de réaction à la température considérée ;

[M] est l'activité des atomes métalliques dans le métal (égale par définition à 1) ;

[M^{z+}] la concentration en ions métalliques dans la solution ([M^{z+}] = 1) ;

R est la constante universelle des gaz parfaits (égal à 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) ;

T est la température exprimée en degré Kelvin.

Comme pour le cas d'une réaction chimique, l'enthalpie libre de la réaction électrochimique égale à la somme de l'enthalpie libre de réaction chimique et de l'énergie électrique est nulle. L'égalité des relations donne alors :

$$zF E = \Delta G_{r,C}^0 + RT \ln[M^{z+}] \quad (9)$$

soit :

$$E = \frac{\Delta G_{r,C}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}] \quad (10)$$

et en posant :

$$E_0 = \frac{\Delta G_{r,C}^0}{zF} \quad (11)$$

on obtient la relation de Nernst d'une réaction d'électrode :

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}] \quad (12)$$

E_0 étant le potentiel standard de l'électrode de métal M. Les valeurs de E_0 sont déterminées à partir d'une électrode de référence telle que l'électrode standard à l'hydrogène¹.

Ces valeurs constituent l'échelle de Nernst qui classe les métaux selon leur tendance à passer en solution à 25° C (Figure 1).

¹ Les électrodes de référence sont des électrodes impolarisables. L'électrode standard à l'hydrogène (ESH) est l'électrode de référence absolue. Elle est constituée d'un métal inerte, tel que le platine, plongé dans une solution d'acide normale à 25°C dans laquelle on effectue un barbotage d'hydrogène sous une pression de 1 atmosphère. Elle est difficile à réaliser et on a plus souvent recours à l'électrode au calomel saturé (ECS).

Équilibres	Eo à 25° C (Volts)
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 1,5
$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 1,188
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+ 0,799
$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,796
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,337
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,126
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,136
$\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0,20
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,257
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,440
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0,74
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,763
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 1,66

Figure 1. Potentiels standards d'électrode par rapport à l'hydrogène [Hélié]

Cette classification permet de distinguer les métaux dits « nobles » tels que l'or, l'argent ou le cuivre qui ne seront pas attaqués par l'eau car ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. On remarque aussi l'existence de métaux moins « nobles » que le fer, tel que le zinc, qui seront alors utilisés dans la protection industrielle du fer, de type « galvanisation ».

De nombreuses réactions d'électrode, et notamment celles conduisant à la formation d'oxydes en milieux aqueux, font intervenir les ions H^+ .

La stabilité d'un métal dans l'eau dépend alors :

- du pH, qui détermine la concentration d'ions H^+ dans l'eau ;
- du potentiel électrique de la pièce en fer par rapport à la solution, qui détermine la capacité des électrons à quitter le métal.

C'est ce qui a été défini par les diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de Pourbaix [Pourbaix, 1963]. La Figure 2 représente le diagramme potentiel-pH du fer.

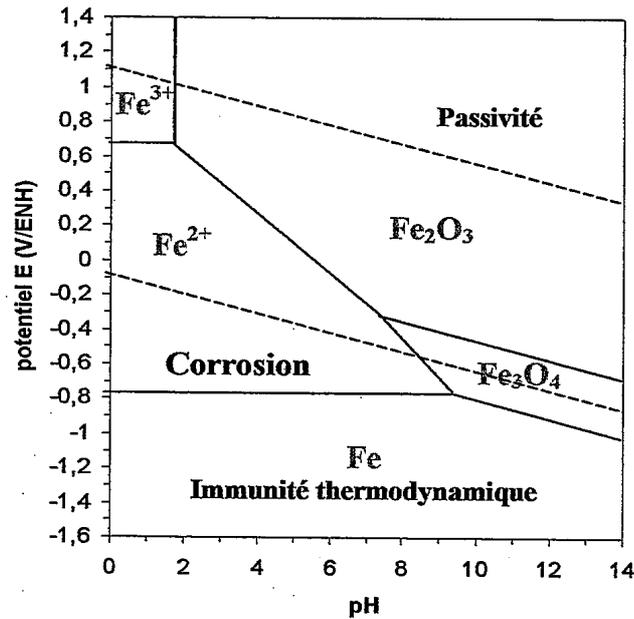


Figure 2. Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C (Conditions théoriques d'immunité et de passivation du fer à 25°C (pour $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$) [Pourbaix, 1963]

Ce diagramme, établi pour une température de 25°C et une concentration des espèces dissoutes de $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (ions simples ou oxydes), permet de définir, en fonction du pH, 4 domaines différents :

- Immunité du métal : zone de stabilité du fer ;
- Corrosion du métal : zone où le fer est soluble sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ;
- Passivation du fer : zone de stabilité des oxydes qui protègent le fer Fe_2O_3 et Fe_3O_4 ;
- Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique : zone délimitée par les droites parallèles en traits pointillés.

Ainsi, en milieu acide et neutre, le fer peut se corroder, alors qu'en milieu alcalin, il se trouve dans une zone de passivité.

Toutefois, les diagrammes de Pourbaix sont construits à partir de données thermodynamiques : ils n'apportent donc aucune donnée quant à la vitesse des réactions de transformations qu'ils peuvent indiquer. Si la corrosion est thermodynamiquement possible, elle est conditionnée par une cinétique favorable.

1.3.2 Cinétique électrochimique

La cinétique électrochimique est appréhendée grâce aux courbes intensité - potentiel.

1.3.2.a. Equation de Butler-Volmer

Nous avons vu précédemment la notion de potentiel réversible dans le cas d'un métal M plongé dans une solution contenant des ions M^{z+} . Ce potentiel traduit l'état d'équilibre, en absence de corrosion.

Pour déséquilibrer ce système, il faut polariser l'électrode en accélérant une des deux demi réactions : la réaction d'oxydation du métal pour une polarisation anodique ou la réaction de réduction dans le cas d'une polarisation cathodique.

On considère que ces réactions ont lieu à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Deux processus complémentaires interviennent dans la réaction électrochimique :

- transfert électronique entre l'électrode et l'électrolyte ;
- transport de matière entre la solution et la surface de l'électrode : ce transport peut avoir lieu par diffusion, convection ou migration.

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant :

$$J = z F v \quad (13)$$

J : densité de courant de transfert de charges (A.m⁻²) ;

z : valence du métal ;

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹) ;

v : vitesse de réaction (mol.s⁻¹.m⁻²)

On définit ainsi une vitesse de réaction anodique v_a et une vitesse de réaction cathodique v_c auxquelles correspondent respectivement les densités de courants J_a et J_c tel qu'à l'équilibre électrochimique on a en valeurs absolues v_a = v_c et J_a = J_c.

La loi de vitesse de transfert de charge est donnée par la relation de Butler-Volmer de l'électrode :

$$J = J_0 \left[\underbrace{\exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta\right)}_{\text{composante anodique}} - \underbrace{\exp\left(- (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right)}_{\text{composante cathodique}} \right] \quad (14)$$

J₀ : densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre tel que |J₀| = |J_a| = |J_c|

α : coefficient de transfert de charge entre les deux réactions partielles anodique et cathodique (0 < α < 1)

η = E - E_{rev} : surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} pour laquelle |J₀| = |J_a| = |J_c| et J = 0

Par convention, la densité du courant J est :

- Positive si l'électrode est le siège d'une oxydation (intensité anodique)
- Négative si elle est le siège d'une réduction (intensité cathodique).

Une représentation type de la densité des courants anodique et cathodique d'une réaction d'électrode est donnée sur la Figure 3.

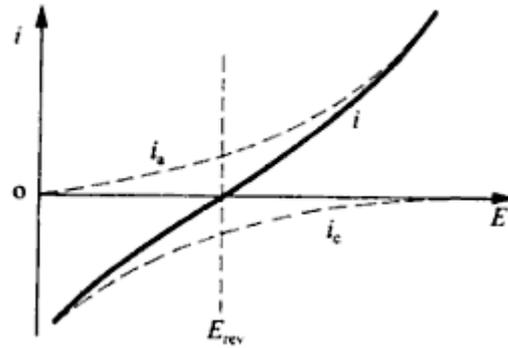


Figure 3. Densité des courants partiels anodique (i_a) et cathodique (i_c) d'une réaction d'électrode (échelle linéaire) [Landolt, 1993]

1.3.2.b. Droites de Tafel

Pour des valeurs importantes de la surtension η , l'une ou l'autre des réactions anodique ou cathodique devient négligeable.

Dans le cas de polarisation anodique η_a ou cathodique η_c , on aura respectivement :

$$J = J_a = J_0 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta_a\right) \quad (15)$$

$$J = J_c = J_0 \exp\left(- (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta_c\right) \quad (16)$$

Ce qui permet de définir les coefficients de Tafel anodique ou cathodique :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \quad (17)$$

On remarque que les coefficients de Tafel anodique et cathodique ne sont pas indépendants :

$$\frac{RT}{zF} \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) = 1 \quad (18)$$

Les surtensions anodique η_a ou cathodique η_c peuvent alors être directement reliées aux courants grâce aux coefficients de Tafel :

$$\eta_a = \beta_a \ln\left(\frac{J_a}{J_0}\right) \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln\left(\frac{J_c}{J_0}\right) \quad (19)$$

La courbe $\log_{10}(J)$ en fonction de E (Figure 4) est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques J_0 , β_a et β_c . Dans ce cas, les droites de Tafel sont données par les équations (20) et (21)

$$\log_{10}(J_a) = \frac{\eta_a}{2,3\beta_a} + \log_{10}(J_0) \text{ pour la branche anodique} \quad (20)$$

$$\log_{10}(J_c) = \frac{-\eta_c}{2,3\beta_c} + \log_{10}(J_0) \text{ pour la branche cathodique} \quad (21)$$

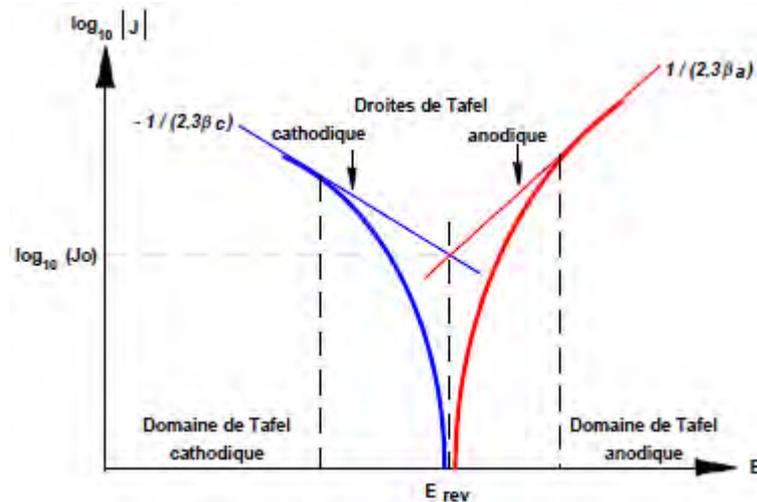


Figure 4. Densité de courant anodique et cathodique en valeur absolue et droites de Tafel d'une réaction d'électrode (échelle semi-logarithmique)[Hélie]

La Figure 4 montre que ces droites de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. Leur intersection correspond à la valeur de la densité de courant d'échange J_0 en condition d'équilibre ($|J_0| = |J_a| = |J_c|$).

1.4 Les méthodes de mesure électrochimique de la corrosion

1.4.1 Mesure du potentiel de corrosion thermodynamique $E_{corr}=f(t)$

C'est le potentiel que prend un métal ou un alliage métallique par rapport à un électrolyte donné. Il est aussi appelé potentiel libre, potentiel à circuit ouvert ou potentiel d'abandon.

La mesure du potentiel de corrosion est une méthode stationnaire qui consiste à mesurer la différence de tension entre l'armature et une électrode de référence, en se basant sur l'équation de Nernst. Il s'agit d'une quantité thermodynamique. La différence de potentiel mesurée dépend des conditions expérimentales et de l'état de corrosion de l'acier mais ne fournit aucun renseignement sur la vitesse de corrosion, puisque comme nous venons de le voir, ce sont les coefficients de Tafel qui permettent d'accéder à la cinétique de la corrosion.

1.4.2 Tracé de la courbe de polarisation

La relation de Butler – Volmer a été établie en se basant sur la réaction d'oxydo-réduction représentative de la corrosion d'un métal.

En réalité, comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe 1.2, la corrosion provient du couplage électrique de deux électrodes réversibles et est constituée par deux réactions électrochimiques couplées correspondant à l'oxydation du métal à l'anode et la réduction de l'oxydant présent dans la solution. La courbe obtenue est appelée courbe de polarisation et résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant (Figure 5).

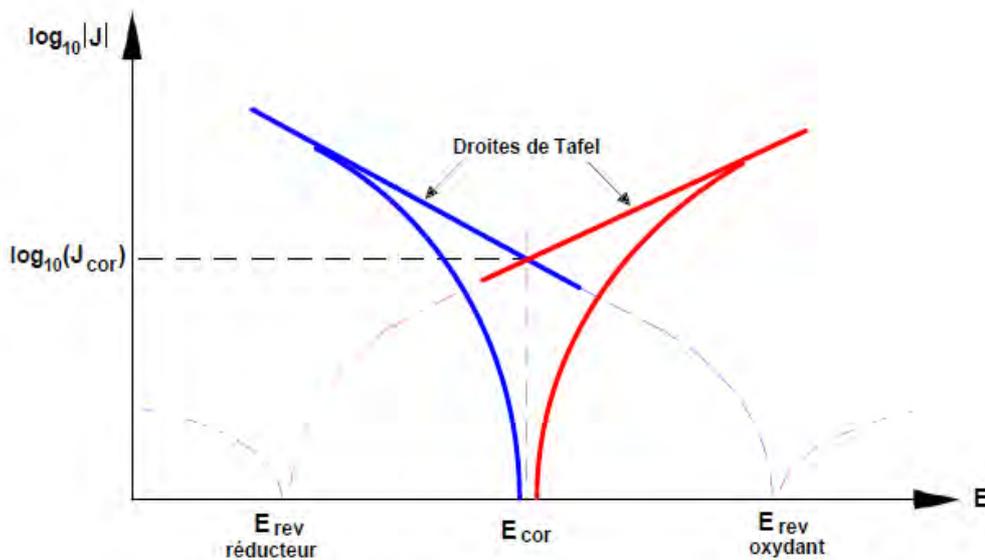


Figure 5. Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log) [Hélie]

Elle permet de connaître la valeur de la densité de courant de corrosion J_{cor} et du potentiel de corrosion E_{cor} qui est défini comme le potentiel au repos (ou réversible) de l'électrode mixte lorsque le circuit est fermé. Contrairement au potentiel à circuit ouvert qui est une quantité thermodynamique, le potentiel de corrosion est une quantité cinétique dont la valeur dépend des paramètres qui dictent la rapidité des réactions anodiques et cathodiques présentes [Landolt, 1993]

Pour le tracé de la courbe de polarisation, on peut imposer soit le potentiel (polarisation potentiostatique) pour obtenir une courbe $I=f(E)$ soit le courant (polarisation galvanométrique) qui donne la fonction $E=f(I)$. La première méthode est la plus utilisée. La détermination se fait à l'aide d'un potentiostat (Figure 6).

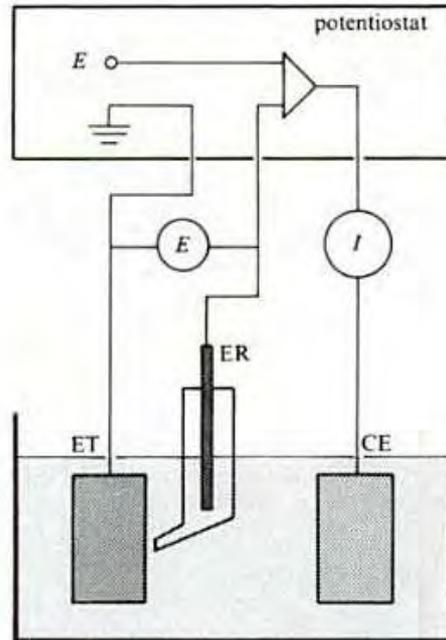


Figure 6. Représentation d'un potentiostat. E : potentiel, I : courant, ER : électrode de référence, ET : électrode de travail, CE : contre-électrode [Landolt, 1993]

Il s'agit d'un appareil qui permet, par l'intermédiaire d'un amplificateur, de fixer et de maintenir constante la valeur de la différence de potentiel E entre une électrode de travail (ET) et une électrode de référence (ER). Après un certain temps, on mesure la valeur du courant I qui s'établit dans le circuit entre l'électrode de travail et une contre-électrode (CE).

En ce qui concerne la mesure expérimentale de la courbe de polarisation, le principe de la mesure consiste à faire varier le potentiel par rapport au potentiel de corrosion de l'armature sur une intervalle assez large (aux alentours de $\pm 250\text{mV}$).

En exprimant le logarithme de la densité du courant en fonction du potentiel, on obtient les courbes de Tafel qui permettent de déterminer le potentiel de corrosion, le courant de corrosion ainsi que les coefficients de Tafel.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle mobilise des courants de corrosion importants et aboutit par conséquent à une altération du métal étudié.

En général, les systèmes de polarisation sont contrôlés par les équations de Tafel. Toutefois, il peut y avoir des complications telles que :

- Les systèmes contrôlés par la diffusion ou la vitesse à laquelle les réactifs arrivent à la surface du métal ;
- La formation d'oxyde, qui peut ou ne peut pas conduire à la passivation, et pouvant altérer la surface de l'échantillon testé.
- La chute de tension, qui résulte du courant traversant la résistance de la solution électrolytique et peut provoquer des erreurs dans le système cinétique.

Ce dernier effet, s'il n'est pas trop sévère peut être corrigée par la compensation de la chute ohmique.

1.4.3 Mesure de la résistance de polarisation linéaire

Elle consiste à imposer de petites variations de potentiel autour du potentiel de corrosion à l'équilibre, ce qui évite notamment d'altérer l'anode. La résistance de polarisation est le rapport entre le potentiel appliqué et la réponse en courant qui en résulte.

Au voisinage du potentiel de corrosion, la courbe du courant en fonction de la tension $I = f(E)$ est approchée par sa tangente. La résistance de polarisation R_p est définie comme la pente de cette tangente obtenue à $i=0$ [Norme 1, ASTM G59-97] (Figure 7).

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{i=0, dE/dt=0} \quad (22)$$

Dans le cas d'une surtension $\eta = E - E_{cor}$ relativement faible, il est admissible de remplacer les relations exponentielles, dans la relation de Butler – Volmer (14), par leur développement limité au premier ordre ($e^x = 1+x$ et $e^{-x}=1-x$).

On obtient alors la valeur du courant en fonction de la différence de potentiel :

$$I_{cor} = I_a + I_c = I_{cor} \left\{ \frac{2,303}{\beta_a} \eta + \frac{2,303}{\beta_c} \eta \right\} \quad (23)$$

En connaissant R_p , on peut ensuite définir l'intensité du courant de corrosion. En effet, à partir de l'équation de Butler-Volmer, Stern et Geary [Stern & Geary, 1957] ont fait l'hypothèse de la relation suivante :

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right) = \left(\frac{1}{2,303 I_{cor}} \right) \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{I_{cor}} \quad (24)$$

Où β_a et β_c sont respectivement les coefficients de Tafel anodique et cathodique et $B = \frac{1}{2,303} \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c}$

Cette relation traduit bien que la relation courant-potentiel est stationnaire et que plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus le courant de corrosion est faible.

La mesure de la résistance de polarisation est valable uniquement dans le cas des corrosions uniformes et contrôlées par transfert de charges, non par la diffusion, et d'un système à l'état stationnaire.

La vitesse de balayage du potentiel doit être suffisamment faible afin de respecter la stationnarité du système.

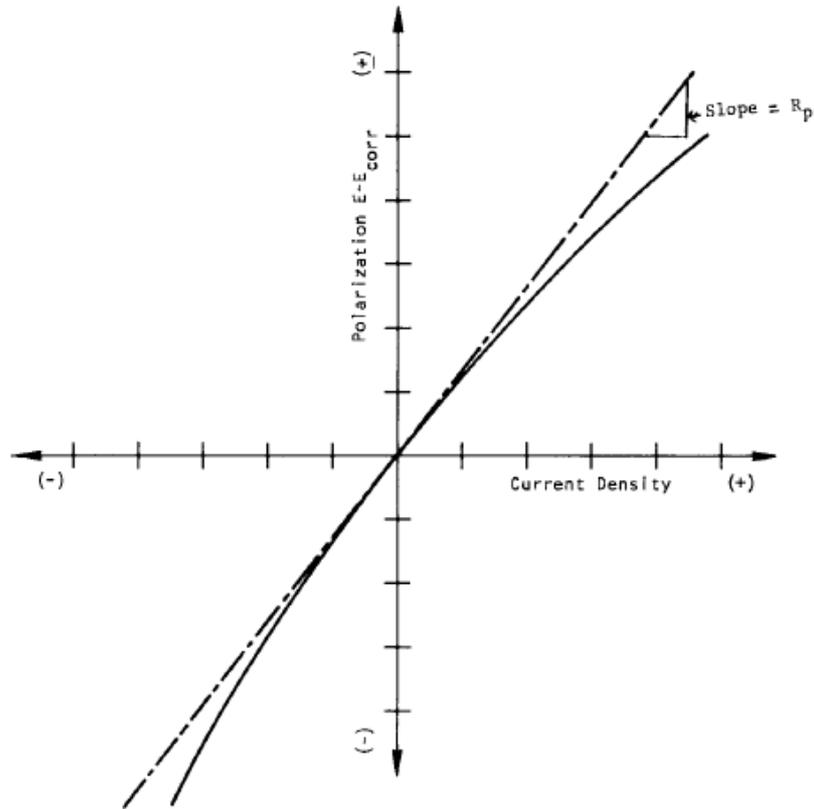


Figure 7. Courbe de polarisation linéaire [Norme 1]

1.4.4 Mesure de la chute ohmique

Quand on fait circuler le courant entre deux électrodes dans une solution conductrice, il existe toujours des régions de la solution où les potentiels sont différents. Une majeure partie du changement de potentiel se passe au voisinage de la surface des électrodes. A cet endroit, les gradients de potentiel sont dus en grande partie aux gradients de concentration ionique qui existent à la surface du métal. De ce fait, il y a toujours une différence ou chute de potentiel due au passage du courant à travers la résistance jusqu'au cœur de la solution. Cette résistance, plus ou moins forte selon la nature de l'électrolyte et la distance des électrodes est appelée "chute ohmique" ou résistance de l'électrolyte [Gamry].

Le courant qui passe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, ou la contre-électrode, crée un gradient de potentiel dans l'électrolyte. Le potentiel mesuré $E_{\text{mesuré}}$ correspond à la somme du potentiel de l'électrode et de la chute ohmique R_u [Landolt, 1993] :

$$E_{\text{mesuré}} = E + R_u \cdot I_{\text{app}} \quad (25)$$

Où R_u est la chute ohmique et I_{app} est le courant appliqué.

A titre d'exemple, la Figure 8 montre l'influence de la chute ohmique sur la forme de la courbe de polarisation cathodique.

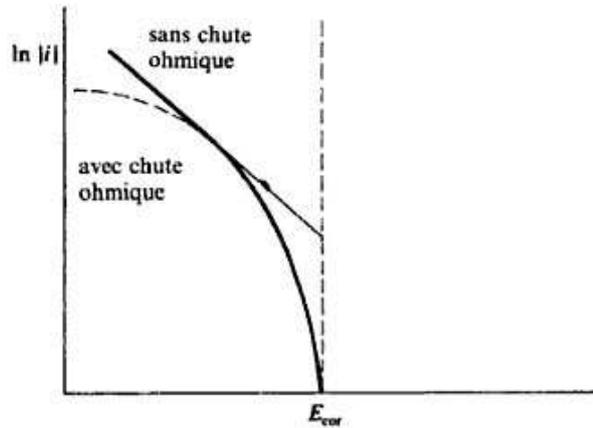


Figure 8. Influence de la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence sur la forme d'une courbe de polarisation cathodique [Landolt, 1993]

Quelle que soit la méthode expérimentale utilisée, il faut minimiser l'influence de la chute ohmique.

1.4.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal solution (transfert de charge, diffusion, adsorption...).

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal, de pulsation $\omega = 2\pi f$ (f étant la fréquence) et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence.

L'impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne :

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \quad (26)$$

Il en découle deux types de tracé, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode.

La technique d'impédance électrochimique permet entre autres de déterminer la valeur de la résistance de l'électrolyte.

En effet, la réponse d'une électrode en contact avec un électrolyte est souvent représentée par un circuit simplifié ou circuit de Randles [Randles, 1941] (Figure 9).

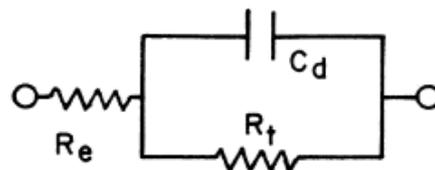


Figure 9. Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique (Circuit de Randles)

Le circuit de Randles est constitué de la résistance électrolytique R_e en série avec la combinaison parallèle d'une capacité de double couche C_d (décrite par le modèle de Gouy-Chapman-Stern) et de la résistance de transfert de charge de la réaction de corrosion R_t qui peut être assimilée à la résistance de polarisation R_p .

L'impédance est alors donnée par l'équation :

$$Z = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega C_d R_p} \quad (27)$$

Le diagramme de Nyquist qui en découle est représenté sur la Figure 10 :

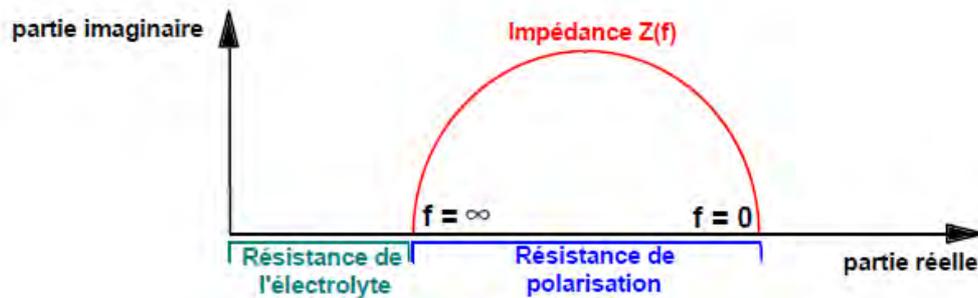


Figure 10. Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique (f : fréquence) [Hélie]

1.4.6 Méthode gravimétrique

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔP subie par un échantillon de surface S , pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion, exprimée en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$, est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{\Delta P}{S.t} \quad (28)$$

Les valeurs obtenues sont globales et cette méthode ne donne pas la vitesse de corrosion instantanée. On peut toutefois relier théoriquement la perte de masse et le courant de corrosion (loi de Nernst). Les résultats de Vu confirment l'applicabilité de cette méthode puisque la perte de masse et les courants sont statistiquement concordants [Vu, 2011].

II La corrosion de l'acier dans le béton

La couche d'enrobage du béton procure à l'armature une protection chimique grâce au pH élevé (de l'ordre de 13 à 13,5) maintenu par la dissolution de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et la présence des bases alcalines dans la solution interstitielle ainsi qu'une protection physique due à une résistance à la diffusion des gaz et aux sels (notamment les chlorures). Dans ce cas, l'armature est passivée par une pellicule de $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Ce chapitre s'intéresse alors au processus qui est à l'origine de la corrosion dans le béton.

II.1 Processus de corrosion dans le béton

Pour que l'acier dans le béton se corrode, les 3 conditions suivantes doivent être remplies en même temps [Carpio Perez 1991]:

- présence d'un électrolyte de forte conductivité ionique, en l'occurrence la solution interstitielle du béton ;
- présence d'oxygène en quantité suffisante dans la zone cathodique ;
- dépassivation de l'acier par des agents agressifs.

Le processus de corrosion dans le béton est illustré par la Figure 11.

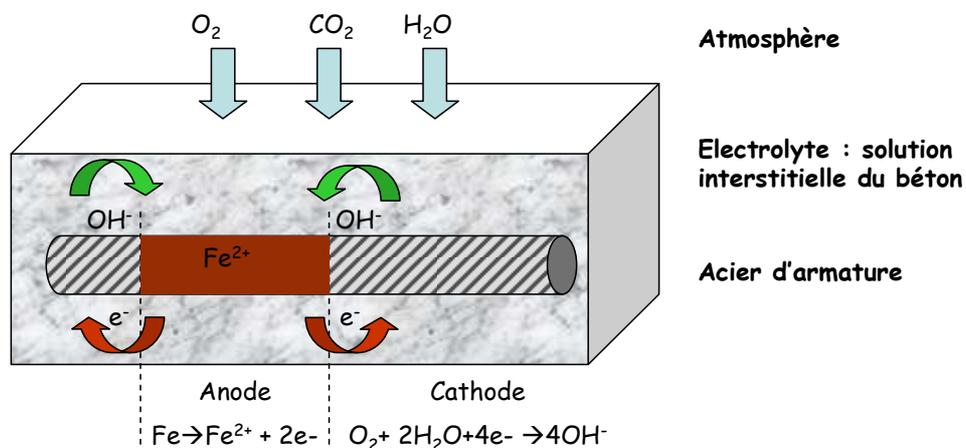


Figure 11. Processus de corrosion dans le béton

Un état de surface non homogène, un défaut structurel de l'acier ou une différence de concentrations de certains ions au voisinage de l'acier peuvent générer la création d'une pile électrochimique à l'origine de la formation d'une cellule de corrosion. Dans ce cas, une région du même acier devient anodique et l'autre cathodique. L'anode et la cathode sont reliées par le métal conducteur qui permet le passage des ions. La présence de l'électrolyte humide et de l'oxygène dans l'atmosphère va alimenter les réactions de corrosion.

Selon Tuutti [Tuutti, 1982], l'évolution de la corrosion des armatures du béton se fait en deux étapes (Figure 12) :

- Au départ, l'acier est stabilisé par la couche de passivation qui empêche la formation de la rouille. Ensuite, durant la phase d'incubation de la corrosion, les agents agressifs pénètrent dans le béton sans corroder les armatures. La corrosion n'est amorcée que lorsque les agents agressifs ont atteint une quantité suffisante pour détruire le film passif et entraîner la dépassement progressive de l'acier ;
- Dans la deuxième phase, il y a une propagation de la corrosion qui peut entraîner la formation d'espèces plus volumineuses que les matériaux initialement présents et provoquer ainsi une contrainte à l'interface acier-béton. Lorsque cette contrainte dépasse la résistance à la traction du béton, ce dernier se fissure et peut éclater. La durée de cette période dépend du taux de corrosion gouverné par la disponibilité de l'oxygène, l'humidité relative et la température ainsi que la capacité du béton d'enrobage à supporter les contraintes.

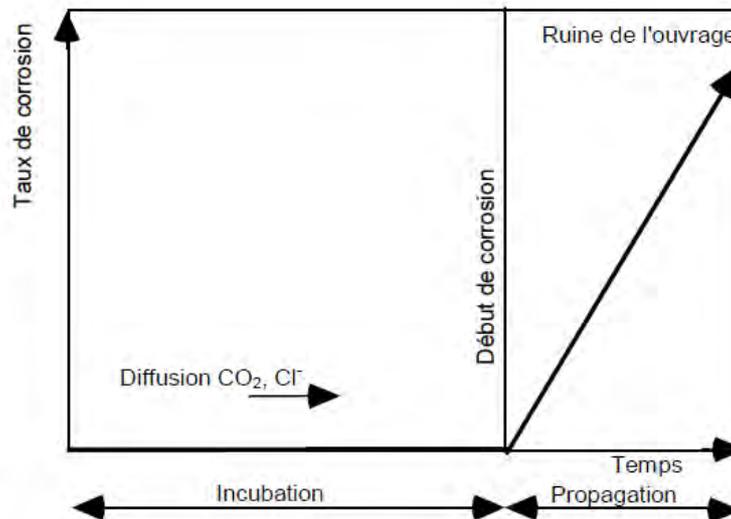


Figure 12. Modèle d'évolution de la corrosion proposé par Tuutti [AFGC, 2004]

II.2 Dépassement des armatures dans le béton

La dépassement de l'acier dans le béton armé se fait principalement par 2 facteurs : la carbonatation du béton et/ou la pénétration des chlorures.

II.2.1 Carbonatation du béton

Lorsque le matériau cimentaire sèche à l'air libre, il se désature en eau et les pores se remplissent partiellement d'air. Le CO₂ naturellement présent dans l'atmosphère diffuse à travers la phase gazeuse du ciment. La portlandite Ca(OH)₂ contenue dans la solution interstitielle réagit avec l'acide carbonique issu de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau interstitielle pour former du carbonate de calcium CaCO₃, selon la réaction globale :



La modification de l'équilibre chimique entre les hydrates de la matrice cimentaire et la solution interstitielle entraîne une dissolution des hydrates. Le nouvel équilibre chimique correspond alors à une solution plus acide qu'initialement. Le pH passe d'une valeur de 13 dans la zone non carbonatée à une valeur inférieure à 9 dans la zone dégradée. Lorsque le pH devient inférieur à 12, le film passif autour de l'armature en acier disparaît et la corrosion peut alors commencer.

La vitesse de carbonatation obéit à un processus de diffusion du CO_2 atmosphérique, régie par la loi de Fick. La profondeur de carbonatation x_c suit alors une loi linéaire en fonction de la racine carrée du temps :

$$x_c = At^{1/2} \quad (30)$$

Le paramètre A dépend de la formulation du béton (nature du ciment et sa quantité dans le béton) et des conditions d'exposition telles que la température, l'humidité ainsi que la pression partielle de CO_2 [Hyvert et al., 2010].

Lorsque le matériau est très sec, il n'y a pas assez d'eau pour dissoudre le CO_2 tandis que si le béton est saturé, la diffusion du CO_2 est considérablement ralentie. Pour qu'il y ait carbonatation, la solution interstitielle doit tapisser les pores du béton. La vitesse de carbonatation est maximale pour une humidité relative de l'ordre de 65%.

II.2.2 Pénétration des chlorures

Les chlorures contribuent à la dépassivation de l'acier en modifiant la composition de la couche passive :

- Par la formation des ions FeCl_3^- ou FeCl_2 , à partir des réactions :



- Ensuite, les ions formés consomment les hydroxydes présents, selon les réactions :



Ces réactions acidifient la solution, entraînent une diminution du pH et une régénération des ions chlorures (Figure 13).

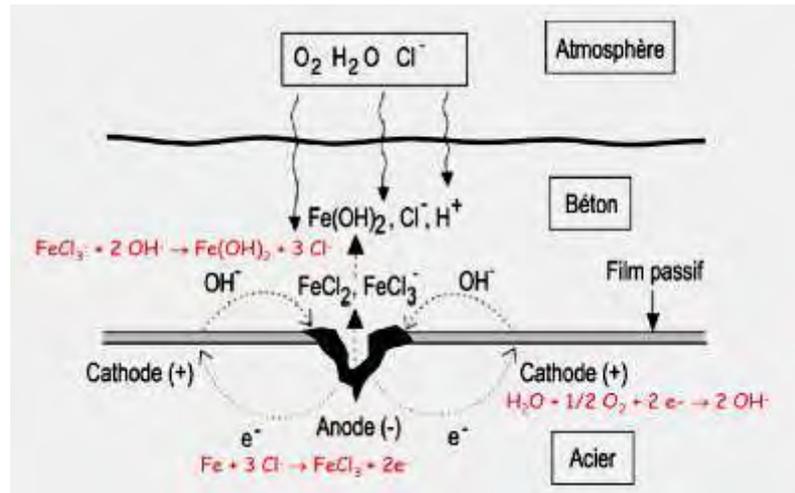


Figure 13. Processus électrochimique de corrosion par les chlorures [Baron et Ollivier, 1992]

Les chlorures contenus dans le béton peuvent provenir :

- soit du béton lui-même : par l'intermédiaire de l'eau de gâchage, d'un adjuvant ou de granulats contenant des chlorures ;
- soit de l'environnement extérieur : embruns marins, sels de déverglaçage ou produits chimiques qui pénètrent dans le béton par diffusion et/ou par convection selon le taux de saturation du matériau.

Au sein du béton, on distingue 2 types de chlorures : les chlorures libres (c), les chlorures liés (c_b) qui réagissent avec les hydrates de la pâte de ciment. Les chlorures totaux (c_t) sont tels que :

$$c_t = c + c_b \quad (33)$$

En principe, seuls les chlorures libres participent à la dépassivation des armatures.

L'amorçage de la corrosion par les chlorures n'est possible que lorsque la concentration en chlorures dépasse une concentration critique.

En général, on considère que le seuil d'amorçage est de 0,40% de chlorures totaux par rapport à la masse de ciment [Baron & Ollivier 1992]. Une autre approche consiste à considérer le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ qui prend en compte le taux de carbonatation, et par conséquent la diminution du pH ainsi que la quantité de chlorures libres. Lorsque le rapport est compris entre 0.6 et 1, la corrosion par les chlorures devient possible [Hausmann 1967].

Afin d'éviter la corrosion des armatures du béton par les chlorures, la norme NF EN 197-1 fixe la teneur maximale en chlorures du ciment à 0.1%, sauf pour les CEM III qui peuvent dépasser cette limite à condition qu'elle soit déclarée.

Par ailleurs, la norme NF EN 206-1 fixe la teneur maximale en chlorures du béton (exprimée en % par rapport à la quantité de ciment) à :

- 0,2% pour les bétons avec armatures de précontrainte ;
- 0,4% pour les bétons avec armatures classiques (0,65% si le béton est formulé avec un ciment de type CEM III, dont la teneur en laitier supérieure à 36%).

Le mécanisme de propagation de la corrosion est résumé par Dekoster selon la Figure 14.

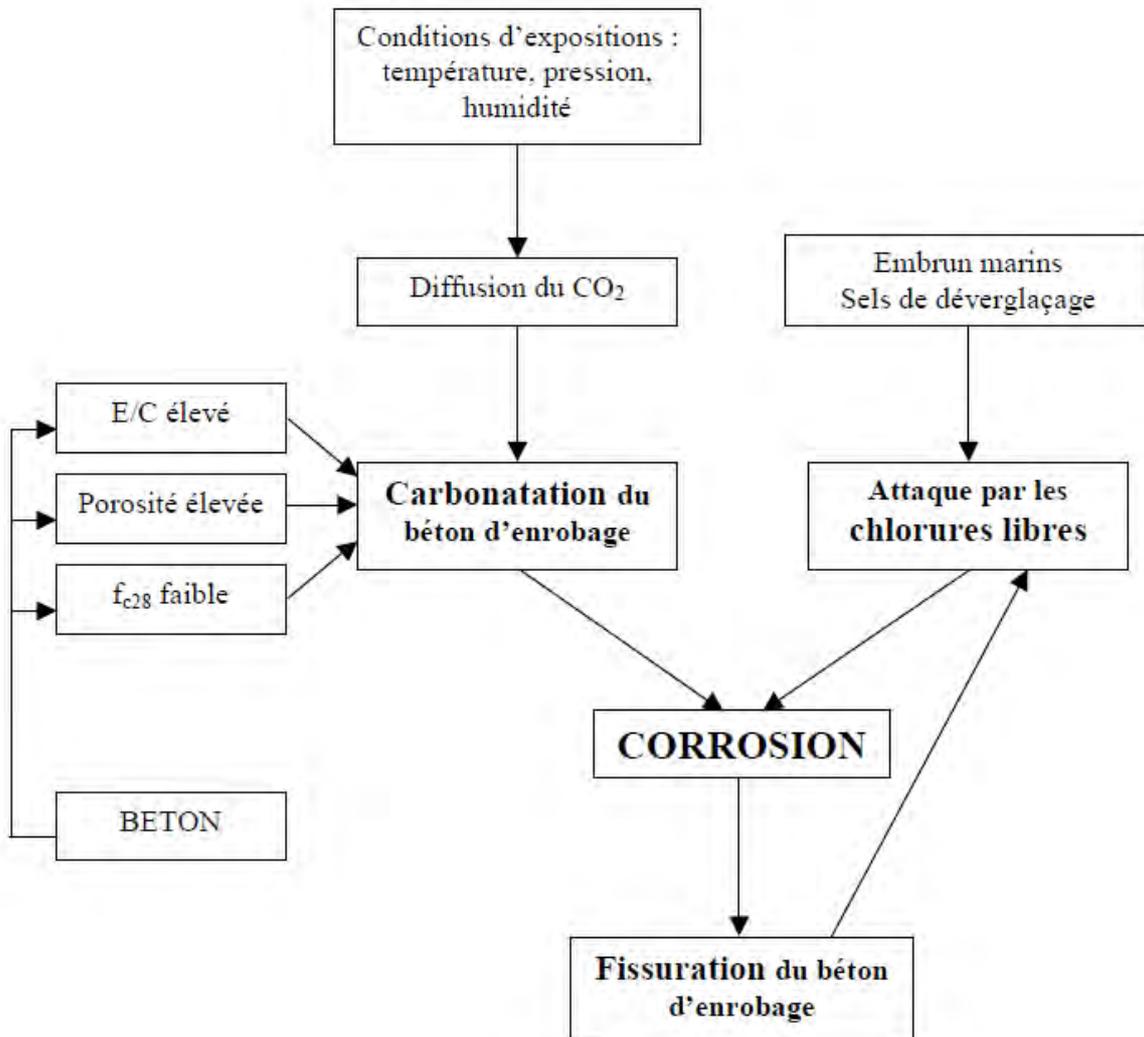


Figure 14. Mécanisme de propagation de la corrosion [Dekoster, 2003]

II.3 Spécificités des mesures électrochimiques de la corrosion dans le béton

Les mesures de E_{cor} , R_p , des coefficients de Tafel et d'impédance peuvent se faire sur des armatures plongées dans des solutions simulant la solution interstitielle du béton ou sur des éprouvettes massives de béton ou de mortier armé.

En ce qui concerne la mesure du potentiel de corrosion dans le béton, cette méthode est appliquée sur les éprouvettes de laboratoire aussi bien que sur les ouvrages où les armatures sont noyées dans le béton (Figure 15).

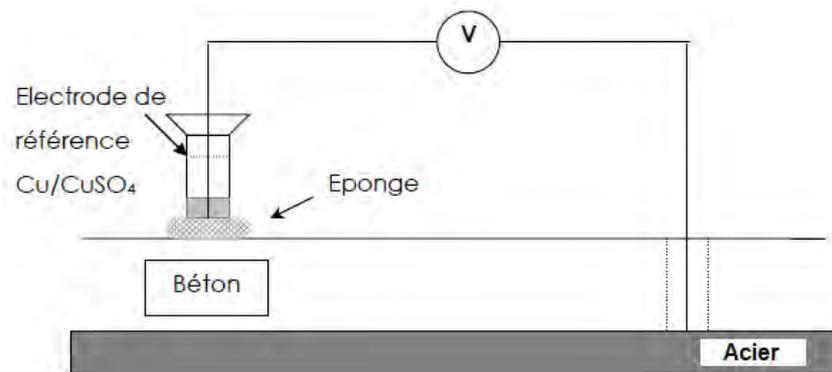


Figure 15. Dispositif de mesure du potentiel de corrosion d'une armature [Wenger, 1986]

D'après la recommandation RILEM [RILEM, 2004], les objectifs de ces mesures sur les structures existantes sont les suivantes :

- Localisation des armatures corrodées ;
- Détermination de l'emplacement des analyses destructives ultérieures (carottages, profil de chlorures...) ;
- Contrôle de l'état de corrosion des armatures pour évaluer l'efficacité des travaux de réparation ;
- Conception et disposition des techniques de restauration électrochimique (protection cathodique, déchloruration, ...)

Dans le béton, la mesure peut être influencée par la présence de piqûres de corrosion, les potentiels de jonction et particulièrement par l'état du béton d'enrobage (la carbonatation entraîne une baisse du pH et une augmentation de la résistance électrique du béton) ainsi que par l'humidité du béton (une différence d'environ 100mV a été mesurée entre l'état sec et l'état humide [Raharinaivo, 2001 cité par Nobel-Pujol 2004]). La norme ASTM C876-91 [Norme 6] donne la probabilité de corrosion en fonction de la valeur du potentiel de demi-cellule (Tableau 1).

Tableau 1 : Probabilité de corrosion selon la valeur du potentiel de demi-cellule par rapport à deux électrodes différentes Cu/CuSO₄ et ECS (Electrode au Calomel Saturé) [ASTM C876-91]

Potentiel de corrosion mV vs Cu/CuSO ₄	Potentiel de corrosion mV vs ECS	Probabilité de corrosion
> -200	> -126	Faible (<10%)
-200 à -350	-126 à -276	Incertaine (=50%)
<-350	<-276	Elevée (>90%)

Une valeur stable de E_{rev} permet d'indiquer que le système a atteint l'équilibre c'est-à-dire que les différentes réactions de corrosion ont pris un rythme constant. Certaines réactions de corrosion atteignent l'état stationnaire en quelques minutes alors que d'autres peuvent avoir besoin de plusieurs heures.

La mesure du potentiel doit être complétée par d'autres analyses telles qu'une inspection visuelle, la détermination de la profondeur carbonatée, etc.

Pour le calcul du courant de corrosion à partir de la résistance de polarisation, John et al. ont proposé une valeur de B de 50 mV [John et al., 1981] alors que Andrade et al. suggèrent une valeur de B de 52 mV dans le cas d'une armature passivée et une valeur de 26 mV dans le cas où l'armature serait dépassivée [Andrade et al., 1995]. Des études statistiques récentes menées par Vu [Vu, 2011] soulignent la forte variabilité de ces paramètres.

III Protection contre la corrosion des armatures du béton

Plusieurs solutions sont proposées pour limiter la corrosion des armatures du béton :

- Amélioration de la formulation et de la mise en œuvre du béton
- Revêtements organiques pour l'acier
- Revêtements métalliques pour l'acier
- Armatures en acier inoxydables
- Traitement à la surface du béton
- Protections électrochimiques
- Inhibiteurs de corrosion

Nous ne bornerons à développer l'utilisation des inhibiteurs de corrosion. Les autres techniques sont développées en Annexes I.

IV Les inhibiteurs de corrosion

D'après la norme ISO 8044 [Norme 5], un inhibiteur de corrosion est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du métal à protéger.

D'après [AFGC, 2003], pour être désigné en tant que tel, un inhibiteur doit remplir certaines fonctions essentielles telles que :

- diminuer la vitesse de corrosion d'un métal sans en modifier les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux.

Le mode d'action des inhibiteurs de corrosion revêt deux aspects : soit par intervention sur les processus fondamentaux de la corrosion, soit par intervention de la molécule inhibitrice dans la structure interfaciale [Fiaud].

On retrouve leur utilisation dans le traitement des eaux, dans l'industrie pétrolière, nucléaire ou chimique, dans l'aviation, etc mais aussi dans les traitements de surface ou en tant qu'ajouts de peinture. En fonction de leur pH, les différents milieux d'utilisation des inhibiteurs de corrosion peuvent être classés comme étant acides ou basiques. Dans notre cas, nous nous limiterons à l'étude des inhibiteurs utilisés en milieu neutre ou basique tel que c'est le cas dans le béton, que celui-ci soit sain ou carbonaté.

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion.

Dans un premier temps, on peut les classer selon leur nature. On distingue alors les inhibiteurs minéraux et les inhibiteurs organiques.

IV.1 Les inhibiteurs minéraux

Comme leur nom l'indique, ce sont des inhibiteurs dont la molécule de base ne comprend pas l'atome de carbone. Ils sont le plus souvent utilisés en milieu proche de la neutralité, voire basique et rarement en milieu acide. En fonction de leur action vis-à-vis des réactions de corrosion, on trouve les inhibiteurs anodiques et les inhibiteurs cathodiques.

IV.1.1 Les inhibiteurs anodiques ou passivants

Ce sont des composés dont l'anion peut former avec les cations issus de la corrosion un complexe insoluble qui précipite à la surface du substrat [Fiaud].

Il faut alors fournir plus d'énergie au système pour que la réaction anodique se produise, ce qui entraîne une augmentation de la valeur du potentiel de corrosion.

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants :

- Les ions oxydants qui peuvent passer l'acier en l'absence d'oxygène : nitrites NO_2^- , chromates CrO_4^{2-} , molybdates MoO_4^{2-} , tungstates WO_4^{2-} , vanadates VO_4^{3-} . L'inhibition se fait par adsorption des anions à la surface du fer. Dans ce cas, il y a une diminution de la surface anodique et une augmentation de la surface cathodique. La réaction cathodique est alors accélérée et le potentiel du fer va vers des valeurs plus électropositives d'où la formation d'une couche protectrice du type Fe_2O_3 .
- Les ions non oxydants qui nécessitent la présence d'oxygène : phosphates, borates, silicates, carbonates. Une des particularités de ces ions est que leur hydrolyse libère des ions hydroxydes qui auront pour effet d'augmenter le pH du milieu et ainsi de passer l'acier. De plus, en présence d'oxygène, les anions vont former avec le cation du métal un phosphate de fer III très peu soluble qui va colmater la surface anodique et déplacer la réaction cathodique de réduction.

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement que la concentration en inhibiteur soit suffisante afin d'atteindre l'intensité critique de passivation. En effet, une concentration insuffisante provoquera une accélération de la corrosion, souvent sous la forme de piqûres (phénomène du type grande cathode – petite anode). La concentration requise en inhibiteur passivant, souvent de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} mol/L [Büchler 2005], dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme les chlorures ou réducteurs comme le soufre S^{2-} [Hélie].

IV.1.2 Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs de type cathodique quant à eux devront empêcher l'oxygène de capter les électrons à la cathode de façon à déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Leur mode d'action se fait par précipitation, à la surface de la cathode, d'un sel ou d'un hydroxyde sous l'action des ions hydroxyles (OH⁻) produits par la réduction de l'oxygène dissous lors de la réaction cathodique de la corrosion.

Selon [Fiaud], on retrouve dans cette catégorie :

- Les composés aminés à longue chaîne qui s'adsorbent sur le fer par le doublet électronique de l'azote et forment une barrière monomoléculaire ;
- Les phosphates qui forment une couche dense de composés très peu solubles avec les oxydes et hydroxydes de fer ;
- Les composés à base d'arsenic, d'antimoine et de bismuth qui rendent plus difficile la réduction des ions H⁺ ;
- Certains sels (notamment sels de zinc ou de calcium,...) qui entraînent la précipitation d'hydroxyde tels que Zn(OH)₂ ou Ca(OH)₂ et créent des couches isolantes peu conductrices s'opposant à l'accès de l'espèce cathodique à la surface et diminuant la vitesse de corrosion ;
- Les carbonates de calcium et de magnésium qui précipitent sur les sites cathodiques à pH élevé ;
- Les composés tels que sulfites de sodium (Na₂SO₃) ou hydrazines (N₂H₄) qui diminuent la concentration d'oxygène dissout en milieu neutre à légèrement acide ou basique [Hélie].

A la différence des inhibiteurs anodiques, les inhibiteurs cathodiques ne présentent pas le risque de corrosion par piqûre. Toutefois, ils sont moins efficaces que les inhibiteurs anodiques et ne stoppent jamais totalement la corrosion.

Les inhibiteurs minéraux, en général, ont comme inconvénient commun d'être toxique vis-à-vis de l'environnement.

IV.2 Les inhibiteurs organiques

Ce sont des composés qui contiennent un noyau actif, tel que l'azote N, l'oxygène O, le soufre S ou le potassium P, capable d'échanger des électrons avec le métal. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité inhibitrice se fait suivant l'ordre : P > S > N > O donc inversement proportionnel avec l'électronégativité des atomes [Papavinasam 2000].

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les radicaux amine (-NH₂), mercapto (-SH), hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH).

Les inhibiteurs organiques les plus utilisés sont des sous-produits de l'industrie pétrolière qui sont moins onéreux [Fiaud].

IV.2.1 Mode d'action

Ces inhibiteurs sont à la fois cathodiques et anodiques c'est-à-dire qu'ils peuvent agir sur les deux demi-réactions de la corrosion, d'où l'appellation d'inhibiteurs mixtes. Leur action est souvent le résultat d'une adsorption à la surface du métal et de la formation d'un film.

IV.2.1.a. Adsorption à la surface du métal

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types :

❖ Adsorption physique ou électrostatique

Il s'agit des interactions entre les espèces polaires et les molécules d'eau.

Lorsque la surface du métal est chargée positivement comme c'est le cas du fer, l'adsorption des inhibiteurs chargés négativement (anionique) est facilitée (Figure 16).

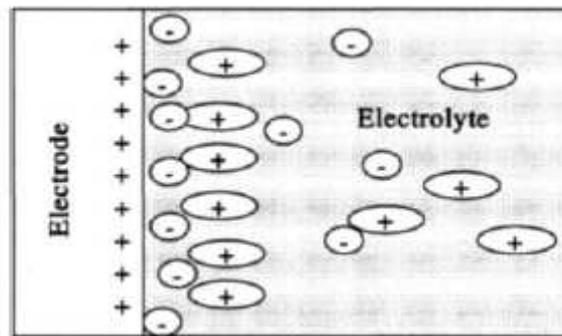


Figure 16. Adsorption d'un inhibiteur chargé négativement à la surface d'un métal chargé positivement [Papavinasam 2000]

Des molécules chargées positivement agissant en combinaison avec un intermédiaire de charge négative peuvent également inhiber la corrosion d'un métal chargé positivement (Figure 17).

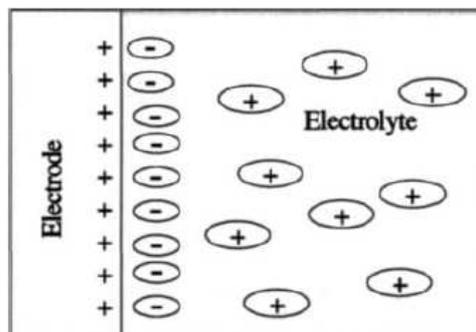


Figure 17. Adsorption d'un inhibiteur chargé positivement agissant avec un intermédiaire de charge négative à la surface d'un métal chargé négativement [Papavinasam 2000]

Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement interagissent facilement mais ils se détachent également facilement de la surface.

❖ *Adsorption chimique*

L'adsorption chimique implique un partage ou un transfert de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal. Elle entraîne un effet de blocage par chimisorption. Les inhibiteurs les plus efficaces sont ceux qui s'adsorbent chimiquement même si la chimisorption se fait plus lentement que l'adsorption physique. Ce type d'adsorption dépend aussi de la structure de l'inhibiteur, des charges électriques présentes à la surface du métal ainsi que de la nature de l'électrolyte [Papavinasam 2000].

Il faut ajouter à ces deux types d'adsorption la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface [Fiaud].

Quel que soit le type d'adsorption, la structure moléculaire est un paramètre important : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules [Hélie].

IV.2.1.b. *Formation d'un film protecteur*

Les molécules adsorbées de l'inhibiteur peuvent subir des réactions de surface par formation d'une structure micellaire ou par assemblage de monocouches (self-assembled monolayers SAM) (Figure 18), entraînant la production de films polymériques.

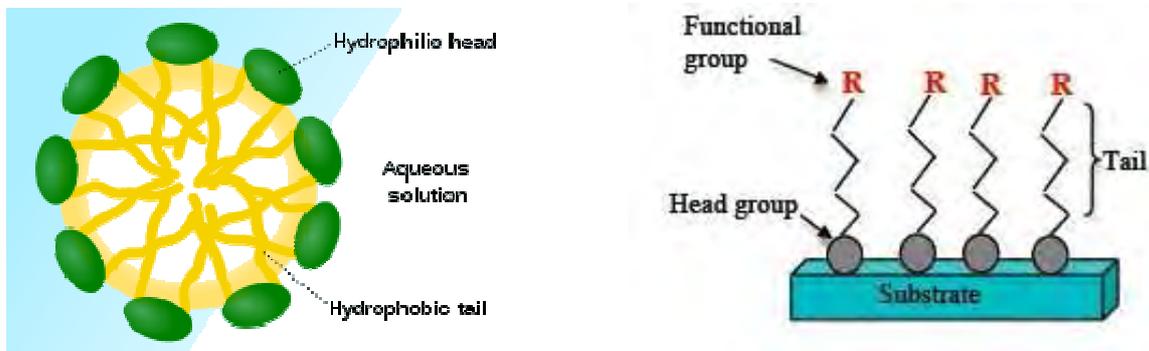


Figure 18. Représentation d'une structure micellaire (a) et de « self_assembled monolayers » (b), en présence de têtes hydrophiles et de chaînes hydrophobes, à l'origine du film protecteur

La protection contre la corrosion augmente considérablement à mesure que le film croît pour passer de couches adsorbées bidimensionnelles à des films tridimensionnels de quelques centaines d'Angström d'épaisseur.

L'inhibition n'est effective que lorsque les films sont adhérents, non solubles et empêchent l'accès de la solution jusqu'au métal [Papavinasam 2000].

IV.2.2 Exemples d'inhibiteurs organiques

Parmi les inhibiteurs organiques les plus efficaces, on retrouve :

- Les composés azotés : tels que les amines, les pyridines et les sels dérivés de bases comme l'ammoniaque. En plus de l'adsorption à la surface du métal, ils ont des propriétés de bases faibles qui ont pour effet de neutraliser ou d'alcaliniser le milieu corrosif. De plus, les amines à longue chaîne peuvent former un film à la surface de l'acier. Dans certains cas, ce type d'inhibiteur peut également donner à la surface du métal un caractère hydrophobe. C'est le cas des structures complexes dotées d'une « tête » polaire hydrophile et d'un « corps » effilé hydrophobe qui forment des structures micellaires au-delà d'une certaine concentration (Figure 18).
- Les composés soufrés : les molécules inhibitrices contenant du soufre s'adsorbent chimiquement plutôt que physiquement. Ce sont des inhibiteurs efficaces notamment à température élevée. Les produits les plus connus sont les dérivées de la thiourée, les mercaptans, les composés sulfonium, les sulfoxydes, les thiocyanates, les thiazoles.

Les composés azotés et soufrés sont surtout utilisés pour le décapage des métaux et dans l'industrie pétrolière.

Le seul risque dans l'utilisation des inhibiteurs organiques vient du fait qu'ils fonctionnent par adsorption. En effet, ils peuvent s'accrocher à n'importe quelle surface et d'autres éléments tels que le sable ou les granulats peuvent piéger les molécules de l'inhibiteur qui ne vont pas arriver jusqu'au métal.

En bref, les inhibiteurs qui interviennent sur les processus fondamentaux de la corrosion modifient les réactions chimiques soit en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène ou du proton H^+ , selon le pH du milieu). Dans le cas des inhibiteurs mixtes, ils peuvent réagir sur les deux demi réactions en s'adsorbant à la surface du métal pour former un film protecteur.

De manière générale, les Inhibiteurs utilisés en pratique sont rarement des substances pures, mais sont souvent des mélanges qui peuvent être des sous-produits de certains procédés chimiques industriels pour lesquels le principe actif n'est pas connu. Un bon nombre d'inhibiteurs du commerce peuvent contenir, en plus des ingrédients actifs pour l'inhibition, d'autres produits chimiques, y compris des tensioactifs, des transporteurs (par exemple des solvants) et des biocides [Papavinasam 2000].

IV.3 Inhibition de la corrosion par les phosphates et polyphosphates

Le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les phosphates et les polyphosphates est assez complexe. Comme nous l'avons constaté dans le paragraphe précédent, le phosphate fait à la fois partie des inhibiteurs minéraux et organiques et il peut agir aussi bien sur la réaction anodique que sur la réaction cathodique.

Il existe une grande variété d'interprétations pour expliquer le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les polyphosphates. Parmi celles-ci, on peut citer en particulier :

- L'adsorption d'hexamétaphosphate à la surface du métal ou à la surface de l'oxyde métallique ;
- La formation d'un film d'adsorbat d'oxygène favorisé par l'interaction entre le polyphosphate et l'oxyde ferreux initialement présent à la surface de l'acier ;
- Le dépôt d'une couche protectrice de phosphate sur les zones cathodiques du métal à partir de la migration d'un complexe de phosphate de calcium présent dans la solution soit en tant que cation soit en tant que particule colloïdale chargée positivement.

D'après les études de [Koudelka et al, 1982] le potentiel de passivation obtenu en présence de polyphosphate de sodium $(\text{NaPO}_3)_x$ est relié à l'oxydation d'espèces ferreuses, entraînant la précipitation d'hydroxyde ferrique et d'une faible quantité d'un complexe de polyphosphate ferrique. Ce dernier est connu pour être moins soluble que le complexe de polyphosphate ferreux.

Ces auteurs ont également montré que les polyphosphates interfèrent dans le processus de réparation de film protecteur de l'acier déjà présent à l'air libre plutôt que dans son développement. Le mécanisme de réparation peut comprendre plusieurs étapes :

- Formation de complexe soluble d'ions fer-polyphosphates : $\text{Fe}^{2+}/\text{P}_5\text{O}_{16}^{7-}$ et/ou $\text{Fe}_3^{+}/\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
- Leur hydrolyse entraînant la précipitation d'orthophosphate ferreux ou ferrique.

La réversion des polyphosphates en orthophosphates est donc une étape essentielle dans la formation de film protecteur.

Cette hypothèse de la réparation d'un film existant est appuyée par Mayne et al. [Mayne et al. 1954] qui ont étudié la composition des films formés sur le fer en présence de solutions de phosphate de disodium hydrogène, de phosphate de trisodium, de borate de sodium et de carbonate de sodium en présence d'air et dépourvu du film protecteur initial. Il en résulte, dans tous les cas, que les films néo-formés sont composés principalement d'oxyde cubique ayant la structure de $\text{Fe}_3\text{O}_4, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou d'un composé intermédiaire. Dans le cas du phosphate de disodium hydrogène, les auteurs ont détecté de grandes particules de $\text{FePO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ incorporés dans la matrice de l'oxyde cubique. Ils font également la remarque

que lorsque le fer, en présence du film protecteur initial, est plongé dans les différentes solutions d'inhibiteurs, les zones affaiblies du film protecteur sont réparées par la formation de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Pour d'autres, l'effet des phosphates est double : lorsque le rapport chlorures/inhibiteur est faible le phosphate de sodium agit sur la réaction cathodique, pour des proportions élevées son action devient mixte [Dhouibi 2003 cité par Soylev 2008].

Dans tous les cas, l'efficacité des polyphosphates dépend :

- de la présence simultanée dans la solution de certains cations divalents, en particulier Ca^{2+} et Zn^{2+} ;
- de la concentration en oxygène dissout ;
- du degré d'agitation ou du type d'écoulement ;
- de la concentration en polyphosphates : une concentration élevée entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion du fer dans l'eau, contrairement à la plupart des inhibiteurs de corrosion.

L'efficacité accrue des polyphosphates sur la réduction du taux de corrosion obtenue par l'utilisation conjointe des ions divalents Ca^{2+} et Zn^{2+} est reliée à la formation d'une couche de diffusion qui sert de barrière empêchant l'accès de l'oxygène à la surface du fer sur les zones cathodiques.

IV.4 Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton

IV.4.1 Généralités

La particularité du béton, par rapport à d'autres domaines d'utilisation des inhibiteurs de corrosion, réside notamment dans le pH élevé de la solution interstitielle ainsi qu'à la présence du béton d'enrobage. La première permet de passiver les armatures et la seconde de prévenir ou du moins de retarder la pénétration des agents extérieurs à l'origine de la corrosion.

Dans le schéma général de la corrosion des armatures du béton proposé par Tuutti décrit dans le paragraphe II.1, les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui pourraient agir sur la vitesse de pénétration des agents agressifs issus de l'environnement, le degré de fixation des chlorures, la vitesse de pénétration de l'oxygène dissous pour entretenir la réaction cathodique, la résistance électrique du béton,...et ainsi d'éviter ou de retarder la propagation de la corrosion.

Ils sont utilisés comme mesure préventive de la corrosion pour des structures neuves mais également en tant que mesure curative pour les ouvrages en béton armé existants [Elsener 2001].

On retrouve alors deux types d'applications :

- dans les structures neuves, les inhibiteurs de corrosion sont ajoutés dans le béton frais ;
- sur les structures existantes, ils sont appliqués par pulvérisation ou au pinceau à la surface du béton durci.

Dans ce dernier cas, ils sont aussi désignés par le terme d'inhibiteurs migrants.

Les inhibiteurs de corrosion ajoutés dans le béton frais ont commencé à être utilisés dans le béton à partir des années 1970 d'abord en Union Soviétique pour lutter contre la corrosion due à l'emploi de sel de déverglaçage par temps de neige [Elsener 2001], ensuite au Japon à cause de l'utilisation massive de sable marin dans la construction [Koichi 2001]. Le nitrite de calcium fut le premier inhibiteur ainsi utilisé. La découverte des effets délétères du nitrite de calcium sur le comportement de la matrice cimentaire a influencé, à partir des années 1990, la recherche d'autres inhibiteurs aussi efficaces vis-à-vis de la corrosion des armatures du béton.

Les inhibiteurs migrants, quant à eux, ont été utilisés pour la première fois dans le domaine de la construction dans les années 1980 aux Etats-Unis.

D'après Elsener [Elsener 2001], il y a moins de restriction sur le choix des inhibiteurs appliqués à la surface du béton durci par rapport à ceux qui sont utilisés en tant qu'adjuvant du fait que leur effet sur la cinétique d'hydratation du ciment est moins important. Toutefois, la question se pose sur la pénétrabilité de ces inhibiteurs migrants dans le béton.

De manière générale, les questions fréquemment posées à propos de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le domaine de la construction sont celles qui sont citées par Page [Page et al., 2000] :

- Existe-t-il des preuves de l'efficacité des inhibiteurs à stopper ou du moins à réduire la vitesse de corrosion de l'acier ayant déjà significativement corrodé dans un béton carbonaté et/ou contaminé par les chlorures ?
- Quelle concentration d'inhibiteur doit-on retrouver au niveau de l'armature et est-ce possible d'obtenir de telles quantités pour des bétons de composition différente en utilisant les méthodes d'application recommandées?
- Pendant combien de temps l'inhibiteur de corrosion reste-t-il à une concentration adéquate au niveau de l'armature et cette durée peut-elle être reliée à une extension de la durée de vie de la structure concernée ?
- La possibilité d'effets délétères issus de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans la réparation du béton peut elle être totalement exclue ?

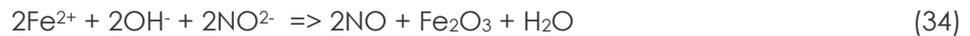
Dans ce qui suit, nous essayerons de répondre à ces différentes questions en faisant un rapide tour d'horizon des principaux inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton. Nous ferons juste état de leur mode d'action. L'efficacité, la pénétrabilité dans le béton ainsi que l'influence sur les propriétés de la matrice cimentaire sont détaillées en Annexe II.

IV.4.2 Le nitrite de calcium

C'est le premier inhibiteur de corrosion utilisé dans le domaine de la construction.

Le nitrite agit en tant qu'inhibiteur anodique ou passivant. Son effet sur l'amélioration de la passivation est lié à sa capacité à oxyder les ions ferreux en ions ferriques, insolubles dans des solutions alcalines, et à bloquer le transport des ions ferreux dans l'électrolyte [Elsener, 2001].

En réalité, les ions nitrites entrent en compétition avec les ions chlorures pour former avec les ions ferreux de l'anode un film d'oxyde ferrique, selon les réactions :



D'après Soylev, ces réactions sont beaucoup plus rapides que la formation de chlorure de fer en présence des ions chlorures par la réaction (31) et les produits de réactions sont plus stables [Soylev 2008].

Les ions nitrites ne sont pas incorporés dans le film passif, mais réagissent avec les produits de corrosion anodique [Elsener, 2001]. En effet, une étude analytique de la surface XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) en présence de nitrite de calcium a permis de mettre en évidence la présence de Fe III dans le film passif et l'absence d'azote [Tullmin et al., 1995 cité par Elsener 2001].

IV.4.3 Inhibiteurs organiques à base d'amines ou d'alkanolamines ou d'ester

Les principaux inhibiteurs de corrosion à base de AMA sont l'éthanolamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ et le diméthyléthanolamine $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ou DMEA .

Partant de leur nature organique, les inhibiteurs à base d'alkanolamines (AMA) sont des inhibiteurs mixtes : ils forment une couche qui recouvre la totalité des surfaces cathodique et anodique [Maeder 1996 cité par Soylev 2008]. Selon certains auteurs, ce type d'inhibiteurs agit principalement sur la réaction anodique en augmentant le potentiel de corrosion [Jamil et al. 2004 cité par Soylev] alors que d'autres affirment qu'ils agissent surtout sur la réaction cathodique en bloquant les sites où l'oxygène récupère des électrons et se réduit en ion hydroxyle [Gaidis 2004].

Les AMA et les DMEA agiraient sur la corrosion en déplaçant, grâce à leur forte liaison, des espèces ioniques présentes à la surface d'acier oxydé, en particulier les chlorures. Ensuite, ils s'adsorbent au métal, par la présence d'une paire d'électrons libres d'azote, afin de former un film passif stable [Maeder 1996 ; Jamil et al. 2004]. L'épaisseur et la composition de ce film protecteur dépendent de la concentration en inhibiteur [Jamil et al. 2004].

D'autres inhibiteurs sont à base de mélange d'amine et d'ester. Dans ce cas, ils entraînent à la fois la formation d'une couche protectrice, par la présence de l'amine, ainsi que l'obstruction des pores du béton, par la présence d'ester. En effet, les esters ont un effet hydrofuge. En présence de la solution interstitielle alcaline du béton, ils s'hydrolysent pour former un acide carboxylique et son alcool correspondant, selon la réaction :



Dans le béton, l'acide carboxylique se transforme rapidement en sel de calcium insoluble. Ce sont les acides et leurs sels insolubles qui sont à l'origine de la couche hydrophobe au niveau des pores [Nmai, 2004]. Les propriétés d'absorption et la formation de forte liaison chimique par les groupes carboxyles (RCOO^-) avec les ions Fe^{2+} ont également un effet bouche pores [Trabanelli 2005 ; Soylev 2008].

Les inhibiteurs à base d'amine destinés à être appliqués à la surface du béton possèdent également deux composants : le composant principal est un alkanolamine volatile ajouté à un acide, souvent associé au phosphore, qui forme ensuite un sel avec l'alkanolamine [Tritthart 2003 ; Soylev 2008].

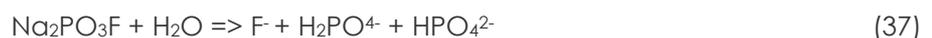
IV.4.4 Le monofluorophosphate (MFP)

Le MFP, de formule chimique PO_3F^{2-} , est un composé minéral, se présentant sous forme d'une poudre blanche. Il trouve principalement son application dans la fabrication de pâte de dentifrice.

Pour son utilisation en tant qu'inhibiteur de corrosion, le cation le plus souvent associé au MFP est le sodium donnant lieu au monofluorophosphate de sodium de formule $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$. Le MFP de sodium est utilisé en solution soit en tant qu'ajout dans l'eau de gâchage du béton soit par application à la surface des structures en béton armé [Douche 2005], avec une concentration comprise entre 10 et 20% [Chaussadent 2006]. Toutefois, l'utilisation du MFP en tant qu'adjuvant est limitée par le fait qu'il réagisse avec le béton frais [Elsener 2001].

En ce qui concerne son mode d'action, des essais électrochimiques conduits sur des solutions aérées à pH 7 avec différents cations sodium, de potassium et de zinc montrent que le monofluorophosphate, ajouté en faible concentration, agit principalement en tant qu'inhibiteur cathodique [Duprat et al., 1985 cité par Elsener 2001][Cohen 1976 cité par Alonso et al. 1996].

A pH basique ou neutre, le MFP s'hydrolyse pour former de l'orthophosphate et du fluorure selon la réaction :



Le MFP peut ainsi diffuser dans le béton sous forme d'ion PO_3F^{2-} mais également, après hydrolyse, séparément sous forme de fluorure F^- ou d'orthophosphates PO_4^{3-} . Son action inhibitrice peut alors être amenée par la formation d'ions orthophosphates qui va entraîner la formation d'une couche passive constituée de Fe_3O_4 , de Fe_2O_3 ou de FePO_4 hydraté [Alonso 1996]. Le mécanisme d'inhibition par les phosphates implique un comportement anodique [Alonso et al. 1996]. Toutefois, les ions F^- , PO_3F^{2-} et OH^- sont aussi potentiellement inhibiteurs [Ngala et al. 2003 ; Palmer 2000 cités par Soylev 2008].

Certaines études [Chaussadent 2006 ; Alonso et al. 1992 ; Voute et al., 1996 cités par Elsener 2001] ont montré que le MFP réagit avec l'ion calcium dans les solutions contenant du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour former des précipités insolubles de phosphate de calcium et de fluorure de calcium. De ce fait, la substance active, représentée par les ions PO_3F^{2-} disparaît de la solution porale, quelle que soit sa concentration initiale [Elsener 2001 ; Ngala 2003 ; Chaussadent 2006]. Ceci entraîne un accroissement de la quantité d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans la solution interstitielle. L'origine de l'inhibition de la corrosion pourrait alors être l'augmentation du rapport $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ [Page 2000].

Dans les solutions alcalines, en l'absence d'ions calcium, le MFP ne réagit pas [Voute et al., 1996]. Dans les structures anciennes en béton, également, le MFP se trouve être particulièrement stable et l'apparition de phosphates insolubles n'est observée que dans la région proche de la surface, même 4 ans après l'application du MFP [Raharinaivo 1997 cité par Elsener 2001].

IV.5 Le glycérophosphate (GPH)

Le glycérophosphate, ou monoester phosphorique de glycérol, est un composé organique de formule chimique $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{P}^{2-}$. Comme son nom l'indique, il s'agit d'un ester de l'acide phosphorique et du glycérol. Le cation associé peut être du fer, du calcium, du magnésium, du manganèse, du potassium, du sodium, du lithium, du baryum, du strontium...

Depuis la découverte du premier glycérophosphate par Pelouze en 1845, plusieurs grands maîtres de la chimie moderne, tel que le prix Nobel Emil Fischer, y ont consacré de nombreux travaux [Delaby 1939]. En effet, il s'agit d'une molécule d'une grande importance :

- La médecine l'utilise comme stimulant de la nutrition dans des affections variées ;
- Dans l'industrie pharmaceutique, le glycérophosphate est utilisé notamment pour son apport de phosphore dans l'organisme mais on retrouve également son utilisation dans la fabrication de pâte dentifrice ;
- Enfin, sa présence dans un grand nombre de cellules animales et végétales lui confère une importance physiologique de premier plan.

IV.5.1 Synthèse

IV.5.1.a. Processus général

La préparation industrielle des glycérophosphates se fait par estérification du glycérol par des phosphates biacides de sodium et d'ammonium avec des variantes d'un procédé à l'autre mais selon le processus général suivant :

- Estérification sous vide à une température de 150 à 200°C dans la proportion d'une molécule de phosphate monoalcalin pour une à deux molécules de glycérol ;

- Reprise de la masse d'estérification par l'eau ;
- Transformation des diesters en monoesters par hydrolyse ménagée ;
- Elimination du phosphate non combiné à l'état de phosphate tricalcique ;
- Précipitation du mélange de glycérophosphate α et β à l'état de sel neutre de calcium en milieu hydro-alcoolique.

Du sel neutre de calcium on passe facilement aux autres sels en suivant par exemple la technique des brevets Poulenc frères [Delaby 1939].

IV.5.1.b. Isomères

Comme nous l'avons mentionné dans le processus de synthèse, le glycérophosphate possède deux isomères de constitution, l'alpha et le bêta, qui sont des molécules de même formule structurale brute mais de structures moléculaires développées différentes (Figure 19).

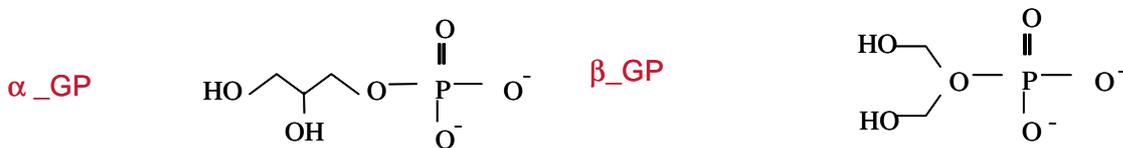


Figure 19. Isomères α et β du glycérophosphate

Ils ont pour propriété commune d'être plus solubles à froid qu'à chaud.

Les coefficients d'hydrolyse des deux isomères en milieu acide ont des valeurs sensiblement identiques ($5,8 \cdot 10^{-3}$ pour le α et $6,1 \cdot 10^{-3}$ pour le β). Ce qui signifie que leur hydrolyse en milieu acide se fait pratiquement à la même vitesse. Alors qu'en milieu basique, les deux isomères sont doués d'une stabilité surprenante à l'égard des alcalins.

Toutefois, il peut y avoir passage des α - aux β -glycérophosphates et vice versa. La position α étant prépondérante en milieu alcalin tandis que la position β est prépondérante en milieu acide [Delaby 1939 ; Bailly 1941].

IV.5.1.c. Diesters

D'après [Delaby 1939], les diesters sont des sous-produits de la synthèse incomplète du glycérophosphate. Ils prennent abondamment naissance au cours de la réaction d'estérification et leur élimination se fait par saponification c'est-à-dire par traitement à la soude jusqu'à alcalinité persistante.

Abstraction faite des isomères d'ordre stœchiométrique, la théorie prévoit l'existence de sept diesters orthophosphoriques du glycérol :

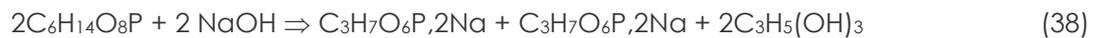
- Deux diesters monoglycéro-monophosphoriques : de formule brute $C_3H_6O_5P$ ($M = 153$ g/mol) – isomères : $\alpha\alpha'$ et $\alpha\beta$;
- Trois diesters diglycéro-monophosphoriques : $C_6H_{14}O_8P$ ($M = 245$ g/mol) - isomères : $\alpha\alpha$, $\beta\beta$ et $\alpha\beta$;

- Deux diesters monoglycéro-diphosphoriques : $C_3H_6O_9P_2$ ($M = 248 \text{ g/mol}$) – isomères : $\alpha\alpha'$ et $\alpha\beta$.

Les diesters glycéro-diphosphoriques sont des corps doués d'une très grande stabilité. Les sels alcalino terreux de ces diesters sont insolubles.

Les diesters glycéro-monophosphoriques sont, au contraire, très facilement hydrolysables en monoesters et leurs sels sont extrêmement solubles.

L'hydrolyse ménagée du diester diglycéro-monophosphorique en milieu basique par Bailly [Bailly 1926] a conduit à l'obtention, en proportions sensiblement égales, des deux monoesters α et β -glycérophosphoriques selon l'équation :



Ces diesters revêtent une importance particulière du fait que l'industrie en fabrique transitoirement des quantités importantes dans la production des glycérophosphates [Delaby 1939].

Telles sont les caractéristiques générales du glycérophosphate. Ce qui nous intéresse en particulier dans ce travail de thèse est de connaître son efficacité vis-à-vis de la corrosion des armatures du béton.

IV.5.2 *Le glycérophosphate en tant qu'inhibiteur de corrosion*

IV.5.2.a. *Glycérophosphate de sodium*

La contribution du glycérophosphate de sodium en tant qu'inhibiteur de la corrosion des armatures du béton a été étudiée par quelques auteurs.

❖ *Mode d'action et efficacité*

Des essais effectués sur des solutions simulant la solution interstitielle du béton attribuent au glycérophosphate de sodium une inhibition de la réaction cathodique de la corrosion avec une amélioration de la performance en présence de calcium [Monticelli et al. 1993, 2000, 2002]. L'efficacité inhibitrice du glycérophosphate de sodium en solution vis-à-vis de la corrosion localisée, avec une concentration de 0.05 M, est équivalente à celle du nitrite de calcium avec les avantages de ne pas être toxique et de ne pas présenter de risque de corrosion par piqûre. Contrairement aux autres inhibiteurs organiques étudiés qui ne font que ralentir la corrosion, le GPH contribue bien à empêcher la corrosion [Monticelli, 2003]. Toutefois, bien que de très bonnes conditions de passivation de l'acier aient été réalisées avec cet inhibiteur, on observe des tensions négatives transitoires fréquentes qui produisent un niveau de bruit électrochimique assez élevé. Ceci peut être dû à l'inhibition de la réaction cathodique par le glycérophosphate. En effet, la dépression locale toujours présente sur les lacunes d'une couche passive peut être rapidement rétablie en présence

d'une réaction cathodique efficace [Monticelli 1993], ce sont ces réactions qui entraînent le niveau de bruit élevé.

Des spectres infrarouges obtenus en exposant des plaques d'acier avec une solution saturée en hydroxyde de calcium contenant 0,05M de GPH montrent la présence de GPH dans le film formé à la surface de l'acier. D'où l'hypothèse d'un anion de GPH faisant le pont entre deux cations de surface pour former un complexe polymérique de surface. Etant donné qu'aucune adsorption de GPH n'a été mise en évidence lorsque le GPH est dissout dans de l'hydroxyde de sodium, ceci suggère que le GPH subit une chimisorption sur l'acier principalement en tant que complexe de surface du calcium. Ce film se forme rapidement et sa capacité inhibitrice s'améliore dans le temps [Monticelli 2000, 2002].

Une autre étude sur l'efficacité des inhibiteurs en solution montre que le GPH se comporte de la même façon que le nitrite de calcium, à savoir que s'il est rajouté dans la solution avant les chlorures, il inhibe complètement la corrosion alors que de sévères attaques localisées sont observées s'il est rajouté dans la solution après les chlorures, donc après l'initiation de la corrosion localisée [Cabrinini 2002]. D'après cette même étude, le glycérophosphate de sodium augmente la stabilité du film passif et influence la réaction d'oxydation Fe(II)/e(III).

Alors que l'ajout d'une grande quantité de GPH dans le mortier (0,5M) ralentit remarquablement la prise du mortier, l'application du GPH à la surface du mortier semble être la solution adéquate grâce à sa forte solubilité dans des solutions saturées en hydroxyde de calcium [Monticelli 1993]. En effet, la présence d'un effet inhibiteur sur la corrosion dans des mortiers armés traités en surface avec 0,05M de GPH est mise en évidence par des spectres d'impédance [Monticelli 2000].

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'inhibiteur de corrosion appliqué à la surface de béton contaminé par des chlorures, le glycérophosphate de sodium, dosé à 0,815 mol/ft³ (soit environ 28,778 mol/m³), fait partie des composants qui donnent de meilleures performances que le nitrite de calcium sur la base de la somme pondérée de plusieurs essais : RCM (Resistance Change Method) ou mesure de variation de la résistance de fil d'acier, mesure de résistance de polarisation par spectroscopie d'impédance électrochimique, résistance à la compression et perméabilité des chlorures) [Chambers 2003].

❖ *Pénétrabilité dans le béton*

A notre connaissance, aucune étude n'a été faite sur la pénétrabilité du glycérophosphate en tant qu'inhibiteur de corrosion à appliquer à la surface du béton durci.

❖ *Influence sur les propriétés du béton*

Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'ajout d'une grande quantité de GPH dans le mortier (0,5M) ralentit remarquablement la prise du mortier [Monticelli 1993]. D'autre part, le di-sodium-glycérophosphate à des concentrations de 0,3 mol/ft³ et 0,815 mol/ft³ donnent une perméabilité équivalente à celle du témoin (sans inhibiteur) [Chambers 2003].

IV.5.2.b. *Glycérophosphate de lithium*

L'utilisation du glycérophosphate de lithium en tant qu'inhibiteur de corrosion fait l'objet d'un brevet [Lutz 2004].

❖ *Description*

Dans le brevet en question, la solution contenant 0,001 à 0,5% en masse de glycérophosphate de lithium est appliquée sur la structure du béton à l'aide de pinceau, de rouleau ou par pulvérisation avec un pulvérisateur basse pression. L'application se fait en une seule couche ou en plusieurs couches de façon à ce que la quantité de glycérophosphate appliquée à la surface soit comprise entre 1 et 2 g/m² de béton (soit 0,003 et 0,3 mol/m²). Le glycérophosphate de lithium est utilisé pour le traitement d'une structure en béton ayant subi une dégradation due aux sulfates ou une corrosion des aciers exposés. Il peut également être appliqué, à titre préventif, à une structure n'ayant pas subi de carbonatation ni d'autre contamination, notamment sur des structures saines dont les armatures n'ont pas été corrodées.

Un autre type d'application consiste à utiliser une barbotine à base de ciment à laquelle on ajoute du glycérophosphate de lithium pour inhiber la corrosion d'armatures exposées à l'air libre.

❖ *Mode d'action et efficacité*

Les tests montrent qu'à partir d'une concentration massique de 0,001% de glycérophosphate de lithium dans le béton, on obtient un effet inhibiteur de corrosion très important ainsi qu'une stabilisation des alcalis et des sulfates. L'effet inhibiteur a été vérifié par des mesures de potentiel électrique sur des barreaux d'acier qu'on a laissé se corroder par immersion dans une solution de nitrate de sodium à 0,1 mol/L. L'ajout du glycérophosphate de lithium dans la solution initiale entraîne une augmentation du potentiel électrique indiquant que l'acier est devenu insensible à la corrosion (Figure 20).

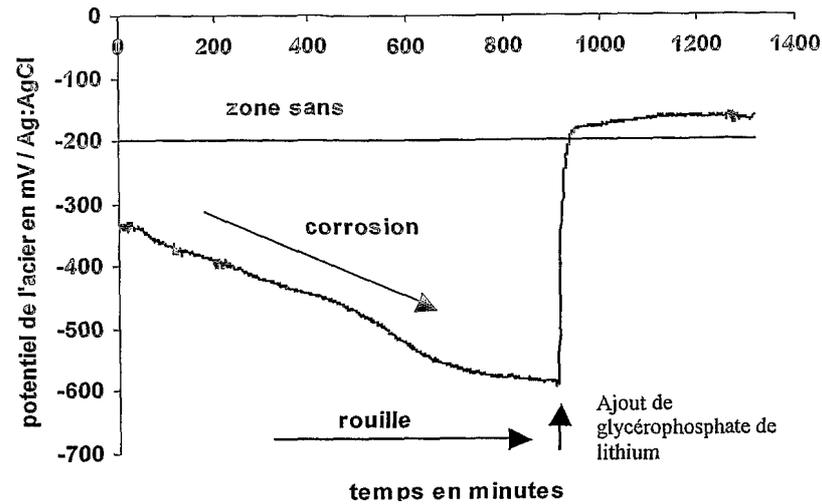


Figure 20. Variation en fonction du temps du potentiel électrique d'un barreau d'acier plongé dans une solution de NaNO_3 à 0,1 mol/l, pour une concentration de glycérophosphate de lithium de 0,1 mol/L.

[Lutz 2004]

Toutefois, l'auteur précise qu'une concentration massique minimale de 0,01% en masse de glycérophosphate dans le béton (soit 1,2 g/m² de béton) est préférée compte tenu de la grande hétérogénéité des bétons dans une même structure.

❖ Pénétrabilité dans le béton

La pénétration du glycérophosphate de lithium, appliquée par pulvérisation, dans des plaques de mortier a été également étudiée. La concentration de glycérophosphate de lithium, en fonction de la profondeur de pénétration, est déterminée par des dosages par chromatographie ionique. Les résultats mettent en évidence le bon pouvoir de pénétration du glycérophosphate de lithium par exemple par rapport au monofluorophosphate de sodium (Figure 21).

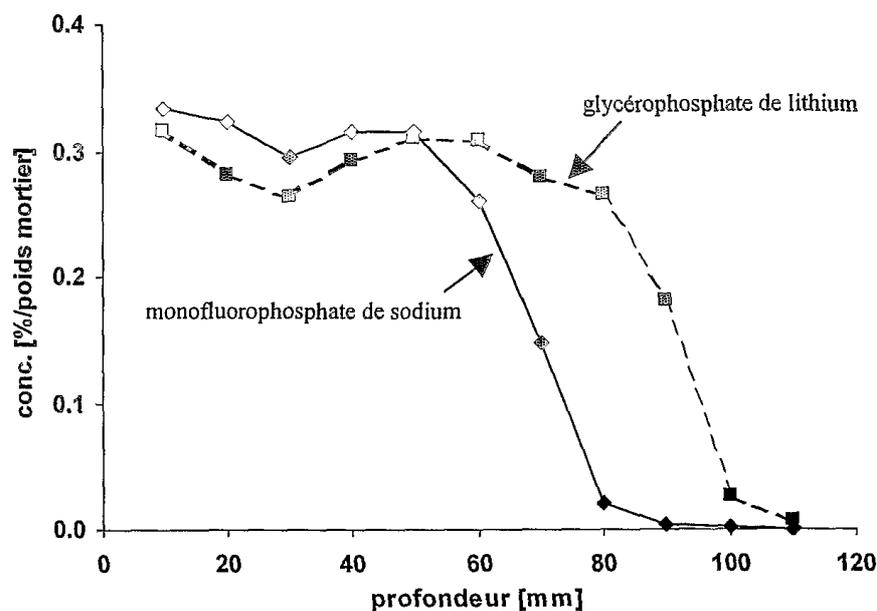


Figure 21. Profondeur de pénétration du glycérophosphate de lithium et du monofluorophosphate de sodium en fonction de la profondeur [Lutz 2004]

❖ *Influence sur les propriétés du béton*

L'influence du glycérophosphate de lithium sur la résistance à la compression d'éprouvettes de béton à 7 et à 28 jours a été étudiée. Pour cet essai, cinq séries d'éprouvettes ont été coulées avec le même dosage en eau et en rajoutant une quantité croissante de glycérophosphate de lithium, allant de 0 à 0,24% par rapport à la masse du ciment, dans la matrice cimentaire à l'état frais. Il en résulte que l'ajout de glycérophosphate de lithium entraîne une augmentation de la résistance à la compression des éprouvettes à 7 et à 28 jours, quelle que soit la concentration utilisée (Figure 22).

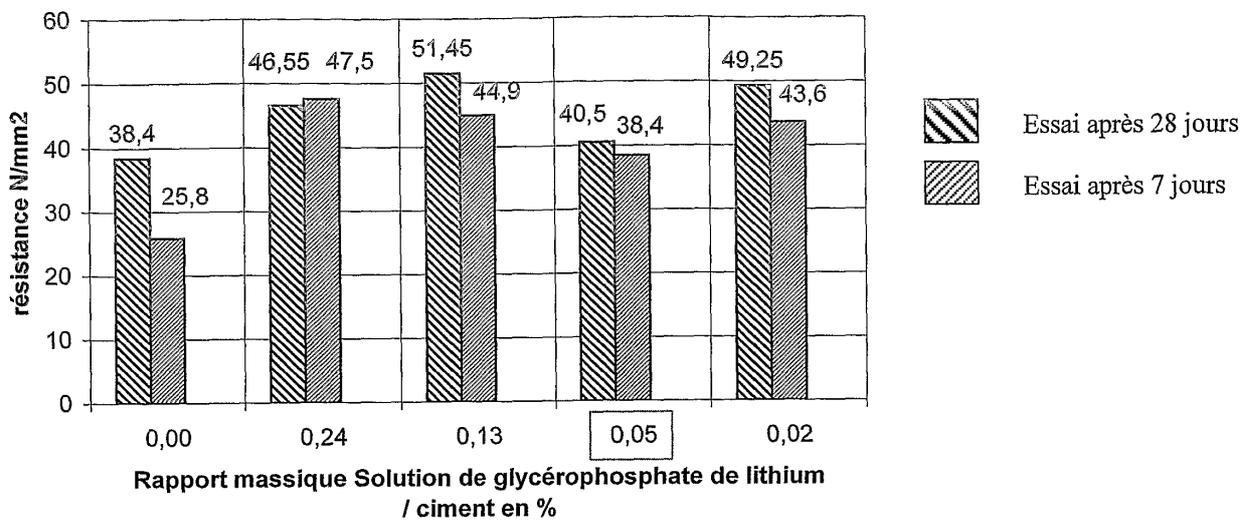


Figure 22. Influence de la concentration en glycérophosphate de lithium sur la résistance à la compression du béton à 7 jours et à 28 jours [Lutz 2004]

Un essai a également permis de montrer le pouvoir du glycérophosphate à diminuer la pénétration de l'eau par capillarité dans le béton et, de ce fait, à réduire la quantité d'ions contaminants transportés tels que les chlorures.

Un autre avantage du glycérophosphate mis en avant par ce brevet est sa non toxicité, d'où son utilisation dans l'industrie pharmaceutique.

IV.6 Caractérisation électrochimique des inhibiteurs de corrosion pour béton

L'étude de l'efficacité de l'inhibiteur se fait soit sur une solution simulant la solution interstitielle du béton soit sur des éprouvettes armées en mortier ou en béton.

IV.6.1 Forme des éprouvettes

Parmi les éprouvettes souvent testées se trouve l'éprouvette 'lollipop' représentée par une armature en acier suspendue au centre d'une éprouvette cylindrique. La plupart du temps, l'acier est en saillie à l'une des extrémités du cylindre pour apporter le contact électrique nécessaire aux mesures électrochimiques. Parmi les inconvénients de cette méthode, on note la formation de potentiel de corrosion par piqûre qui survient à l'interface où l'acier sort du matériau cimentaire. De plus, ce type d'éprouvette ne comprend qu'une armature et peut ne pas représenter correctement la distribution de cellules de corrosion couramment rencontrée dans un treillis d'armatures ou une unité structurale contenant plusieurs lits d'armatures. Une autre méthode consiste à utiliser des petites dalles ou prismes en béton armé qui contiennent souvent plusieurs armatures en acier de différentes configurations [Brown, 1999].

IV.6.2 Mesures du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur.

- Si l'inhibiteur est à caractère anodique : il entraîne une augmentation de la valeur de E_{cor} ;
- Si l'inhibiteur est à caractère cathodique : il fait diminuer le potentiel de corrosion ;
- Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

Quelques valeurs de E_{cor} liées à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion trouvées dans la littérature sont répertoriées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Valeurs de E_{cor} liées à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion dans le béton

Inhibiteur utilisé	Caractéristiques de l'essai	E_{cor} avec inhibiteur	E_{cor} sans inhibiteur	Unité	Référence
Inhibiteur commerciaux de nature non précisée	Epr. béton soumises à une solution de NaCl pendant 450 jours Béton peu dense Béton dense	-150 -500	-295 -500	mV vs Cu/CuSO ₄	Bavarian & Reiner
MFP appliqué à la surface par cycles immersion séchage	Eprouvettes de mortier carbonaté 1 cycle 10 cycles	-600 -200	-600	mV vs ECS	Alonso 1996
Inhibiteurs organiques (amines, aminoacides, carboxylates)	Eprouvettes de béton contenant des chlorures pendant 26 mois	Entre -400 et -100	Entre -400 et -100	mV vs ECS	Benetti et al. 2002

IV.6.3 Tracé des courbes de polarisation

Il 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 (Figure 23).

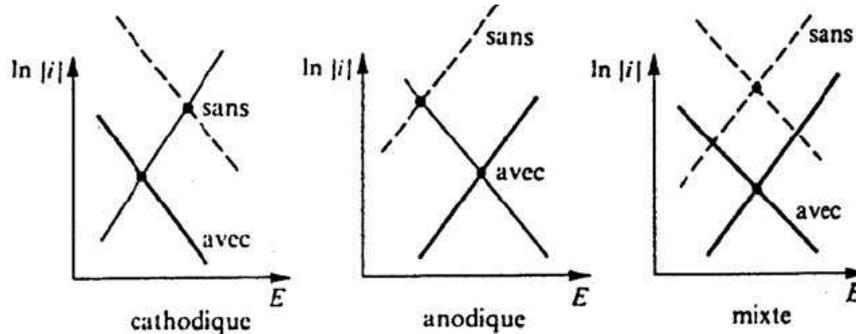


Figure 23. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique ou mixte [Landolt 1997]

Il permet également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques $E = f(\log i)$, d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel) ainsi qu'aux coefficients de Tafel.

IV.6.4 Mesure de la résistance de polarisation

Elle permet un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié par des déterminations de la profondeur carbonatée, par la méthode gravimétrique, etc. Dans le cas des études de l'efficacité des inhibiteurs sur des éprouvettes en béton, il est nécessaire de faire la compensation de la chute ohmique sur les valeurs de R_p .

Quelques valeurs de R_p liées à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion trouvées dans la littérature sont répertoriées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Valeurs de R_p liées à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le béton

Inhibiteur utilisé	Caractéristiques de l'essai	R_p avec inhibiteur	R_p sans inhibiteur	Unité	Référence
Inhibiteur migrant à base de DMEA	Essais sur éprouvettes de béton soumises à l'eau de mer, pendant 26 mois	40-110	20-28	$k\Omega \cdot c m^2$	Malik et al. 2004
Inhibiteur commerciaux de nature non précisée	éprouvettes de béton soumises à une solution de NaCl pendant 450 jours béton peu dense béton dense	4-24 2-10	4-10 2-14	$k\Omega$	Bavarian & Reiner
Inhibiteurs organiques (amines, aminoacides, carboxylates)	Mesures sur des éprouvettes de béton contenant des chlorures pendant 26 mois	10-100	10-100	$\Omega \cdot m^2$	Benetti et al. 2002

Les changements au niveau des valeurs de R_p ne sont pas observés immédiatement, indiquant que les espèces corrosives et les inhibiteurs de corrosion nécessitent une période d'induction (d'environ 120 jours) pour diffuser dans le béton (Figure 24) [Bavarian]. Toutefois, le niveau de saturation des éprouvettes lors de l'application du produit n'a pas été précisé.

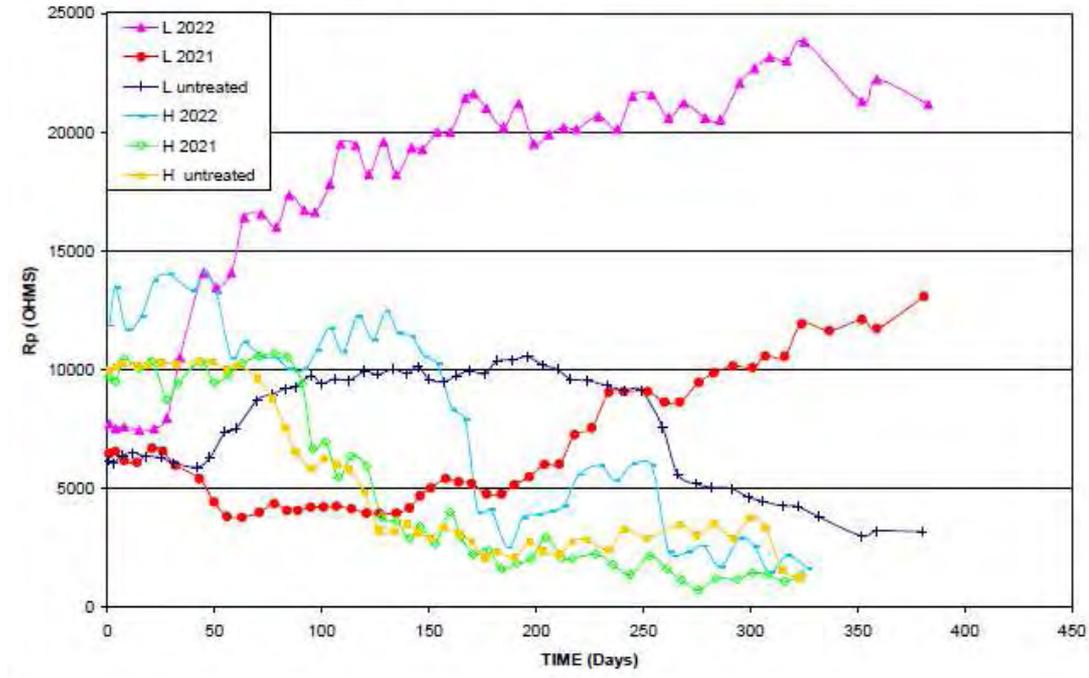


Figure 24. Mesure de la résistance de polarisation sur des éprouvettes de mortier de faible densité (L) et de haute densité (H), avec ou sans application d'inhibiteurs de corrosion (2021 et 2022) [Bavarian]

[Cairns 2003] a étudié la fiabilité des mesures de la résistance de polarisation linéaire pour déterminer l'efficacité des traitements appliqués à la surface du béton sur la réduction de la corrosion des armatures. Il en découle que la présence de revêtements à la surface du béton exerce une influence significative sur le taux de corrosion mesuré à partir de la résistance de polarisation, d'autant plus que les éprouvettes sont humides. Il serait alors imprudent d'évaluer l'efficacité des traitements de surface vis-à-vis de la corrosion en utilisant cette technique.

D'après [Gonzalez 1985], la possibilité qu'une polarisation, même faible, produise des altérations dans l'interface électrode-électrolyte est élevée au niveau des métaux passivés et des systèmes contrôlés par diffusion. Le système a subi des modifications après polarisation lorsqu'il n'arrive pas à retrouver la valeur initiale du potentiel de corrosion.

Les systèmes les plus sensibles à ces changements sont les plus résistants car à l'état stationnaire, le gradient de concentration entre la solution et l'interface doit être très faible. Ils sont alors plus susceptibles d'être altérés que ceux qui ont des taux de corrosion élevés et des gradients de concentration importants entre la solution et l'interface.

Cette hypothèse est défendue par [Feliu 1998] qui a trouvé, à partir de mesures d'impédance, qu'il y a une part de diffusion dans la réponse du système armature-béton aux signaux électriques appliqués. Dans ce cas, les valeurs de résistance de transfert ne peuvent être déduites de la technique de la résistance de polarisation.

IV.6.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode 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 charge, diffusion, adsorption, etc) peut être étudié en détail.

V Synthèse de la recherche bibliographique

Nous avons vu dans cette étude bibliographique que la corrosion est un phénomène électrochimique qui met en jeu une réaction d'oxydation ou passage du métal en solution à l'anode et une réaction de réduction de l'oxygène ou de protons à la cathode.

Au niveau thermodynamique, la mesure du potentiel de corrosion à partir d'une électrode de référence, basée sur la relation de Nernst, permet de connaître la possibilité de corrosion d'un acier. Au niveau cinétique, il est nécessaire de polariser l'acier afin d'accélérer l'une des deux demi réactions de corrosion. La vitesse de corrosion est alors appréhendée grâce aux courbes intensité – potentiel qui peuvent être obtenues expérimentalement à partir de la mesure de la résistance de polarisation ou des coefficients de Tafel et qu'il est possible de modéliser à l'aide de la relation de Butler – Volmer.

La corrosion des armatures du béton, quant à elle est caractérisée par une phase d'incubation et de propagation. Cette dernière est entraînée par la dépassivation de l'acier par les agents agressifs tels que la carbonatation ou la pénétration des chlorures.

Dans notre cas, nous nous intéresserons uniquement au cas où la corrosion est initiée par la carbonatation.

Pour remédier à la corrosion des armatures du béton, plusieurs solutions sont proposées allant de l'amélioration de la formulation du béton pour réduire la porosité des ouvrages neufs à l'utilisation de techniques électrochimiques rigoureuses pour l'entretien des ouvrages existant, en passant par d'autres méthodes plus ou moins efficaces et plus ou moins onéreuses telles que les revêtements organiques ou métalliques à appliquer sur le métal à protéger, l'utilisation d'armatures en acier inoxydable, l'application d'agents hydrofuges pour le traitement en surface du béton ou l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion.

Les inhibiteurs utilisés pour remédier à la corrosion des armatures du béton ont pour fonction essentielle de :

- réduire le taux de corrosion ;
- être stable et ne pas affecter les propriétés ni de l'acier ni celles du milieu environnant ;
- pouvoir pénétrer la couche de béton (dans le cas des inhibiteurs migrants) et d'être efficace avec une faible concentration mesurée au niveau de l'acier.

Pour étudier l'inhibiteur de corrosion dont il est question dans ce travail de thèse, il serait nécessaire de savoir s'il répond à toutes ces exigences. Il est également indispensable de faire une caractérisation approfondie du produit et de son comportement vis-à-vis de la corrosion, de façon à pouvoir le classer parmi les différentes catégories d'inhibiteurs de corrosion (minéral ou organique) et de déterminer son mode d'action (anodique ou cathodique).

Le suivi de la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur se fera à l'aide de méthodes de mesure électrochimique.

Mais avant l'étude de sa capacité inhibitrice proprement dite, la stabilité de l'inhibiteur en présence de matière cimentaire sera d'abord étudiée ainsi que sa capacité à pénétrer le béton. De même, il sera question de l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés de transfert du matériau cimentaire.

Le mode de pénétration de l'inhibiteur de corrosion dans le matériau cimentaire sera ensuite modélisé à partir des équations représentant les différents modes de transfert hydrique qu'il peut y avoir dans le matériau cimentaire, c'est-à-dire perméation et diffusion dans le matériau partiellement saturé.

Dans le chapitre qui suit, nous allons décrire les différents protocoles expérimentaux utilisés.

B. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

I.....	Description des matériaux utilisés
II.....	Caractérisation des éprouvettes de mortier et de béton
III.....	Essais de caractérisation de l'inhibiteur de corrosion
IV.....	Etudes des interactions de l'inhibiteur avec la matrice cimentaire
V.....	Etude de l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés de transfert de la matière cimentaire
VI.....	Evaluation de l'efficacité inhibitrice sur l'armature du béton

L'objectif de ce chapitre est de décrire et de présenter les caractéristiques des matériaux utilisés tout au long cette étude puis d'expliquer les protocoles expérimentaux utilisés pour la caractérisation de ces différents matériaux.

Dans un premier temps, les essais pour décrire les principales caractéristiques du mortier et du béton seront évoqués.

Après cela, nous détaillerons les essais utilisés pour la détermination des propriétés capillaires et des caractéristiques chimiques de l'inhibiteur. L'étude de la stabilité de la matière active de l'inhibiteur en question sous différentes conditions chimiques sera ensuite exposée.

La partie suivante consiste à expliquer les différents essais pour l'étude de l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés de transfert de la matière cimentaire.

Dans la dernière partie, nous décrirons les mesures effectuées pour l'étude de l'efficacité du produit sur l'inhibition de la corrosion des armatures du béton.

I Description des matériaux utilisés

Cette première partie indique la composition des matériaux utilisés à savoir les matériaux cimentaires, l'inhibiteur de corrosion ainsi que l'acier des armatures.

I.1 Matériaux cimentaires

Nous avons coulé deux types d'éprouvettes :

- Des éprouvettes en béton pour représenter les structures réelles ;
- Des éprouvettes en mortier pour mettre en valeur les phénomènes chimiques étant donné que la quantité de pâte de ciment est plus élevée au sein d'un mortier que d'un béton.

I.1.1 Ciment

Le ciment utilisé lors de cette étude est un CEM I 52.5 R, un ciment Portland classique, choisi pour la régularité de sa composition chimique, présentée dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Composition chimique du ciment utilisé

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	S ⁻	Cl ⁻	P.F.	CO ₂	CaO libre	Insolubles
%	20.15	4.97	2.77	64.10	1.40	0.83	0.12	3.30	0.01	0.01	2	1.28	0.6	1.10

I.1.2 Mortier

Les mortiers sont réalisés conformément à la norme EN 196-1 [Norme 1].

Le sable utilisé est du sable naturel et normalisé de Leucate dont la composition granulométrique est donnée dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Composition granulométrique du sable de référence selon EN 196-1 [Norme 1]

Dimension des mailles carrées (mm)	Refus cumulé sur les tamis (%)
2,00	0
1,60	7 ± 5
1,00	33 ± 5
0,50	67 ± 5
0,16	87 ± 5
0,08	99 ± 1

Dans la composition du mortier, le rapport ciment/sable est de 1/3 et le rapport eau/ciment est égal à 1/2.

I.1.3 Béton

Le béton retenu pour cette étude est de type C25 afin d'accélérer les phénomènes de capillarité et de diffusion à travers le matériau. Ce type de béton est représentatif d'un béton de bâtiment courant potentiellement candidat à la corrosion des armatures s'il était utilisé pour confectionner du béton armé dans des conditions défavorables. Les granulats utilisés

sont les granulats siliceux roulés des sablières Palvadeau, selon la proportion massique donnée dans le Tableau 6. Le rapport E/C de 0,62 a été choisi pour faciliter les phénomènes de transfert au sein du matériau.

Tableau 6 : Proportion massique des différentes classes granulaires du béton

Classe granulaire (mm)	Proportion (%)
0 – 0,315	7,5
0,315 – 1	10
1 – 4	24,5
4 – 8	25,5
8 – 12	32,5

La composition du béton est donnée dans le Tableau 7 :

Tableau 7 : Composition des bétons confectionnés pour cette étude

	Béton C25
Formule de dosage en ciment	$C = \frac{500}{\sqrt[5]{D}}$
C (kg/m ³)	300
f _{c28} (MPa)	34
E/C	0,62
volume granulats (kg/m ³)	710
masse volumique théorique (kg/m ³)	2411

1.1.4 Préparation des éprouvettes de béton et de mortier

La préparation des éprouvettes comprend le coulage et la conservation.

Les procédures de coulage respectives du mortier et du béton est décrite en Annexe (§.III.1). Le béton est coulé dans des moules cylindriques en carton ou des moules en PVC, selon l'utilisation prévue. Les éprouvettes sont ensuite conservées pendant 24h dans une salle humide à 100% HR avant le démoulage.

1.1.4.a. Conservation des éprouvettes

Après 24h, les éprouvettes sont démoulées et conservées dans une salle humide (avec une température de 20°C et une humidité relative de 100%) pour une durée minimale de 28 jours. Au terme des 28 jours de cure, les éprouvettes de mortier et de béton subissent des conditionnements différents dans le but de déterminer l'action de l'inhibiteur de corrosion sur des éprouvettes saines ou ayant subi un vieillissement par carbonatation accélérée. On distingue ainsi les éprouvettes saines des éprouvettes dites carbonatées représentant des structures sans et avec risque de corrosion, respectivement. Rappelons que dans notre étude, le cas de la corrosion induite par la pénétration des chlorures ne sera pas traité.

1.1.5 Processus de carbonatation

Les éprouvettes à carbonater sont d'abord séchées à l'étuve à 40°C pendant environ 10 jours, de manière à obtenir une saturation bien inférieure à celle de l'enceinte de carbonatation. Cette précaution permet d'éviter la lixiviation convective du calcium vers la surface de l'échantillon où il risquerait de se carbonater et de colmater malencontreusement la porosité. Ce séchage préalable est donc nécessaire afin de permettre ensuite la diffusion du CO₂ à travers tout le réseau poreux de l'éprouvette.

A l'issue de ce conditionnement, les corps d'épreuve sont disposés dans une enceinte hermétique contenant 50% de CO₂ et une humidité relative de 65% selon le mode opératoire recommandé par l'AFPC-AFREM [AFGC, 1997], jusqu'à ce qu'ils soient totalement carbonatés. Les mesures de l'épaisseur de mortier ou de béton carbonaté sont réalisées après humidification des surfaces fraîches et pulvérisation d'une solution de phénolphtaléine. La solution de phénolphtaléine révèle l'interface entre la zone saine de pH supérieur à 9 et la zone carbonatée (pH<9) : sa coloration rose devient incolore au contact des zones à faible pH donc carbonatées (Figure 25).

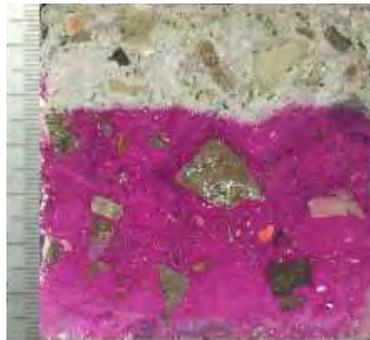


Figure 25. Evaluation de la profondeur carbonatée à l'aide d'un indicateur coloré (phénolphtaléine) sur une fracture fraîche de béton : la coloration rose indique la zone non carbonatée

1.2 Acier d'armatures

Les armatures utilisées sont des barres d'acier droites à haute adhérence, de 10 mm de diamètre. La surface des armatures présente des aspérités en saillie, appelées verrous, inclinées par rapport à l'axe de la barre (Figure 26). La section nominale correspondant au diamètre est de 78,5 mm² et la masse linéique nominale est de 0,617 kg par mètre linéaire, selon la norme NF A35-016-1 [Norme 2]. La nuance de l'acier est FeE500, ce qui garantit une limite élastique f_e au moins égale à 500 MPa. Le module d'élasticité E_s de l'acier est égal à 200000 MPa.

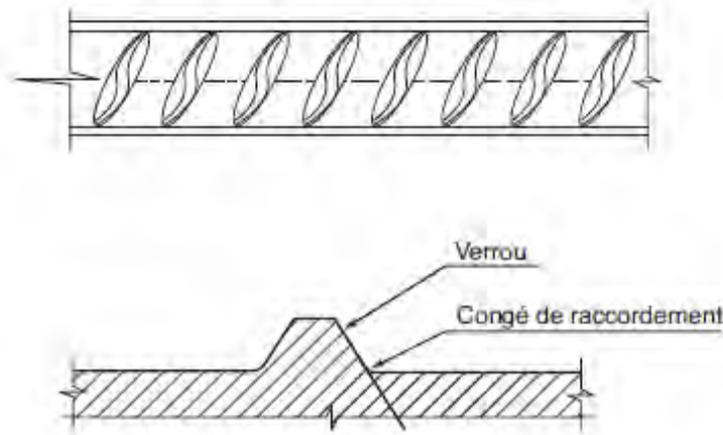


Figure 26. Armature haute adhérence à verrous

1.3 Inhibiteur de corrosion

1.3.1 Description

Le produit qui fait l'objet de cette étude est commercialisé dans la gamme des inhibiteurs de corrosion liquides à appliquer à la surface du béton durci soit par pulvérisation, soit par application avec un rouleau ou un pinceau. Il fait partie de la gamme de produits de la société PAREX LANKO destinés à la réparation. Selon la documentation technique [PAREXLANKO], il est recommandé dans le traitement de tous les types de bétons : armés, coulés en place, préfabriqués, précontraints, carbonatés, avec aciers corrodés ou faiblement enrobés ou contaminés par des chlorures.

1.3.1.a. Composition et caractéristiques

L'inhibiteur de corrosion est constitué principalement d'eau et de matière active, additionné de deux types de biocides, selon la Figure 27.

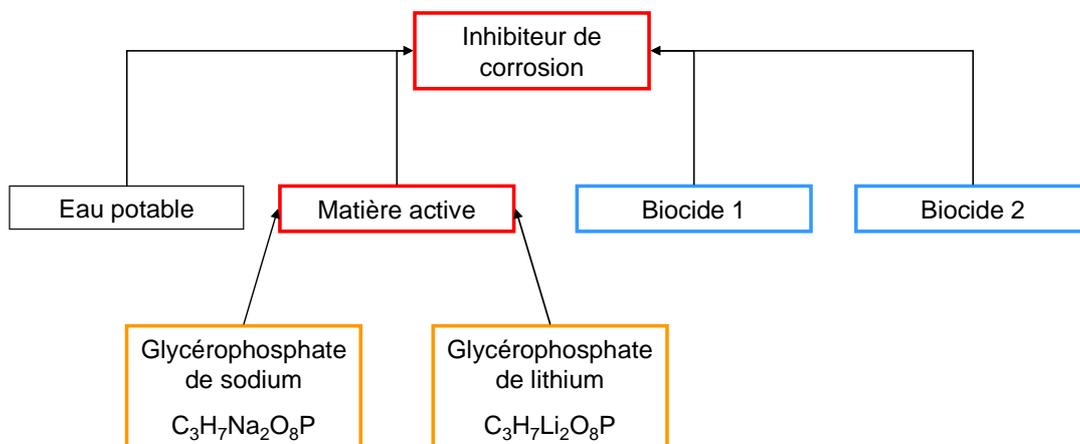


Figure 27. Composition de l'inhibiteur de corrosion et de la matière active de l'inhibiteur de corrosion

Dans les différents essais, nous allons prendre comme référence un dosage en matière active de 4%, ce qui correspond au dosage optimal au niveau financier.

En ce qui concerne les caractéristiques, celles qui figurent sur le document technique [PAREX LANKO] sont énumérés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques physiques de l'inhibiteur de corrosion selon fiche technique

Aspect général	Incolore et inodore
Densité	1,03 g/ml
pH	7 - 9
Viscosité à 20°C	1,1 mPa.s

1.3.1.b. Application du produit

Selon la documentation technique [PAREXLANKO], l'application de l'inhibiteur de corrosion doit se faire sur une surface propre : il est recommandé de laver préalablement toutes les surfaces à traiter à l'eau chaude ou à l'eau froide sous haute pression. L'inhibiteur de corrosion est ensuite appliqué avec un pulvérisateur à basse pression, un rouleau ou une brosse, en 3 ou 4 passes minimum, suivant la porosité du béton (sans attente entre les passes). A la fin du traitement, on effectue un rinçage à l'eau propre de toutes les zones ayant reçu le produit.

1.3.1.c. Contrôles d'efficacité

Pour que l'inhibiteur de corrosion soit efficace, sa concentration minimale doit être de 0,001% du poids du béton au niveau des armatures, toujours d'après la documentation technique. Et dans le cas de traitement de bétons chlorurés, le ratio Inhibiteur de corrosion/chlorures doit être égal à 1.

1.3.2 La matière active

D'après la fiche technique, la matière active est une solution aqueuse composée de 50 à 75% de glycérophosphate de sodium et de lithium, de formule $C_3H_7O_6P \cdot 5,5H_2O$ (Na₂ ou Li). Ces caractéristiques physiques sont listées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Caractéristiques physiques de la matière active selon fiche technique

Couleur	Marron jaune
Densité à 20°C	1,3 g/ml
pH	7 - 9
Perte au feu	≈40 %

1.3.3 Les biocides

En Europe, la Directive du Parlement européen et du Conseil n° 98/8/CE du 16 février 1998 définit les biocides comme : « Les substances actives et les préparations contenant une ou

plusieurs substances actives qui sont présentées sous la forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur, qui sont destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique ».

Ces produits sont classés en quatre grands groupes, comprenant 23 types de produits différents :

- Les désinfectants (ex : désinfectant pour les mains, désinfectant pour l'eau) ;
- Les produits de protection (ex : protection du bois contre les insectes ou les champignons, les produits de protection du cuir) ;
- Les produits antiparasitaires (ex : rodenticides, insecticides) ;
- Les autres produits (ex : peintures antisalissures appliqués sur les bateaux, fluides utilisés dans la taxidermie et la thanatopraxie).

Les biocides utilisés dans l'inhibiteur de corrosion actuellement portent l'appellation de MBS 5050 et MV.

Ils ont pour rôle d'éviter l'apparition de champignons ou d'insectes après application de l'inhibiteur de corrosion à la surface du béton.

II Caractérisation des éprouvettes de mortier et de béton

Une brève caractérisation des matériaux cimentaires s'avère nécessaire pour avoir une idée de leur comportement vis-à-vis des agents agressifs à partir de caractéristiques simples telles que l'affaissement du béton frais au cône d'Abrams, la résistance à la compression, la porosité accessible à l'eau et la masse volumique.

II.1 Caractéristiques du béton frais : affaissement au cône d'Abrams ou slump-test

La mesure de l'affaissement au cône d'Abrams se fait selon la norme NF EN 12350-2 [Norme 3].

Le principe de l'essai est de constater l'affaissement d'un cône de béton sous l'effet de son propre poids. Plus cet affaissement sera grand, plus le béton sera fluide.

La norme NF EN 12350-2 donne une appréciation de la consistance en fonction de la valeur de l'affaissement (Tableau 10).

Tableau 10 : Appréciation de la consistance en fonction de l'affaissement [Norme 3]

Classe de consistance	Affaissement (cm)
Ferme	0 – 4
Plastique	5 – 9
Très plastique	10 – 15
Fluide	≥ 16

II.2 Caractéristiques des matériaux durcis

II.2.1 Résistance à la compression

La mesure est conduite suivant les prescriptions de la norme NF EN 12390-3 [Norme 4].

Le principe de l'essai est décrit en Annexe III (§.III.2.1).

Dans notre cas, les mesures sont effectuées sur des éprouvettes cylindriques de 11 cm de diamètre et de 22 cm de hauteur pour avoir un élancement de 2. Les faces soumises à la charge de compression sont planes et rectilignes. La mise en charge se fait à l'aide d'une presse hydraulique de 3000 kN.

Dans les cas courants, un béton est défini par une valeur de sa résistance à la compression à l'âge de 28 jours après la cure humide.

II.2.2 Porosité accessible à l'eau

Ces essais sont réalisés suivant le protocole décrit par l'AFPC-AFREM [AFGC, 1997].

Le déroulement de l'essai est décrit en Annexe (§.III.2.2).

La valeur, en pourcentage, de la porosité accessible à l'eau est donnée par la relation :

$$\Phi = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \times 100 \quad (39)$$

M_{air} est la masse de l'éprouvette imbibée pesée dans l'air

M_{eau} est la masse de l'éprouvette immergée dans l'eau

M_{sec} est la masse de l'éprouvette après passage à l'étuve

II.2.3 Détermination de la masse volumique

Le protocole est le même que pour la détermination de la porosité accessible à l'eau.

La masse volumique apparente sèche ρ_s est donnée par la relation :

$$\rho_s = \frac{\rho_{\text{eau}} M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \quad (40)$$

Où ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau prise égale à 1000 kg/m³.

III Essais de caractérisation de l'inhibiteur de corrosion

Dans cette partie, nous allons définir les différentes propriétés de l'inhibiteur de corrosion. Comme il s'agit d'un produit en solution censé migrer à travers la porosité du béton, il est important de définir ses propriétés capillaires mais aussi de déterminer sa composition chimique.

III.1 Propriétés physiques

III.1.1 Tension superficielle

III.1.1.a. Définition

La tension superficielle ou énergie de surface est la tension qui existe à la surface de séparation de deux milieux. Plus les molécules du liquide ont une cohésion forte, plus le liquide est susceptible d'être transporté par capillarité.

III.1.1.b. Méthode et appareillage

Dans le cas de l'appareillage utilisé (tensiomètre GBX 3S), il s'agit de mesurer la force nécessaire à l'arrachement d'une lamelle de platine partiellement immergée dans la solution étudiée. La tension superficielle correspond à la valeur maximale de la tension développée au moment du décollement du film liquide.

III.1.2 Viscosité

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue.

La viscosité est exprimée par un coefficient μ décrivant la contrainte de cisaillement qui accompagne l'existence d'un gradient de vitesse d'écoulement dans la matière. Elle est mesurée en pascal-seconde (Pa.s).

A titre de référence, la viscosité de l'eau à 20 °C est $\mu=1$ mPa.s.

III.1.3 Masse volumique

Pour la détermination de la masse volumique, la solution étudiée (Inhibiteur de corrosion) est placée dans un récipient de volume connu V (fiolle jaugée) et de masse m_1 . Ensuite, on relève la masse m_2 de l'ensemble fiolle jaugée + solution. La masse volumique est ensuite déterminée par la formule :

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (41)$$

III.2 Caractérisation chimique

III.2.1 Analyse des ions par chromatographie ionique

La caractérisation des produits se fait essentiellement par analyse à la chromatographie ionique (CI). Le choix de cette technique a été guidé par la nature ionique du glycérophosphate, ensuite par la disponibilité du matériel au LMDC mais aussi d'après plusieurs références bibliographiques qui ont fait appel à cette technique pour étudier des inhibiteurs de corrosion [Douche 2005 ; Nobel-Pujol 2004].

III.2.1.a. Définition

La chromatographie ionique est une technique analytique qui permet de séparer les différentes substances ionisées en solution dans un liquide dépourvu de matières en suspension, de les identifier et de les quantifier. Le principe de la chromatographie ionique est décrit en Annexes (§.III.3.1).

Le matériel que nous avons utilisé est une chromatographie ionique ICS3000 de Dionex. La nature de la colonne et de l'éluant est détaillée dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Colonnes et éluant utilisés pour les analyses chromatographiques au LMDC

Analyses	Cations	Anions
Colonne	CS 15	AS 15 + suppresseur AG 15
Eluant	Acide méthane sulfonique	Hydroxyde de potassium

III.2.1.b. Chromatogramme

Les analyses donnent lieu à un chromatogramme qui est le graphique de la conductivité de l'ion analysé en fonction du temps d'éluion (ou temps de rétention). Selon l'éluant et la colonne utilisés, le pic sortant à un instant t correspond à un ion donné (Figure 28).

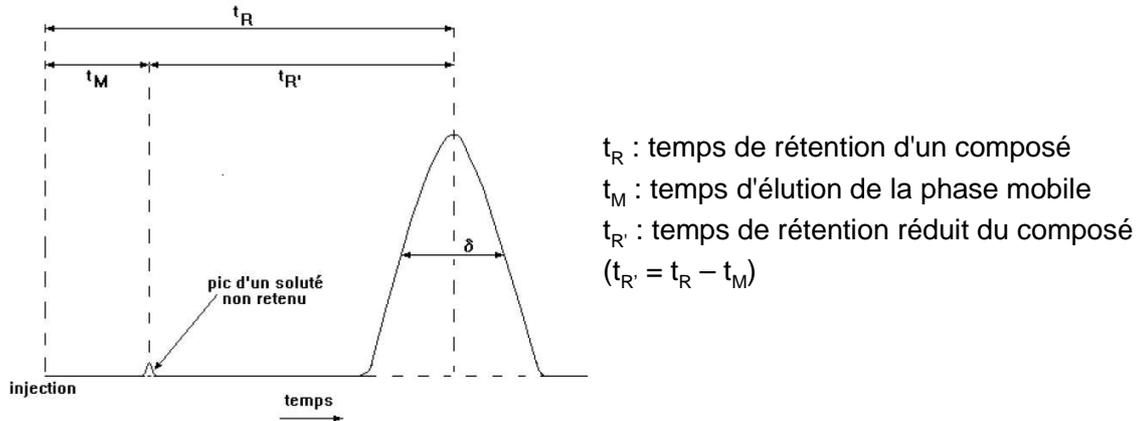


Figure 28 : Présentation d'un chromatogramme

La valeur de la conductivité en ordonnée ne tient compte que du taux de dilution de la solution avant l'analyse qui est ensuite intégré dans le calcul de la concentration.

III.2.1.c. Droite d'étalonnage

La surface du pic étant proportionnelle à la concentration injectée, il est possible par la suite, au moyen d'une droite d'étalonnage, de déterminer la quantité détectée. La droite d'étalonnage est une courbe représentant la concentration d'une solution étalon en abscisse et la surface de son pic sur le chromatogramme en ordonnée. Il est nécessaire de préparer plusieurs solutions étalons de façon à bien couvrir la gamme de concentration à mesurer.

III.2.1.d. Analyse

L'analyse proprement dite consiste à déterminer la nature et la quantité des cations et des anions qui constituent le Inhibiteur de corrosion et donc de chacun de ces composants c'est-à-dire la matière active dosé à 4%, les biocides MV et MBS.

La préparation des échantillons avant analyse par chromatographie consiste à les diluer, à l'eau ultra-pure dans des fioles jaugées, de façon à ce que la concentration mesurée rentre dans la gamme d'étalonnage prévue.

III.2.2 Détermination de la quantité de phosphore total par ICP

L'analyse du phosphore en solution ou sur poudre se fait par analyses ICP (Inductively Coupled Plasma), ou Spectrométrie par Torche Plasma, dont le principe est expliqué en Annexes III (§.III.3.2).

IV Etudes des interactions de l'inhibiteur avec la matrice cimentaire

Après avoir déterminé séparément les caractéristiques des matériaux cimentaires et celles de l'inhibiteur de corrosion, il est nécessaire de vérifier, d'une part la stabilité de l'inhibiteur dans le milieu très basique du béton, et d'autre part s'il existe des interactions entre ce dernier et l'inhibiteur.

Pour cela, nous avons procédé tout d'abord à l'étude de la stabilité de l'inhibiteur en fonction du pH, puis à une étude de l'action de l'inhibiteur sur la pâte de ciment et sur la chaux. Enfin, la profondeur de pénétration de l'inhibiteur dans le matériau a été évaluée pour des éprouvettes de mortier soumises à différents niveaux de saturation.

IV.1 Stabilité en fonction du pH

Pour pouvoir doser la quantité qui a réellement pénétré dans le béton, il est nécessaire de faire des attaques chimiques qui consistent à extraire les ions contenus dans un mélange constitué d'une phase solide et d'une phase liquide afin de les retrouver dans la solution après filtration. Si les ions sont solubles à l'eau, une attaque à l'eau froide suffit. Dans le cas contraire, il est nécessaire de dissoudre la partie insoluble en faisant une attaque à l'eau chaude ou avec une solution acidifiée.

Compte tenu des attaques et de l'évolution du pH entre la matrice cimentaire saine et la matrice cimentaire carbonatée, nous avons considéré des milieux acide, neutre et basique.

IV.1.1 Stabilité de la matière active en milieu acide

Nous avons procédé à des attaques de la matière active dans un chauffe-ballon muni d'un système de refroidissement (Figure 29) afin de travailler à volume constant et d'éviter qu'il n'y ait pas de déperdition due à l'évaporation des molécules en raison du chauffage. Elles sont réalisées en présence d'acide nitrique avec une durée de chauffage de 30 minutes.

La mise en solution se fait de la manière suivante : on introduit 10 g de matière active diluée à 4% dans le chauffe-ballon avec 40 ml d'eau déminéralisée auxquels on rajoute 5 ml d'acide nitrique.

L'extraction à l'acide nitrique est choisie pour plusieurs raisons :

- L'attaque à l'acide chlorhydrique est exclue car le pic des chlorures est confondu avec celui de l'un des composants de l'inhibiteur de corrosion (Voir Chapitre C.II.2) ;
- L'attaque par de l'acide sulfurique conduit à la formation de composés sulfatiques expansifs ;

Ensuite, on procède au chauffage tout en mettant la solution sous agitation magnétique. A la fin du chauffage, on laisse la solution refroidir à température ambiante avant de la filtrer sous vide à 0,45µm et de rincer le ballon à l'eau déminéralisée. Le filtrat est alors recueilli dans

une fiole jaugée de 250ml, que l'on complète au trait de jauge avec de l'eau ultra-pure. On procède alors à une analyse des composants anioniques de la matière active par chromatographie ionique.

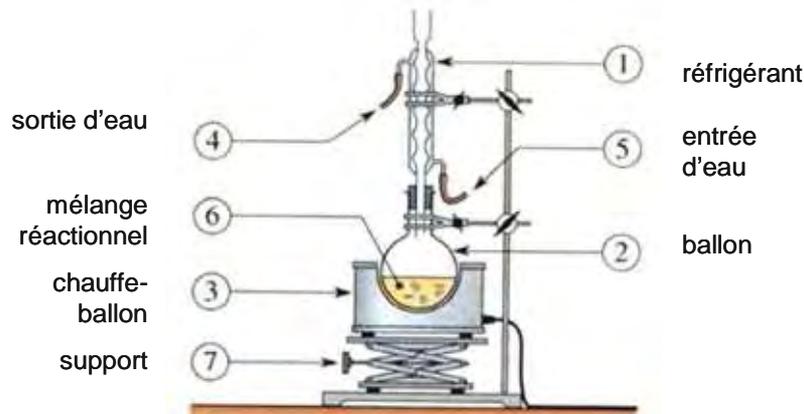


Figure 29 : Système de chauffe-ballon utilisé pour l'attaque acide de la matière active

IV.1.2 Stabilité de la matière active dans un milieu représentatif du béton

Sachant que le pH du béton sain est supérieur à 12,5 et que celui du béton carbonaté est inférieur à 10, nous avons étudié la stabilité de la matière active dans des solutions dont le pH varie de 8 à 13.

L'analyse s'est faite en mélangeant 80 ml de matière active dosée à 5% avec 20 ml de solution de NaOH de concentration croissante de façon à garder le dosage final en matière active à 4% et d'étudier une gamme de pH allant de 8 à 13, Ce qui couvre bien les pH d'un béton carbonaté et d'un béton sain.

Les solutions sont placées dans des récipients fermés hermétiquement pour éviter la carbonatation et sont mélangées de temps en temps, puis filtrées sous vide au bout d'une semaine avant d'être analysées à la chromatographie ionique.

IV.2 Interaction de l'inhibiteur avec la pâte de ciment

IV.2.1 Description de l'essai

La pâte de ciment a été fabriquée avec le même ciment que celui utilisé pour les mortiers et les bétons, avec un E/C=0,5. Elle a été concassée ($\Phi \leq 2\text{mm}$) avant d'être immergée dans la matière active dosé à 4%. Parallèlement, un autre échantillon de la même pâte de ciment a été conservé dans une enceinte de carbonatation, jusqu'à carbonatation totale, afin d'être immergé dans le même type de solution. Au bout de quelques heures, nous avons observé la formation d'un précipité blanc dans le récipient contenant les morceaux de pâte de ciment saine alors qu'aucun précipité n'est apparu en présence des morceaux de pâte de ciment carbonatée.

La solution contenant la pâte de ciment saine, dépourvue des morceaux concassés, est ensuite filtrée, le résidu est brièvement lavé à l'eau déminéralisée afin d'éviter la lixiviation, avant d'être analysé par diffractométrie de rayons X (DRX).

IV.2.2 Analyses par DRX

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse physico-chimique. Elle permet la détermination des phases minérales cristallines des matériaux. En principe, la méthode n'est pas adaptée à la matière amorphe, toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X et elle peut être partiellement cristallisée. La technique peut donc se révéler utile même dans ces cas là. Le principe de la DRX est donné en Annexe III (§.III.3.3).

Pour notre part, les analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de type Siemens 5000 équipé d'un monochromateur arrière SOLLER et d'une anticathode au cobalt (CoKa). La tension est de 40 kV et le courant de 30 mA. Toutes les analyses ont été réalisées de 4 à 70° (2°θ) sur des matériaux minéraux préalablement broyés au mortier d'agate au passant à 80 μm.

IV.3 Etude des interactions entre la chaux et l'inhibiteur de corrosion

Les interactions ayant principalement lieu avec la portlandite du ciment, l'action de la chaux sur l'inhibiteur a été spécialement abordée.

IV.3.1 Description de l'essai

Dans un premier temps, nous avons introduit dans 100 ml de matière active à 4% une quantité croissante de chaux telle qu'indiquée dans le Tableau 12. La solution est ensuite placée dans un récipient fermé hermétiquement, de façon à éviter la carbonatation, et remuée de temps en temps. Après une semaine, la solution est filtrée sous vide, diluée avec de l'eau ultra-pure et acidifiée à l'acide nitrique, toujours afin de se soustraire de la carbonatation, avant d'être analysée par chromatographie ionique.

Tableau 12 : Quantité de chaux ajoutée et pH des solutions utilisées pour l'étude des interactions entre la matière active et la chaux

Quantité de chaux insérée (mg)	pH avant ajout d'acide nitrique
0	7,98
20	10,70
140	12,26
198	12,31
218	12,32
275	12,51

IV.4 Dosage de l'inhibiteur dans la matrice cimentaire

IV.4.1 Objectifs

L'efficacité de l'inhibiteur, appliqué par imprégnation à la surface du béton, n'est garantie que si sa concentration atteint une valeur suffisante au niveau de l'armature. Il est donc essentiel de pouvoir évaluer le profil de pénétration du produit dans des éprouvettes de mortier ou de béton. Pour notre part, nous avons choisi de travailler avec des éprouvettes de mortier pour mettre en évidence les phénomènes chimiques car la proportion de pâte de ciment est plus élevée dans un mortier que dans un béton.

Les essais de dosages sont divisés en deux parties :

- La première partie consiste à sécher complètement les éprouvettes avant de les immerger totalement dans la matière active à 4%. Le but étant de savoir si les extractions permettent de retrouver la totalité des composants de la matière active ;
- Dans la deuxième partie, les éprouvettes sont ramenées à des humidités relatives réelles données avant de faire pénétrer la matière active dosé à 4% par absorption capillaire afin de mesurer la profondeur de pénétration du produit dans des conditions réelles.

Après la saturation avec le produit, les éprouvettes sont réduites en poudre et subissent une attaque chimique. On peut alors effectuer différentes analyses sur les solutions obtenues afin de déterminer la présence d'une ou de plusieurs espèces chimiques.

Les éprouvettes utilisées lors de cet essai sont des éprouvettes cylindriques de diamètre $\varnothing 11$ cm et de 3 cm de hauteur.

IV.4.2 Préparation des éprouvettes

IV.4.2.a. Eprouvettes totalement sèches pour imprégnation totale

Les éprouvettes sont séchées dans une étuve à 80°C jusqu'à masse constante avant d'être immergées dans une solution de matière active à 4% également jusqu'à la stabilisation de la masse. Le broyage des échantillons se fait ensuite à l'aide de broyeur à mâchoires ($\Phi < 1$ mm) et d'un broyeur rotatif pour avoir une granulométrie inférieure à 80 μ m, vérifiée au tamis.

IV.4.2.b. Eprouvettes partiellement saturées pour absorption capillaire

Les éprouvettes sont d'abord saturées à l'eau dans une chambre humide à 100% d'humidité relative. Ensuite, elles sont soumises à deux taux de saturation : 75% et 50% que l'on obtient en faisant un suivi de la masse des éprouvettes conservées à l'air pour les éprouvettes à 75% Sr et dans une étuve à 50°C pour celles à 50% Sr.

L'évaluation de la masse attendue pour le niveau de saturation x se fait à partir de la relation :

$$m_{x\%HR} = m_{sat} - (m_{sat} - m_{sec}) \cdot \frac{x}{100} \quad (42)$$

m_{sat} : masse de l'éprouvette saturée

m_{sec} : masse de l'éprouvette après séchage à l'étuve jusqu'à stabilisation de la masse

$(m_{sat} - m_{sec})$: étant la masse d'eau contenue dans l'éprouvette saturée

Une fois que la masse attendue est obtenue, on laisse l'humidité de l'éprouvette s'homogénéiser en la gardant à l'intérieur d'un sac étanche pendant la même durée que celle nécessaire pour la saturation.

On procède par la suite à la saturation des éprouvettes avec la matière active dosée à 4%. Elle se fait par absorption capillaire, en mettant l'éprouvette en contact avec un film de matière active dosée à 4%, de 2 mm de hauteur, pendant 48 heures. Cette durée a été choisie de façon à s'assurer qu'une quantité significative d'inhibiteur est rentrée dans l'éprouvette sans trop s'éloigner des conditions d'application in situ décrites dans le paragraphe B.1.3.1.b.

A l'échéance, deux profils de pénétration sont définis en réduisant en poudre les éprouvettes de mortier sur deux épaisseurs : la première épaisseur de 0 à 1 cm à partir du bord de l'éprouvette directement en contact avec le film de matière active et la deuxième épaisseur : de 1 à 2 cm à partir du même repère (Figure 30). L'appareil utilisé est une grignoteuse qui est une machine-outil servant à réduire le béton en poudre par poinçonnement (Figure 30). Le prélèvement se fait par petits pas de 2mm pour éviter d'abîmer la mèche de la grignoteuse. La poudre ainsi recueillie est conservée, pour chaque épaisseur, dans une boîte étanche afin d'éviter la carbonatation.

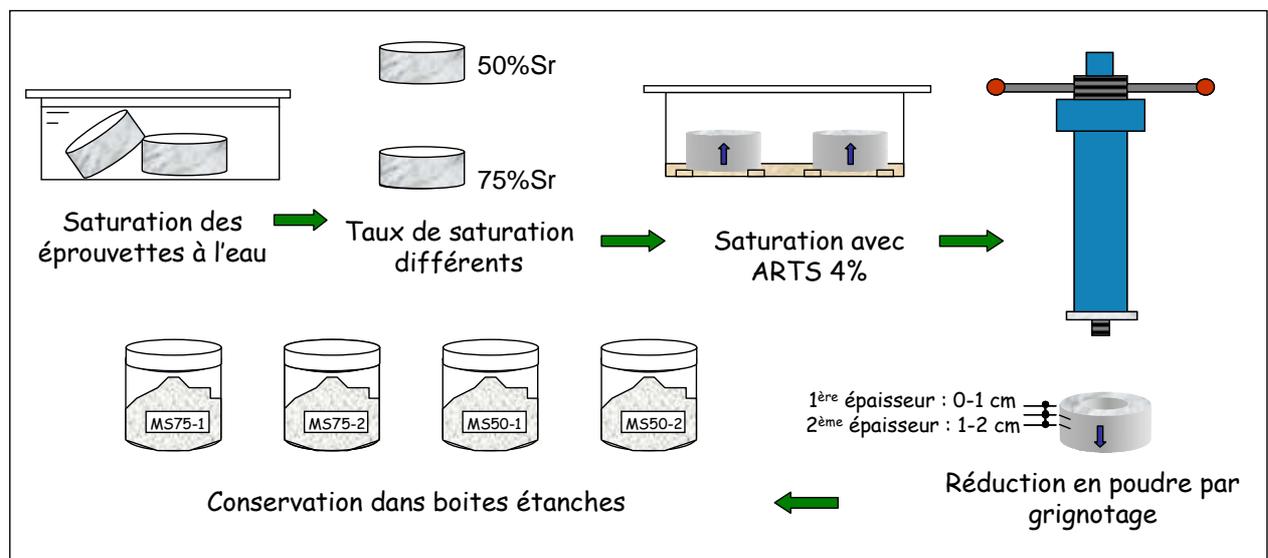


Figure 30. Préparation des éprouvettes à 50 et 75%Sr avant l'essai de dosage en inhibiteur

IV.4.3 *Extractions*

De la même façon que pour l'étude de la stabilité de l'inhibiteur en milieu acide, on procède à une attaque à chaud dans un système de chauffe-ballon pendant 30 minutes.

La mise en solution se fait de la manière suivante : on introduit 15 g de poudre de mortier dans le chauffe-ballon avec 40 ml d'eau déminéralisée auxquels on rajoute 5 ml d'acide nitrique. Ensuite, on procède au chauffage tout en mettant la solution sous agitation magnétique. A la fin du chauffage, on laisse la solution refroidir à température ambiante avant de la filtrer sous vide à 0,45 µm et de rincer le ballon à l'eau déminéralisée. Le filtrat est alors recueilli dans une fiole jaugée de 200 ml qu'on complète au trait de jauge avec de l'eau ultra pure.

IV.4.4 *Analyses des composants*

L'analyse consiste à la détermination de la quantité des anions, des cations dans les solutions par chromatographie ionique ainsi que la détermination de la quantité de phosphore total par analyses ICP (Inductively Coupled Plasma).

V Etude de l'influence de l'inhibiteur de corrosion sur les propriétés de transfert de la matière cimentaire

Un inhibiteur de corrosion est défini comme étant un composé chimique pouvant être rajouté dans le béton à l'état frais ou appliqué à la surface du béton durci dans le but de stopper ou d'atténuer la corrosion de l'acier. Pour ce faire, l'inhibiteur de corrosion se doit de remplir certaines conditions telles qu'être efficace à faible concentration, peu onéreux, non toxique, stable vis-à-vis de la température et des autres constituants du milieu. Mais dans le cas d'un inhibiteur migrant, les premières conditions requises sont qu'il puisse pénétrer à l'intérieur du béton pour atteindre les armatures et abaisser la vitesse de corrosion de l'acier sans affecter les caractéristiques physico-chimiques des autres constituants.

Ce chapitre a pour objectif d'analyser l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés physico-chimiques du matériau cimentaire (béton et mortier) à l'état durci. Deux configurations sont étudiées : matériau sain et matériau carbonaté, afin de représenter un matériau propice à l'initiation de la corrosion.

Les propriétés sont étudiées en fonction du niveau de saturation du béton : coefficient d'absorption capillaire en milieu non saturé, coefficient de diffusion en milieu saturé, perméabilité intrinsèque. Ces paramètres permettent entre autres de déterminer la durabilité du matériau cimentaire vis-à-vis des agents agressifs.

Avant de décrire les différentes méthodologies, les différents essais réalisés sont résumés dans le Tableau 13 avec le nombre d'éprouvettes utilisées.

Tableau 13 : Récapitulatif des essais de transfert effectués et nombre des éprouvettes utilisées

Essais	Epaisseur (cm)	Diamètre (cm)	Eprouvettes béton ou mortier saines		Eprouvettes béton ou mortier carbonatées	
			Avec inhibiteur	Sans inhibiteur	Avec inhibiteur	Sans inhibiteur
Porosité totale à l'eau	-	-	2	2	2	2
Absorption capillaire	10	ϕ ext 11, ϕ int 6,	3	3	3	3
Migration des chlorures	mortier : 3 béton : 5	ϕ 11	3	3	3	3
Perméabilité au gaz	Mortier : 4,5 Béton : 5	ϕ 11	3	3	3	3

V.1 Porosité accessible à l'eau

La mesure de porosité accessible à l'eau est déjà décrite dans le paragraphe II.2.2 de ce chapitre.

V.2 Coefficient d'absorption capillaire

V.2.1 Objectif

Le but de cet essai est de comparer la vitesse et la hauteur de remontée de l'inhibiteur de corrosion, à travers une éprouvette de mortier ou de béton non saturée, avec celles de l'eau. Le choix du inhibiteur de corrosion pour la réalisation de cet essai a été guidé par le fait que nous n'allons pas étudier en détail les phénomènes chimiques qui interviennent donc la présence des biocides ne pose pas de complications particulières.

V.2.2 Description de l'essai

L'essai consiste à mesurer, par pesées successives, la quantité d'eau absorbée par une éprouvette préalablement séchée par étuvage. La conservation à l'étuve s'est faite jusqu'à masse constante à 50°C pour éviter de dégrader certains hydrates. A l'issue de cette préparation, la surface latérale de l'éprouvette est enduite de résine pour éviter l'évaporation du liquide absorbé durant l'essai.

Les éprouvettes sont alors immergées dans le liquide (eau ou inhibiteur de corrosion) sur une hauteur maximale de 3 mm. A partir de là, les éprouvettes sont pesées à intervalles de temps réguliers.

Les essais ont été effectués suivant le protocole de l'AFPC – AFREM [AFGC 1997].

Le coefficient d'absorption capillaire C_a est défini par la relation :

$$C_a = \frac{M_x - M_0}{A} \text{ en kg/m}^2 \quad (43)$$

M_x : masse de l'éprouvette à une échéance donnée (kg) ;

M_0 : masse initiale de l'éprouvette (kg) ;

A : section de l'éprouvette (m²).

Pour la réalisation de ces essais, nous avons utilisé des éprouvettes cylindriques de 11 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur. Afin d'accélérer la carbonatation, l'intérieur des cylindres a été perforé sur un diamètre de 6 cm de façon à obtenir des anneaux (Figure 31).

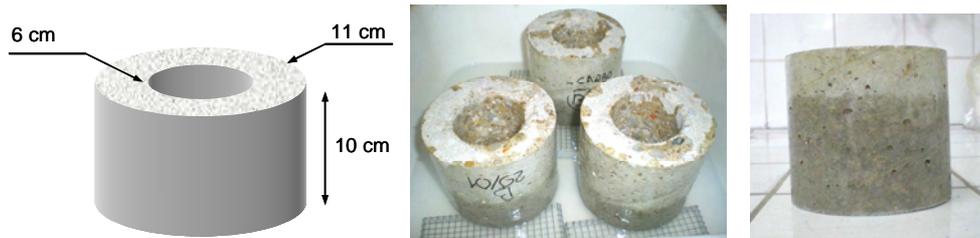


Figure 31. Essai d'absorption capillaire

V.3 Détermination du coefficient de migration des chlorures

V.3.1 Objectif

Le but de cet essai est de déterminer si la matière active de l'inhibiteur de corrosion présente un effet sur la diffusion en milieu saturé d'espèces chimiques ; les ions chlorures ont été choisis comme espèces diffusantes. L'utilisation de l'inhibiteur de corrosion a été écartée afin d'éviter les éventuelles interactions des biocides avec la solution à base de NaOH et de KOH. Toutefois, étant donnée la quantité infime de biocides dans l'inhibiteur de corrosion, les résultats obtenus avec la matière active demeurent représentatifs.

V.3.2 Description de l'essai

La méthode utilisée est le « LMDC-test », méthode qui a été développée au sein même du laboratoire [Truc et al. 2000]. Il s'agit d'un essai en régime stationnaire qui donne le coefficient de diffusion effectif.

L'essai consiste à appliquer une différence de potentiel de 12 Volts à un corps d'épreuve disposé entre deux compartiments contenant en amont une solution enrichie en chlorures et la cathode, à l'aval une solution sans chlorures et l'anode (Figure 32). Les chlorures situés dans la solution amont vont migrer vers la solution aval principalement grâce au champ électrique. Ensuite, on mesure à intervalles de temps réguliers l'appauvrissement en chlorures du compartiment amont par dosage de la solution avec une méthode titrimétrique au nitrate d'argent.

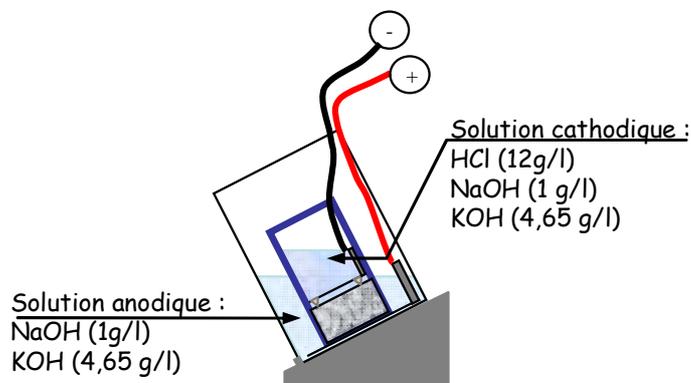


Figure 32 : Essai de migration de chlorures LMDC-test

Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes cylindriques de béton et de mortier, saines et carbonatées. Le diamètre des éprouvettes est de 11 cm et la hauteur est de 5 cm et de 3 cm respectivement pour les éprouvettes de béton et de mortier. Avant l'essai proprement dit, les éprouvettes sont saturées sous vide dans une solution contenant 1 g/l (soit 0,025 mol/l) de NaOH et 4,65 g/l (soit 0,08 mol/l) de KOH.

En ce qui concerne les éprouvettes prétraitées avec l'inhibiteur, elles subissent une saturation sous vide avec la matière active dosée à 4% pendant 72h et sont séchées juste avant de subir la saturation avec la solution basique décrite ci-dessus.

En partant de la relation de Nernst-Planck, le coefficient de diffusion effectif est calculé selon l'expression :

$$D_{\text{eff,Cl}} = \frac{J_{\text{amont}}}{C_{\text{amont}}} \frac{RT}{FE} \quad (44)$$

$D_{\text{eff,Cl}}$ est le coefficient de diffusion effectif (m^2/s), C_{amont} est la concentration initiale en chlorures de la solution amont (mol/m^3), R est la constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ J}/\text{mol K}$), T est température absolue (K), F est la constante de Faraday ($96487 \text{ C}/\text{mol}$), E est le champ électrique ($400\text{V}/\text{m}$ dans notre cas), J_{amont} est le flux de chlorures pénétrant dans l'échantillon ($\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$) tel qu'à l'instant i :

$$J_{\text{amont},i} = \frac{\text{moyenne}(C_i; C_{i+1})}{S \cdot \Delta t} \quad (45)$$

C étant la concentration mesurée au titrimètre à différentes échéances (mol/m^3), S est la surface transversale exposée de l'éprouvette (m^2), Δt est l'intervalle de temps entre deux prélèvements de la solution amont (s). A partir de ces données, on trace la courbe de variation de la quantité de chlorures pénétrant dans l'échantillon testé en fonction du temps : la pente de la droite obtenue permet de déterminer le coefficient de diffusion (Figure 33).

L'application de l'expression n'est valable qu'en faisant l'hypothèse qu'il n'y ait pas de gradient de concentration à l'interface de l'éprouvette et de la solution amont. Pour cela, le calcul est effectué pour des pertes en chlorures inférieures à 10% par rapport à la concentration initiale de la solution amont [Nugue 2002].

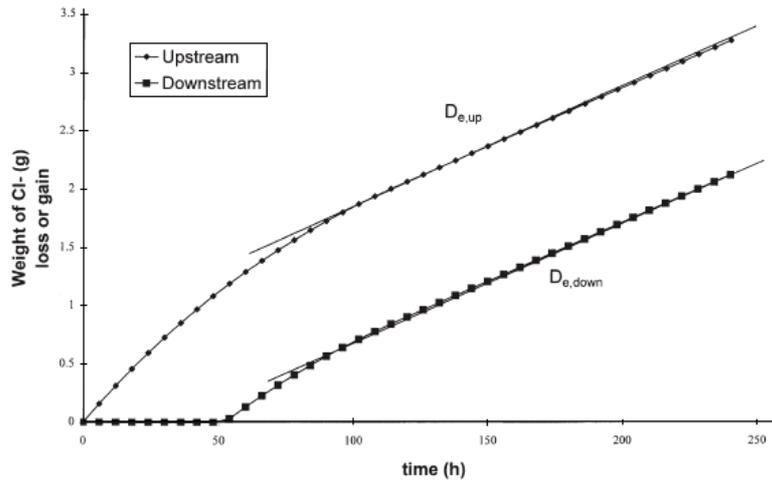


Figure 33 : Simulation de l'essai de migration - Influence de la variation du coefficient de diffusion effective avec le temps [Truc 2000]

V.4 Essai de perméabilité à l'oxygène

V.4.1 Objectif

Le but de cet essai est de déterminer l'influence de la saturation avec la matière active sur le transfert gazeux dans un matériau cimentaire non saturé.

V.4.2 Description de l'essai

L'essai consiste à soumettre un corps d'épreuve cylindrique à un gradient de pression de gaz constant. La perméabilité est déterminée à partir de la mesure du flux en régime permanent à l'aide d'un perméamètre à oxygène à charge constante de type CEMBUREAU [Kollek 1989], selon le dispositif représenté sur la Figure 34. La face latérale de l'éprouvette est enveloppée par un film étanche afin d'avoir un flux de gaz unidirectionnel.

Les essais sont conduits selon les recommandations de l'AFPC-AFREM [AFGC, 1997].

En partant de la relation de Hagen-Poiseuille et en négligeant la compressibilité du gaz, le coefficient de perméabilité apparent, à pression constante, est donné par l'expression :

$$K_{app} = \frac{2QP_{atm}L\eta}{A(P^2 - P_{atm}^2)} \quad (46)$$

où K_{app} est la perméabilité apparente du gaz (m^2), Q est le débit volumique (m^3/s), L est l'épaisseur de l'échantillon dans la direction du flux, η est la viscosité dynamique de l'oxygène (prise égale à $2,02 \cdot 10^{-5} \text{ N s/m}^2$ à 20°C), A est la section transversale (m^2), P est la pression absolue de l'oxygène à l'entrée (bar), P_{atm} est la pression atmosphérique en sortie (bar).

K_{app} varie en fonction de la pression appliquée.

La perméabilité absolue est donnée par la relation de Klinkenberg (cf §D.I.1.2.b).

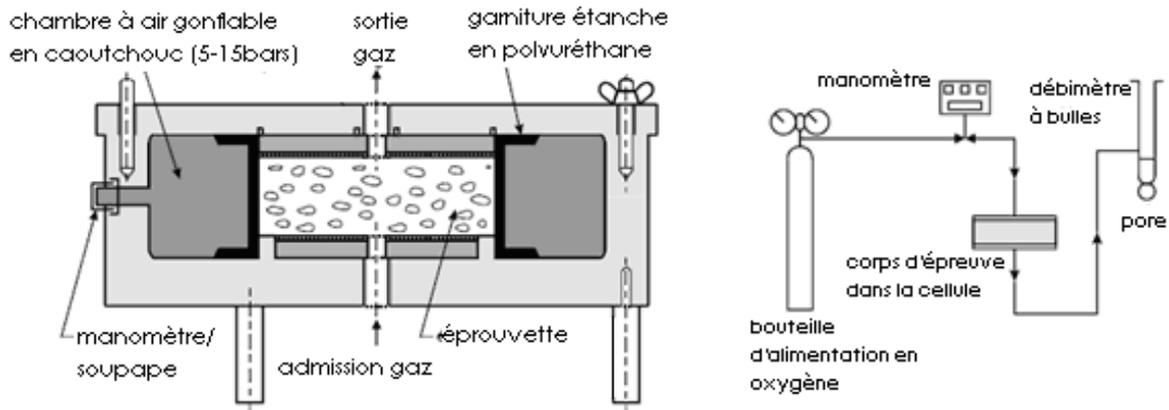


Figure 34 : Dispositif de l'essai de détermination de la perméabilité au gaz - type CEMBUREAU

Afin de prendre en compte l'effet du degré de saturation de l'éprouvette sur la perméabilité, nous avons effectué les mesures à l'issue d'une conservation à l'étuve à 50°C, puis 80°C et finalement à 105°C. A chaque fois, l'éprouvette n'est retirée de l'étuve qu'après stabilisation de la masse et l'essai est effectué après refroidissement de l'éprouvette jusqu'à la température ambiante dans un dessiccateur contenant du gel de silice.

Les essais de perméabilité ont été effectués sur des éprouvettes de 11 cm de diamètre et de 4-5 cm d'épaisseur.

VI Evaluation de l'efficacité inhibitrice sur l'armature du béton

Cette partie est consacrée à l'évaluation, à l'aide de différentes méthodes de mesure électrochimique, de l'efficacité de l'inhibiteur, c'est-à-dire sa faculté à réduire le taux de corrosion de l'acier. Une partie des essais a été effectuée en solution afin de mieux comprendre les phénomènes électrochimiques, la deuxième partie a été effectuée sur des éprouvettes massives de béton ou de mortier pour mieux représenter la réalité.

En ce qui concerne les appareillages, nous avons fait les mesures à partir de deux appareils :

- un potentiostat – galvanostat – ZRA (Zero Resistance Ammeter) du type GAMRY G300 pour les mesures de potentiel de corrosion, de résistance de polarisation ainsi que des coefficients de Tafel ;
- un voltmètre muni d'un système d'acquisition du type YOKOGAWA MV1000 pour la mesure du courant galvanique.

VI.1 Essais en solution

VI.1.1 Préparation des solutions

Nous avons utilisé deux solutions différentes :

- eau du robinet (pH compris entre 7 et 8) pour représenter le pH d'un béton ou d'un mortier carbonaté ;

- solution constituée de NaOH (1g/L), de KOH (4,65g/L) et d'eau déminéralisée afin d'obtenir un pH de 13 correspondant à celui d'un matériau cimentaire à l'état sain. Ces solutions témoins sont ensuite comparées à des solutions où la composition de base est complétée par la matière active à différents dosages : 1- 2 - 3 et 4% ou par le inhibiteur de corrosion.

VI.1.2 Préparation des armatures en acier

Pour la réalisation des essais en solution, des armatures de 10 mm de diamètre ont été coupées pour obtenir des barrettes de 4 cm. Ensuite une des extrémités est percée pour pouvoir y souder un fil électrique avec de l'étain. Avant les essais, les barrettes sont nettoyées à l'aide d'une brosse métallique avant d'être trempées dans de l'acétone (Figure 35).

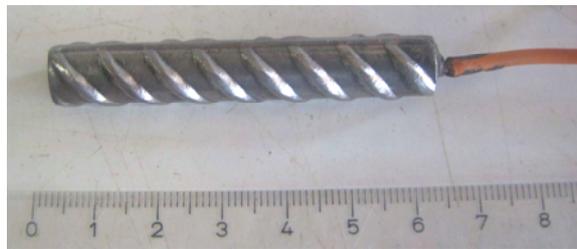


Figure 35. Barrette d'acier utilisée pour les mesures d'électrochimie en solution

VI.1.3 Courbes de polarisation – coefficients de Tafel

VI.1.3.a. Objectif

Ces mesures sont effectuées pour voir l'effet de l'inhibiteur de corrosion sur la courbe de polarisation, en plongeant une barre d'armature dans une des solutions précitées. Ceci permettra de connaître le mode d'action de l'inhibiteur ainsi que l'influence du dosage en inhibiteur sur les différents paramètres tels que les coefficients de Tafel.

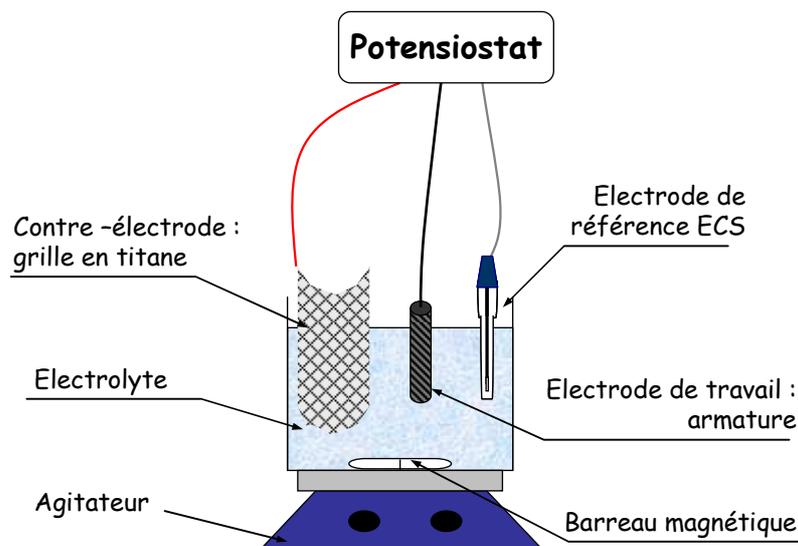


Figure 36. Montage expérimental de la mesure de coefficients de Tafel en solution

VI.1.3.b. Méthode et appareillage

Les barrettes sont plongées dans une des solutions et les mesures sont effectuées à des échéances données en prenant soin d'agiter les solutions avant et pendant les mesures pour éviter la formation de double-couche².

Tout d'abord, on mesure le potentiel de corrosion E_{cor} . Les courbes de polarisation sont alors tracées en faisant un balayage entre -200 mV et +200 mV par rapport au potentiel de corrosion de l'armature. La vitesse de balayage est de 0,50 mV/s, l'échantillonnage se fait toutes les demi-secondes.

Ceci permet de tracer la courbe $\log_{10}(I) = f(E)$.

Ensuite, à partir des équations de Butler-Volmer, on déduit les coefficients de Tafel β_a et β_c qui sont les pentes de chacune des branches anodique et cathodique de la courbe obtenue ainsi que l'intensité du courant d'échange $\log_{10}(I_0)$ qui correspond à l'intersection des droites de Tafel, tangentes respectives aux deux branches de la courbe.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) et la contre-électrode est constituée par une grille en titane. La barre d'acier à analyser représente l'électrode de travail (Figure 36).

² L'excès de charge à la surface de l'électrode est compensé par une accumulation d'ions en excès de charge opposée dans la solution. La quantité de charge est fonction du potentiel d'électrode. Cette structure se comporte essentiellement comme un condensateur. Il existe plusieurs modèles théoriques qui décrivent la structure de la double couche. Les trois les plus couramment utilisés sont le modèle de Helmholtz, le modèle de Gouy-Chapman, et le modèle de Gouy-Chapman-Stern

VI.2 Essais sur éprouvettes de mortier et de béton

VI.2.1 Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes utilisées pour les essais d'électrochimie sont des éprouvettes cylindriques de 6cm de diamètre, de 12 cm de hauteur dans lesquelles sont disposées des armatures en acier HA de 10 mm de diamètre. Leur forme correspond à l'appellation de lollipop (Figure 37).

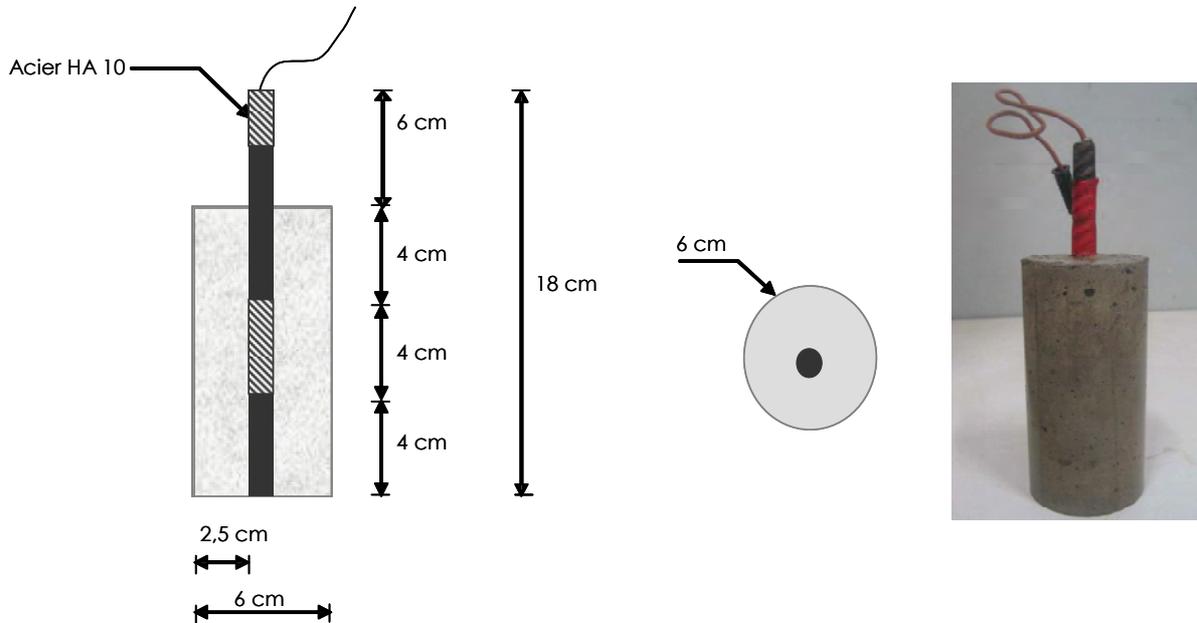


Figure 37. Forme des éprouvettes de mortier et de béton pour la mesure de l'efficacité inhibitrice

La zone hachurée représente la section exposée de l'armature et qui va servir au calcul de la densité du courant de corrosion. La zone en noir est celle qui est protégée.

VI.2.1.a. Choix de l'épaisseur d'enrobage

L'enrobage minimal est défini dans la norme NF EN 1992-1-1, section 4 « Durabilité et enrobage des armatures » (article 4.4.1).

Il doit satisfaire en particulier aux exigences de transmission des forces d'adhérence et assurer une protection des aciers contre la corrosion.

Il est donné par la formule :

$$C_{\min} = \max [C_{\min,b}; C_{\min,dur} + C_{dur,y} - \Delta C_{dur,st} - \Delta C_{dur,add}; 10\text{mm}] \quad (47)$$

Avec :

$C_{\min,b}$: enrobage minimal vis-à-vis des exigences d'adhérence (béton/armature). $C_{\min,b}$ ne doit pas être inférieure au diamètre des barres dans le cas d'armature individuelle, donc :

$$C_{\min,b} = 10 \text{ mm}$$

$C_{min,dur}$: enrobage minimal vis-à-vis des conditions environnementales. $C_{min,dur}$ est fonction de la classe d'exposition et de la classe structurale (qui est fonction de la durée d'utilisation du projet). Dans notre cas :

- On suppose qu'il y a risque de corrosion et que la corrosion est induite par carbonatation. La classe d'exposition considérée est alors XC, sous-classe XC3 (humidité modérée)
- Il s'agit de béton pour bâtiments et ouvrages de génie civil courants (pour une durée d'utilisation de 50 ans) donc la classe structurale considérée est S4.

Donc, d'après la norme NF EN 1992-1-1,

$$C_{min,dur} = 25 \text{ mm}$$

$C_{dur,y}$: marge de sécurité (valeur recommandée 0) ;

$\Delta C_{dur,st}$: réduction de l'enrobage minimal dans le cas d'utilisation, par exemple, d'armatures inox ;

$\Delta C_{dur,add}$: réduction de l'enrobage minimal dans le cas de protections complémentaires.

Au final, l'épaisseur du béton d'enrobage retenue est donc de 25 mm (Figure 37).

VI.2.1.b. Préparation des armatures

La préparation des armatures se fait selon la procédure suivante :

- Sciage des barres d'armature à la disqueuse pour obtenir une longueur de 18 cm ;
- Nettoyage des barres par brossage métallique et trempage à l'acétone ;
- Perforation d'une extrémité des barres où l'on va souder le fil électrique destiné aux mesures électrochimiques ;
- Soudure à l'étain de l'armature et du câble électrique ;
- Délimitation de la zone à corroder à l'aide de ruban adhésif : elle doit se faire de façon précise pour éviter la dispersion des résultats ;

- Application de la peinture antirouille Sobtar époxy³ sur la partie non concernée par l'examen. L'application se fait au pinceau, en deux couches minces pour assurer une bonne protection ;
- Séchage de la peinture sous hotte pendant 12 heures ;
- Mise en place de ruban adhésif destiné à l'isolation électrique sur la peinture sèche pour apporter une isolation supplémentaire de la zone non corrodable.

La forme finale des armatures avant coulage du matériau cimentaire est représentée sur la Figure 38.



Figure 38. Barre d'armature utilisée pour les mesures d'électrochimie sur éprouvettes de béton ou de mortier armé

VI.2.1.c. Préparation des éprouvettes de béton armé

La préparation des éprouvettes de béton armé se fait comme suit :

- Huiler les moules en PVC (Figure 39) ;
- Les armatures sont ensuite disposées dans le dispositif de maintien qui est ensuite fixé sur les moules en PVC. Il faut veiller à ce que l'extrémité des armatures touche le moule de

³ Il s'agit d'une peinture bitumineuse à base de résine époxy utilisée pour la protection des ouvrages métalliques et des ouvrages en béton enterrés et immergés dans l'eau douce ou l'eau salée. Avant application, le produit de base doit être mélangé à un durcisseur spécifique. Le mélange est constitué de 93% en masse de la base et de 7% de durcisseur.

façon à ce que l'épaisseur d'enrobage soit respecté et que les armatures soient verticales avant la fixation sur le dispositif de maintien (Figure 39);

- Les éprouvettes en mortier ou en béton sont coulées puis conservées selon la procédure décrite dans le paragraphe B.I.1.4.a ;
- Au terme des 28 jours de cure, les éprouvettes de mortier et de béton subissent des conditionnements différents de façon à obtenir des éprouvettes saines c'est-à-dire sans risque de corrosion et des éprouvettes totalement carbonatées qui représentent les structures avec risque de corrosion. La carbonatation des éprouvettes suit la même procédure que celle décrite dans le paragraphe B.I.1.5.

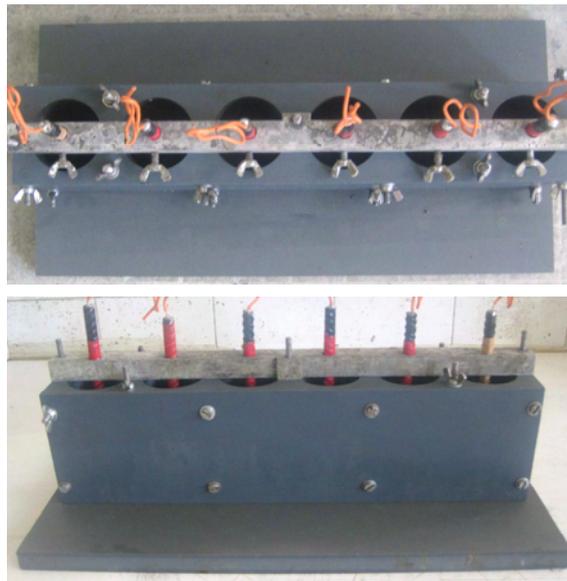


Figure 39 . Moules en PVC utilisés pour la fabrication des éprouvettes en béton et en mortier utilisées pour les mesures électrochimiques

VI.2.1.d. Saturation des éprouvettes avec l'inhibiteur

Les mesures électrochimiques visent à comparer les éprouvettes témoins avec celles ayant subi une saturation préalable avec l'inhibiteur de corrosion.

De la même manière que pour le suivi de pénétration du produit dans la matrice cimentaire (cf. §.B.IV.4.2.b), l'étude de la capacité inhibitrice va se faire sur des matériaux soumis à des taux de saturation différents : 75 et 50%. Le taux de saturation atteint est déterminé par suivi de la masse des éprouvettes.

L'évaluation de la masse attendue pour le niveau de saturation x se fait à partir de la relation (42). On procède ensuite à la saturation des éprouvettes par immersion de la matrice cimentaire dans la matière active dosée à 4% ou dans le inhibiteur de corrosion jusqu'à stabilisation de la masse.

VI.2.2 Mesure du courant galvanique

VI.2.2.a. Description de l'essai

Il s'agit du couplage électrique de deux systèmes de corrosion distants, contrôlé par une résistance électrique placée entre les deux systèmes. Dans notre cas, le montage est constitué par une éprouvette de mortier ou de béton carbonaté (armature active) reliée électriquement avec deux éprouvettes de mortier ou de béton sain (armature passive). Le dispositif est montré sur la Figure 40.

Le nombre des éprouvettes passives a été choisi afin d'avoir un rapport surface cathodique / surface anodique égal à 2 et d'augmenter ainsi la probabilité de corrosion ainsi que l'intensité du courant de corrosion. En effet, la loi de Faraday admet une proportionnalité entre la densité de courant anodique i_a et la vitesse de corrosion v .

$$v = \frac{i_a}{nF} = \frac{i_c}{nF} \frac{A_c}{A_a} \quad (48)$$

Où i_j ($j = a$ ou c) est la densité de courant cathodique, A la section exposée, n est le nombre de moles et F est le nombre de Faraday.

L'anode se corode donc d'autant plus rapidement que la surface anodique est plus petite par rapport à la surface cathodique.

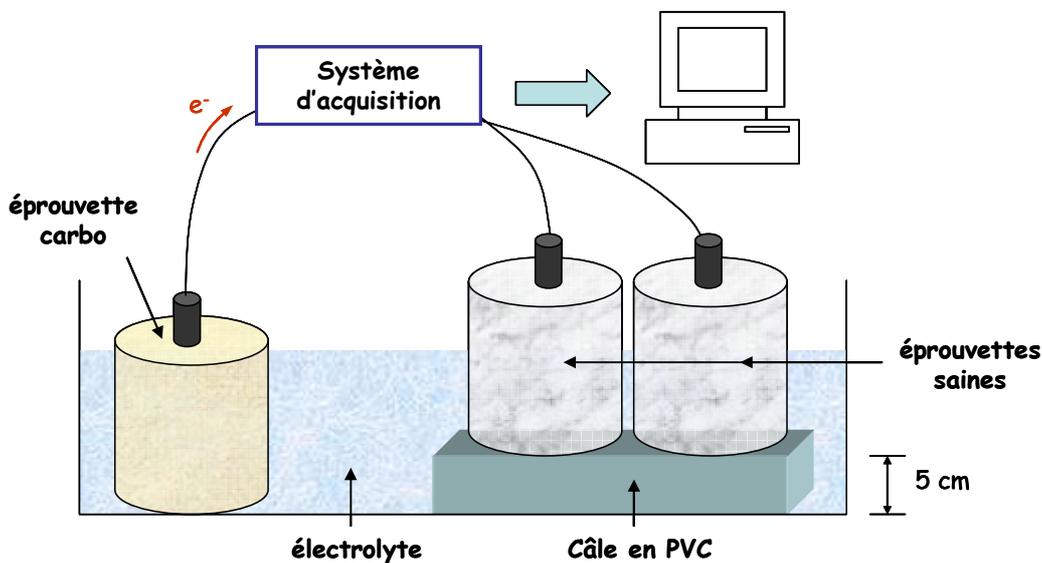


Figure 40. Montage de la mesure du courant de corrosion entre une éprouvette carbonatée et deux éprouvettes saines

Pour que le courant passe, un électrolyte doit se trouver entre les deux systèmes. Dans le cas des éprouvettes témoins (sans inhibiteur), l'électrolyte utilisé est l'eau du robinet. Les éprouvettes traitées avec l'inhibiteur sont plongées dans une solution saturée en matière active de façon à ce que la concentration de l'électrolyte soit en équilibre avec la solution se trouvant dans la porosité du matériau. Ainsi, pour les éprouvettes à 75%Sr, l'électrolyte est

constitué de solution de matière active dosée à 1%. En effet, on suppose que la matière active vient occuper les 25% de volume non occupé par l'eau et donc le taux de dilution de la matière active à 4% dans le matériau est de $100/25=4$ fois. De la même manière, pour les éprouvettes saturées à 50%, l'électrolyte est composé de solution de matière active dosé à 2%.

L'éprouvette carbonatée est ensuite totalement immergée dans cet électrolyte. Par contre, les éprouvettes saines ne sont que partiellement immergées pour assurer un flux d'oxygène du béton non saturé vers l'armature, nécessaire à la réaction cathodique de la corrosion (Figure 40). Le montage permet d'obtenir l'intensité du courant de macro-piles.

VI.2.2.b. Appareillage

L'appareil utilisé pour les mesures du courant est un système d'acquisition du type YOKOGAWA MV1000. L'appareil mesure la différence de potentiel entre l'armature active et les armatures passives ; ensuite, à partir de la loi d'Ohm ($U=RI$), on obtient l'intensité du courant connaissant la résistance du shunt qui est de 250 ohms. L'appareillage permet de faire des mesures continues du courant simultanément sur 30 couplages galvaniques.

VI.2.3 Mesure du potentiel de corrosion

Le but de l'essai est de voir l'influence de l'ajout de l'inhibiteur de corrosion sur l'évolution du potentiel de corrosion.

VI.2.3.a. Appareillage

L'appareil utilisé est un potentiostat – galvanostat – ZRA (Zero Resistance Ammeter) G300 de GAMRY. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée. La barre d'acier à analyser représente l'électrode de travail (Figure 41).

VI.2.3.b. Paramètres de l'essai

L'échantillonnage se fait toutes les demi-secondes et la valeur de stabilisation est de 0,01 mV/s.

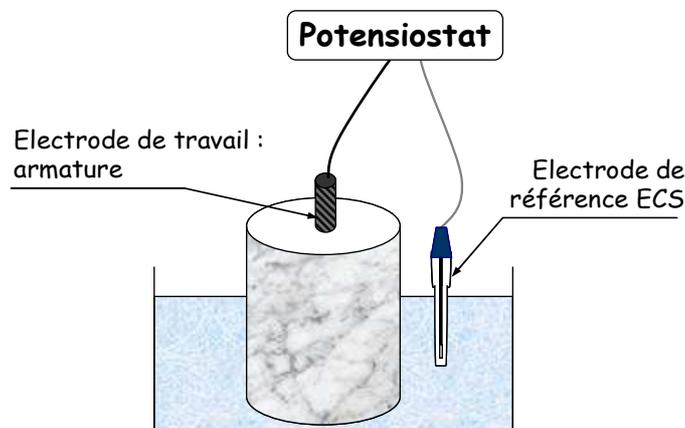


Figure 41. Montage expérimental de la mesure du potentiel de corrosion sur les éprouvettes de mortier et de béton

VI.2.4 Mesure de résistance de polarisation

Il s'agit de mesurer la variation dans le temps de la résistance de polarisation sur des éprouvettes traitées et non traitées avec l'inhibiteur de corrosion.

VI.2.4.a. Appareillage

Comme c'est le cas pour la mesure du potentiel de corrosion, l'appareil utilisé est un potentiostat – galvanostat – ZRA (Zero Resistance Ammeter).

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée et la contre-électrode est constituée par une grille en titane. La barre d'acier à analyser représente l'électrode de travail. La disposition des électrodes est indiquée sur la Figure 42.

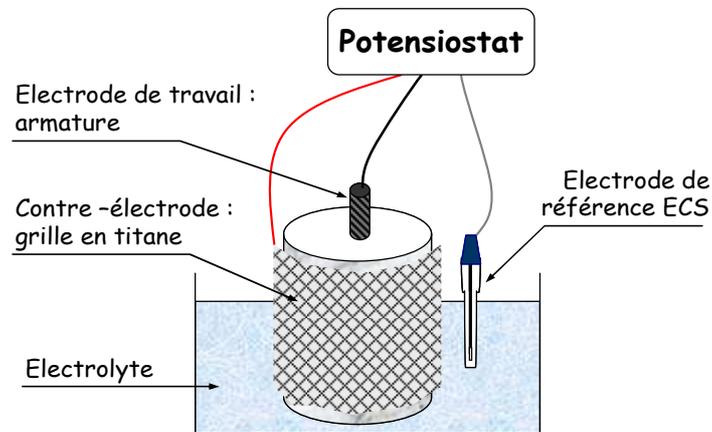


Figure 42. Montage expérimental de la mesure de la résistance de polarisation sur les éprouvettes de mortier et de béton

VI.2.4.b. Paramètres de l'essai

Pour notre part, nous avons choisi un balayage entre -20 et 20 mV autour du potentiel de corrosion et une vitesse de balayage en potentiel de 0,1 mV/s. L'intervalle de balayage a été choisi pour éviter d'altérer les barres d'armature. L'échantillonnage se fait toutes les secondes.

C. RESULTATS

I.....	Caractérisation des éprouvettes de mortier et de béton
II.....	Caractérisation de l'inhibiteur de corrosion
III.....	Etude de la stabilité de l'inhibiteur de corrosion
IV.....	Etude de l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés de transfert de la matière cimentaire
V.....	Etude de l'efficacité inhibitrice sur l'armature du béton
VI.....	Conclusion

Dans ce chapitre, nous donnerons les résultats des différents essais décrits dans le chapitre précédent.

Nous donnerons tout d'abord les résultats de la caractérisation des matériaux cimentaires. Ensuite, dans les deux parties suivantes, la caractérisation et l'étude de la stabilité de l'inhibiteur de corrosion seront mises en lumière.

La quatrième partie sera consacrée aux résultats de l'étude de l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés de transfert dans la matière cimentaire. Dans la dernière partie, nous analyserons son efficacité inhibitrice sur l'armature du béton avant de conclure sur tous les essais effectués.

I Caractérisation des éprouvettes de mortier et de béton

Les principales caractéristiques mécaniques et physiques des matériaux utilisés sont données dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Caractéristiques mécaniques et physiques du mortier et du béton utilisés

	Résistance à la compression à 28 jours(MPa)	Porosité à 28 jours (%)	Masse volumique (kg/m ³)	Affaissement au cône (cm)
Mortier	40 ⁽⁹⁷⁾	20 ⁽⁹⁹⁾	2048 ⁽⁷⁰⁾	-
Béton	32 ⁽⁵⁷⁾	15 ⁽¹³⁾	2202 ⁽⁰²⁾	5 ⁽⁶⁾

II Caractérisation de l'inhibiteur de corrosion

II.1 Propriétés capillaires

II.1.1 Tension superficielle

Les résultats de la mesure de tension superficielle sont donnés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Résultats des mesures de tension superficielle

Echantillons		Tension superficielle (mN/m)		Température (°C)
Eau	1	71 ⁽⁰⁵⁾	71,00	20,2
	2	70 ⁽⁹⁵⁾		19,8
MATIÈRE ACTIVE À 4%	1	59 ⁽⁸⁰⁾	59,70	20,2
	2	56 ⁽⁸⁹⁾		20,2
	3	62 ⁽⁴³⁾		19,7
INHIBITEUR DE CORROSION	1	53 ⁽⁹²⁾	53,30	19,9
	2	53 ⁽²⁵⁾		20,0
	3	52 ⁽⁷⁴⁾		20,3

Nous pouvons constater que, sur les 3 liquides étudiés, la valeur moyenne de la tension superficielle la plus élevée est celle de l'eau, ensuite celle de la matière active et finalement celle de l'inhibiteur de corrosion. Cela signifie que l'absorption capillaire de la matière active à 4% et de l'inhibiteur de corrosion devraient se faire à une vitesse plus faible que celle de l'eau.

II.1.2 Viscosité

Selon la fiche technique, la valeur de la viscosité de l'inhibiteur de corrosion est $\mu=1,1$ mPa.s donc sensiblement égale à celle de l'eau qui est égale à 1 mPa.S.

II.1.3 Masse volumique

La mesure de la masse volumique du Inhibiteur de corrosion a donné une valeur moyenne de $\rho=1,006$ g/cm³ donc proche de celle de l'eau qui est de 1g/cm³.

II.2 Caractérisation chimique

II.2.1 Analyse des cations

Que ce soit dans le Inhibiteur de corrosion ou dans la matière active, l'analyse des cations a révélé la présence de deux principaux cations : le sodium et, en proportion moindre, le lithium (Figure 43 et Figure 44).

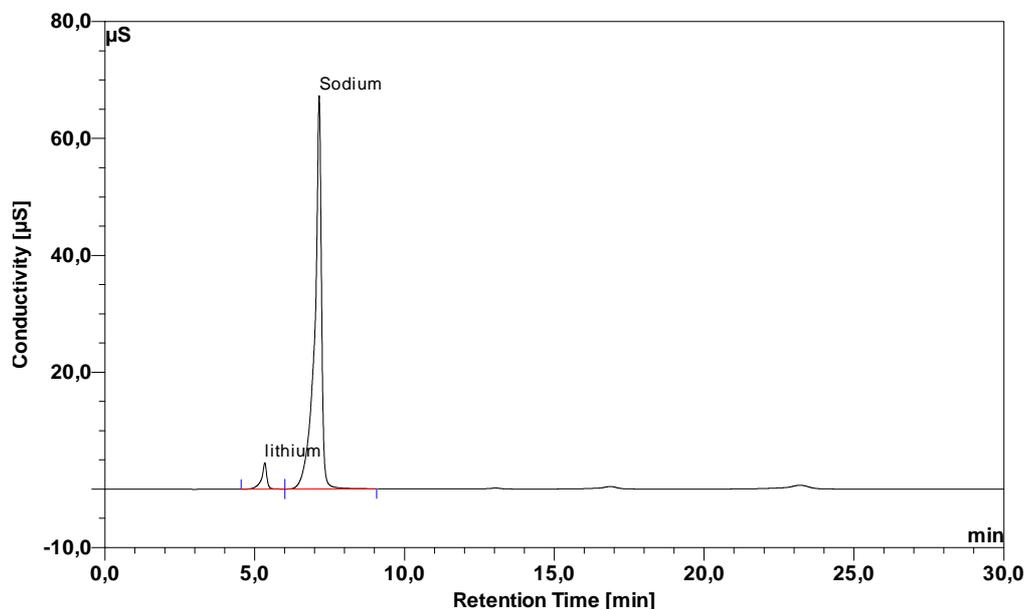


Figure 43: Chromatogramme des cations de l'inhibiteur de corrosion

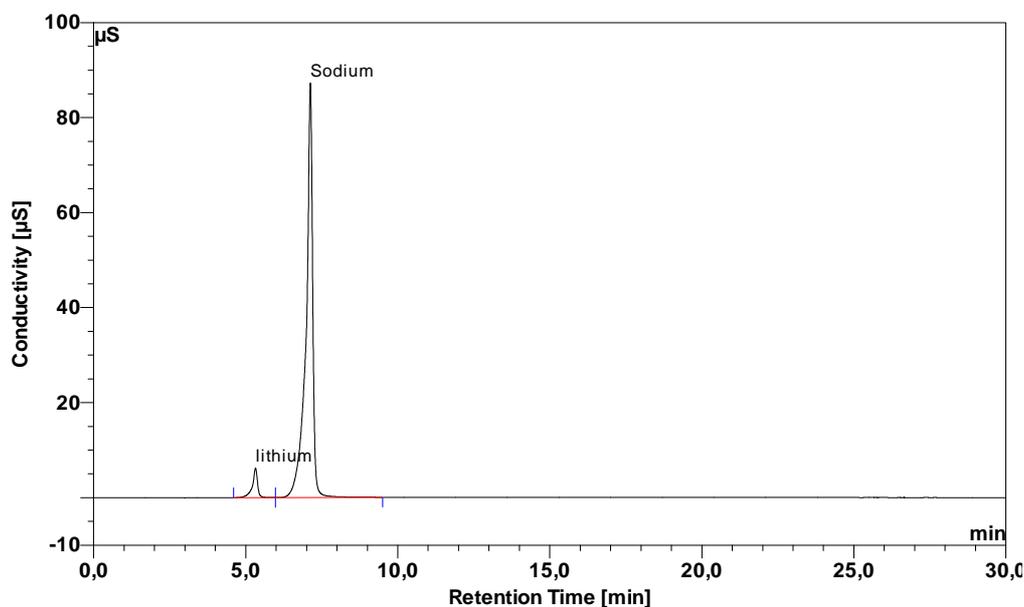


Figure 44 : Chromatogramme des cations de la matière active à 4%

Dans les biocides, qui sont ajoutés à la matière active pour former l'inhibiteur de corrosion, le chromatogramme des cations montre que les deux biocides utilisés ont aussi un pic principal sortant au niveau du sodium (Figure 45 et Figure 46).

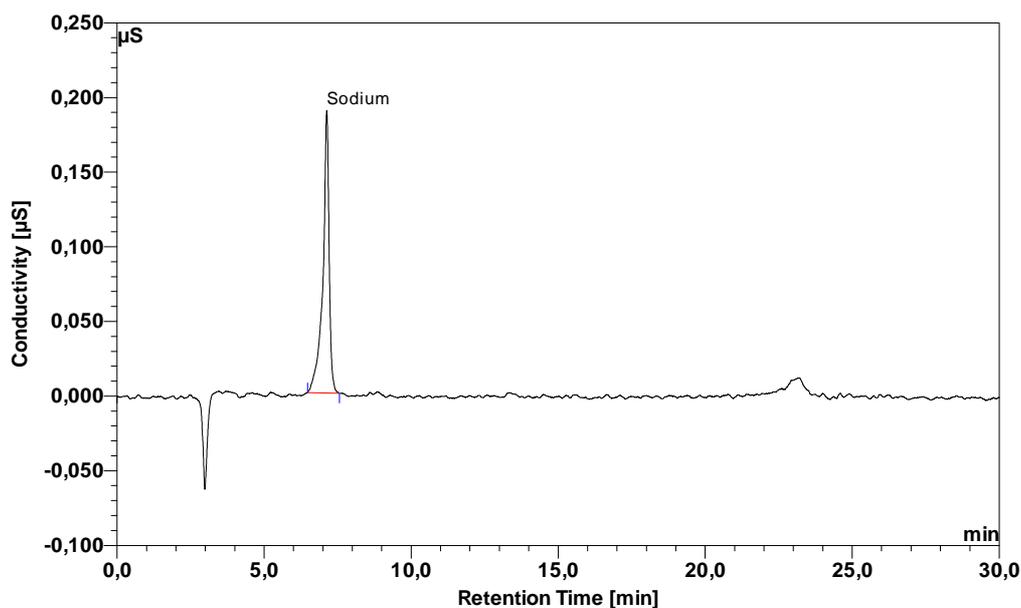


Figure 45 : Chromatogramme des cations du biocide MV

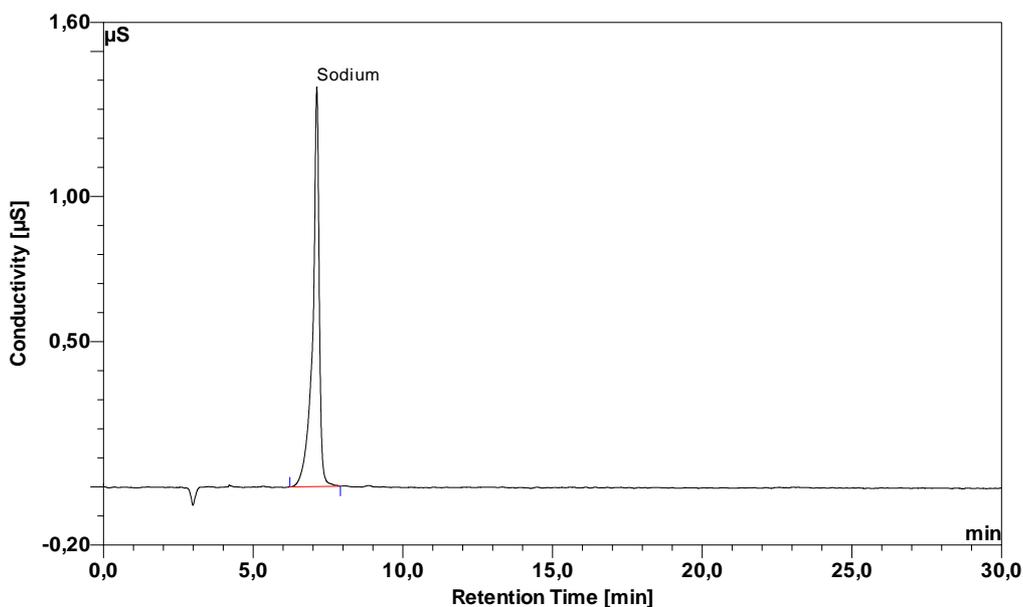


Figure 46 : Chromatogramme des cations du biocide MBS

Les quantités de sodium et de lithium retrouvées dans l'inhibiteur de corrosion, la matière active et les biocides sont données dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Quantité de sodium et de lithium dans l'inhibiteur de corrosion et ses composants

	sodium		lithium	
	mg/l	mol/l	mg/l	mol/l
Inhibiteur de corrosion	2484,09	$1,17 \cdot 10^{-1}$	44,31	$6,48 \cdot 10^{-3}$
Matière active à 4%	2685,81	$1,08 \cdot 10^{-1}$	45,35	$6,33 \cdot 10^{-3}$
MBS pur	1,08	$4,70 \cdot 10^{-5}$	-	-
MV pur	0,95	$4,13 \cdot 10^{-5}$	-	-

On peut conclure d'après ces résultats que :

- Compte tenu de leur concentration dans le Inhibiteur de corrosion, les quantités de sodium apportées par les biocides MBS et MV sont de $1,175 \cdot 10^{-5}$ mol/l et de $4,13 \cdot 10^{-8}$ mol/l respectivement ; ce qui est négligeable devant la quantité totale de sodium dans le Inhibiteur de corrosion.
- La teneur en lithium est faible par rapport à celle du sodium.
- Les concentrations en sodium et lithium sensiblement égales dans l'inhibiteur de corrosion et dans la matière active diluée à 4% permettent de confirmer le dosage de 4% de la matière active dans l'inhibiteur de corrosion.

II.2.2 Analyse des anions

II.2.2.a. Matière active

L'analyse des anions dans la matière active a montré la présence de plusieurs anions dont deux de nature inconnue et que l'on va appeler pour l'instant pic1 et pic2. Les pics les plus importants sont énumérés dans le Tableau 17 et sont représentés sur la Figure 47.

Tableau 17 : Les principaux pics anioniques de la matière active

Pic	Temps de rétention moyen (min)	Surface moyen du pic (μ Siemens/min)
Pic 1	2,88	61,183
Pic 2	3,41	42,07
α – glycérophosphate	5,47	98,07
β – glycérophosphate	5,86	47,67
Phosphates	Entre 18,50 et 22,00	153,70

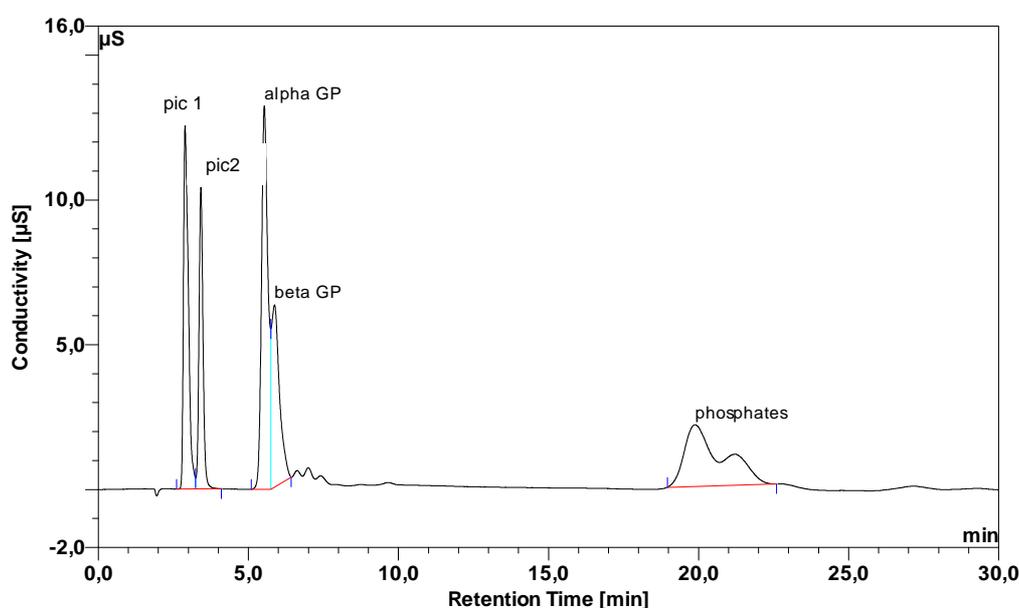


Figure 47: Chromatogramme des anions de la matière active

Comme il existe des produits purs correspondant aux isomères α et β du glycérophosphate dans le commerce, il est possible de les quantifier à l'aide d'une droite d'étalonnage. Le

glycérophosphate de sodium et le glycérophosphate de lithium se présentent sous forme cristallisée. Avant de les analyser, il est alors nécessaire de les mettre en solution dans de l'eau déminéralisée. Le glycérophosphate de sodium est totalement soluble dans l'eau alors que le glycérophosphate de lithium est très peu soluble (ceci limite son analyse à la chromatographie ionique qui exige des solutions dépourvues de suspension).

Les pics des isomères α et β du glycérophosphate de sodium sont représentés sur la Figure 48. Ces pics représentent bien ceux qu'on retrouve sur les chromatogrammes de la matière active (Figure 48).

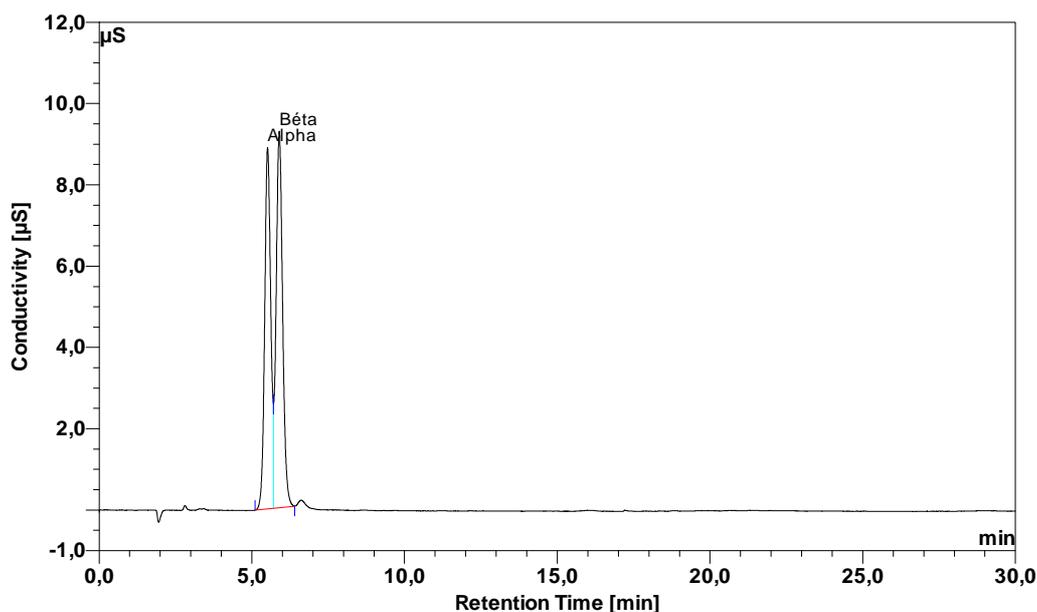


Figure 48 : Pics des isomères α et β du glycérophosphate

Le dosage des isomères α et β du glycérophosphate se fait à l'aide de la courbe d'étalonnage décrite dans le paragraphe B.III.2.1.c.

Le Tableau 18 récapitule les résultats de l'analyse quantitative des isomères α et β du glycérophosphate dans la matière active dosé à 4%. Ce dosage de 4% correspond à celui de la matière active dans l'inhibiteur de corrosion.

Tableau 18 : Résultats de l'analyse quantitative des isomères α et β du glycérophosphate dans la matière active 202N, en mol par litre de matière active dosé à 4%

	α _GP		β _GP		α + β _GP	
	mg/l	mol/l	mg/l	mol/l	mg/l	mol/l
Matière active à 4%	4594,28	$1,74 \cdot 10^{-2}$	2171,54	$8,21 \cdot 10^{-3}$	6765,82	$2,56 \cdot 10^{-2}$

Les résultats en mol/l ont été obtenus en divisant les valeurs en mg/l par la masse molaire du glycérophosphate hydraté qui est de 269 g/mol (formule : $C_3H_7O_6P \cdot 5.5H_2O$).

Il reste à résoudre le problème de l'identification des pics 1 et 2, vu que leur nature ne figure pas sur la fiche technique de la matière active et que les conditions et les réactifs de la synthèse de la matière active n'ont pas été précisés par le fournisseur.

Le détenteur du brevet sur le glycérophosphate de lithium [Lutz, 2004] (cf. §A.IV.5.2.b) a également analysé la matière active par chromatographie ionique. Le chromatogramme qu'il a obtenu est représenté sur la Figure 49. Il est à noter que les pics ne sortent pas aux mêmes temps de rétention du fait que les colonnes et l'éluant utilisés sont différents. Le matériel qu'il utilise pour ces analyses est présenté dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Colonnes et éluant utilisés pour les analyses chromatographiques de Theophil LUTZ

Analyses	Cations	Anions
Colonne	CS 12 A + CS 12 A	AS 14A + AG 14A
Eluant	Acide méthane sulfonique	Carbonate / Hydrogènocarbonate

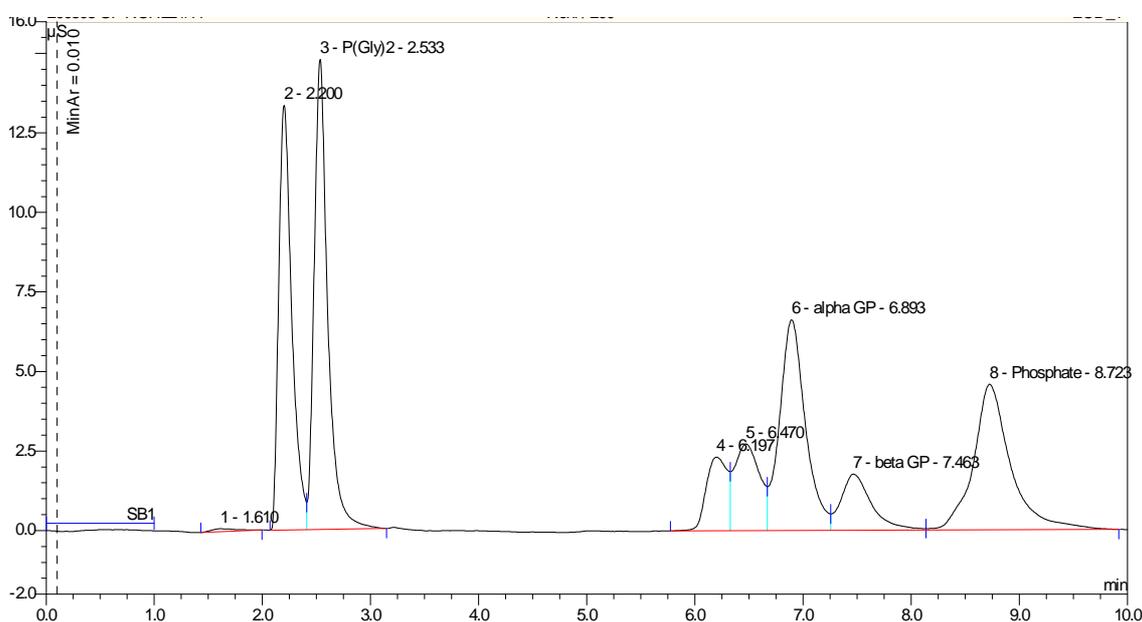


Figure 49 : Chromatogramme des anions dans la matière active par Theophil Lutz

Ce chromatogramme indique la présence des isomères α et β du glycérophosphate, de phosphates mais également des pics 1 et 2 que nous avons trouvés (pics 2 et 3 sur la Figure 49). La nature des ions correspondants aux pics 1 et 2 n'a pas pu être identifiée. Toutefois, une analyse au spectromètre de masse a permis de leur attribuer une masse molaire de 245,6 g/mol et 153,4 g/mol respectivement.

En s'appuyant sur la littérature (cf. §A.IV.5) et sur les masses molaires obtenues par spectrométrie de masse, nous pouvons émettre raisonnablement l'hypothèse qu'il s'agirait de diester diglycéro-monophosphorique $C_6H_{14}O_8P$ ($M=245$ g/mol) et de diester monoglycéro-monophosphorique $C_3H_6O_5P$ ($M=153$ g/mol) que l'on désignera par la suite D_1 et D_2 . L'hydrolyse de ces diesters conduit à la formation des isomères α et β du glycérophosphate, qui sont eux-mêmes des monoesters de l'acide phosphorique et du glycérol [Delaby, 1939].

II.2.2.b. Les biocides

❖ Biocide MV

Selon la fiche technique, ce biocide est composé de 5-Chloro-2-méthyl-2H-isothiazol-3-one ($C_4H_4ClNOS \cdot HCl$) et de 2-Méthyl-2H-isothiazol-one (C_4H_5NOS).

Le chromatogramme des anions du biocide MV montre un pic principal apparaissant à 6 min, temps de rétention des chlorures et un deuxième pic à 15 minutes (Figure 50).

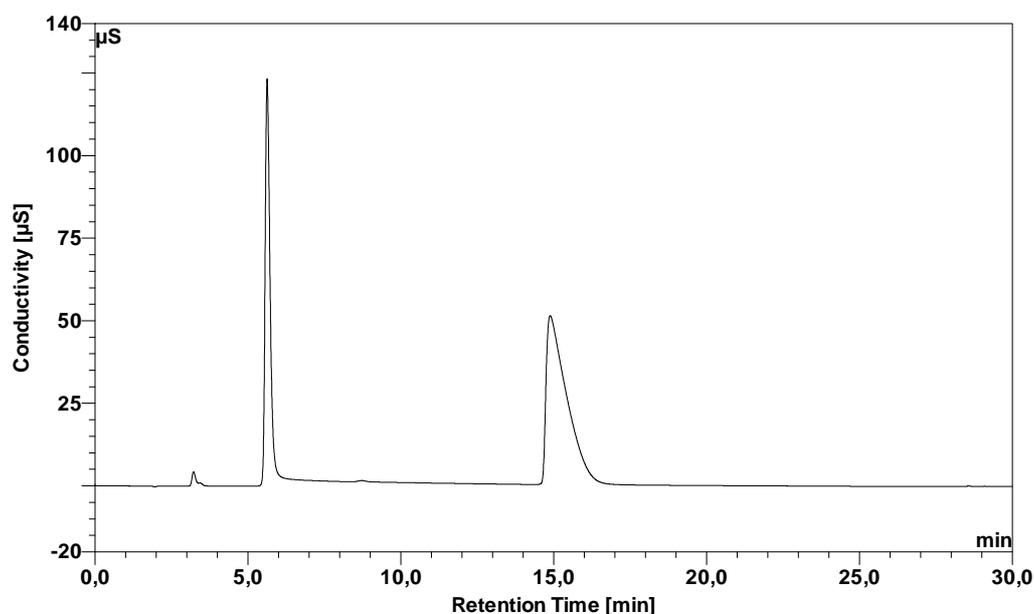


Figure 50 : Chromatogramme des anions du MV

Pour vérifier que le premier pic correspond à celui des chlorures, nous avons rajouté du nitrate d'argent dans le biocide. L'apparition de précipité blanc, caractéristique de la formation de chlorures d'argent, confirme qu'il s'agit bien des ions chlorures. De plus, après filtration de cette solution, l'analyse à la chromatographie montre que le pic apparaissant à 6 minutes a disparu. La quantité de chlorures du MV pur mesurée par titration au nitrate d'argent donne les valeurs indiquées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Résultats des dosages en chlorures dans le MV par titrimétrie

Chlorures dans MV (mol/l)	Dosage du MV dans l'inhibiteur de corrosion (%)	Chlorures apportées par le MV dans l'inhibiteur de corrosion (mol/l)
0,891	0,10	$8,91 \cdot 10^{-4}$

En ce qui concerne le deuxième pic du MV sortant à environ 15 minutes, il s'agirait d'ions provenant de l'azote.

❖ **Biocide MBS**

Ce biocide est composé de 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one (C_7H_5NOS) et de 2-Methyl-2H-isothiazolone (C_4H_5NOS). Le chromatogramme du MBS révèle un pic principal à environ 6 minutes (Figure 51)

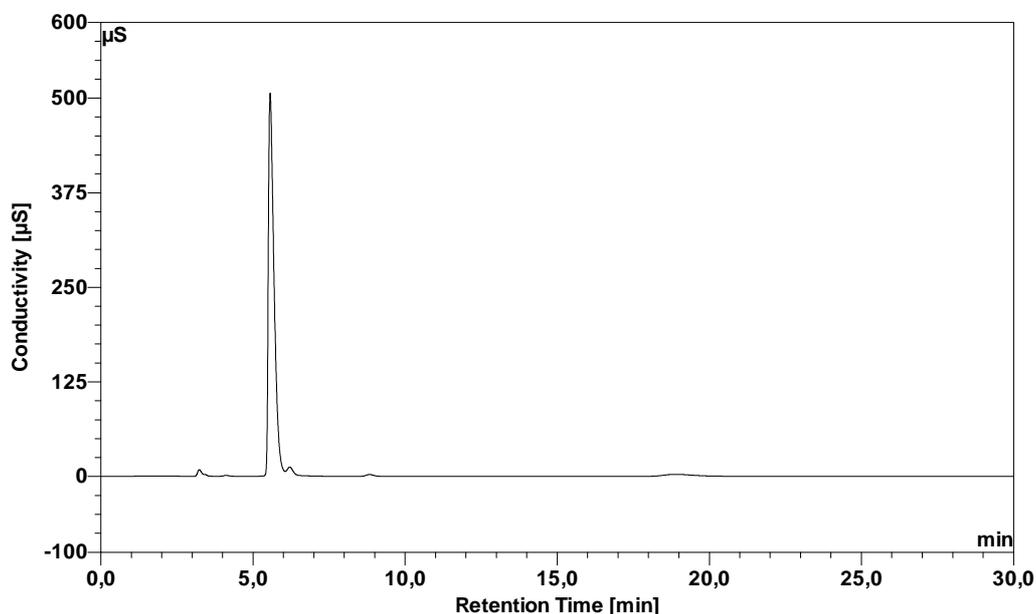


Figure 51 : Chromatogramme des anions du MBS

II.2.2.c. Inhibiteur de corrosion

Pour l'inhibiteur de corrosion, on retrouve les mêmes pics que ceux de la matière active (Figure 52), auxquels se rajoute un pic inconnu que l'on va nommer pic 3 et dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 21. Compte tenu de l'absence de ce pic 3 dans la matière active, on peut supposer que le pic 3 proviendrait des biocides.

Tableau 21 : Les principaux pics anioniques de l'inhibiteur de corrosion

Pic	Temps de rétention moyen (min)	Surf. moyenne du pic (μ Siemens/min)
D ₁	2,89	62,69
D ₂	3,42	44,90
α – glycérophosphate	5,52	116,16
β – glycérophosphate	5,84	53,86
Pic 3	8,63	26,14
Phosphates	Entre 18,50 et 22,00	103,57

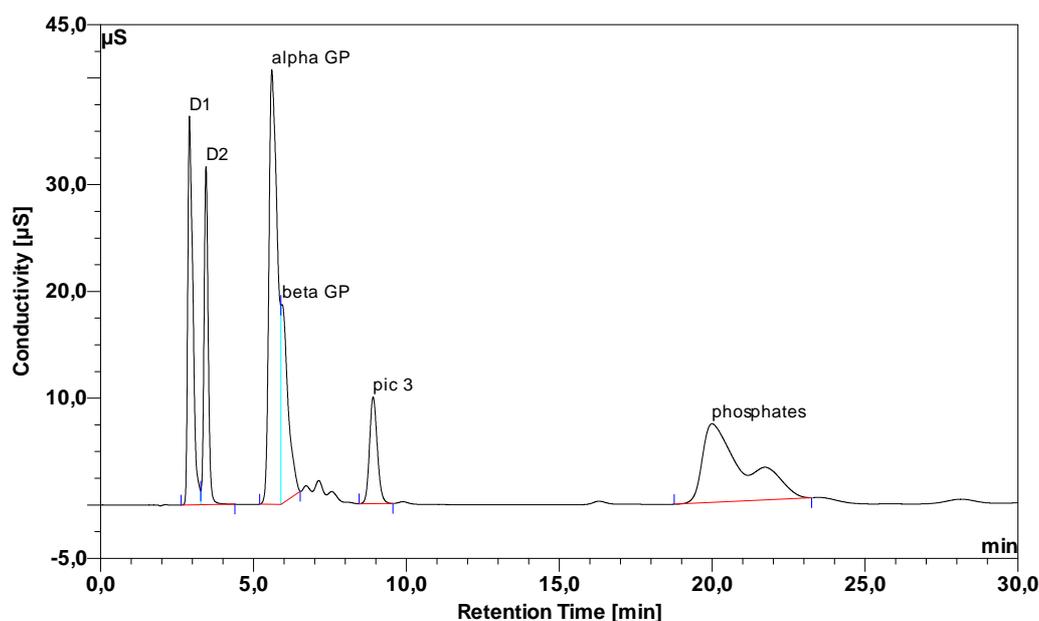


Figure 52 : Chromatogramme des anions de l'inhibiteur de corrosion

En comparant les données du Tableau 21 avec celles du Tableau 17, on constate que la quantité de α -glycérophosphate de l'inhibiteur de corrosion est supérieure à celle de la matière active dosé à 4% et inversement la quantité de phosphates de l'inhibiteur de corrosion est inférieure à celle de la matière active.

Le Tableau 22 donne un ordre de grandeur de la quantité des isomères du glycérophosphate analysée dans l'inhibiteur de corrosion.

Tableau 22 : Résultats de l'analyse quantitative des isomères du glycérophosphate dans l'inhibiteur de corrosion, en mol par litre d'inhibiteur de corrosion

	α _GP		β _GP		$\alpha+\beta$ _GP	
	mg/l	mol/l	mg/l	mol/l	mg/l	mol/l
Inhibiteur de corrosion	4446,87	$1,68 \cdot 10^{-2}$	2377,20	$0,90 \cdot 10^{-2}$	6845,07	$2,58 \cdot 10^{-2}$

Le pic du α -glycérophosphate étant confondu avec celui des chlorures, une analyse des chlorures au titrimètre a été effectuée afin d'obtenir la concentration réelle en α -glycérophosphate. La valeur de l'analyse réalisée au titrimètre donne une concentration en chlorures de l'ordre de 43,3 mg/l soit $1,22 \cdot 10^{-3}$ mol/l de l'inhibiteur de corrosion pur, ce qui est négligeable devant la concentration totale analysée.

En ce qui concerne le pic 3, il est confondu avec le pic du MBS tel qu'il apparaît sur la Figure 53.

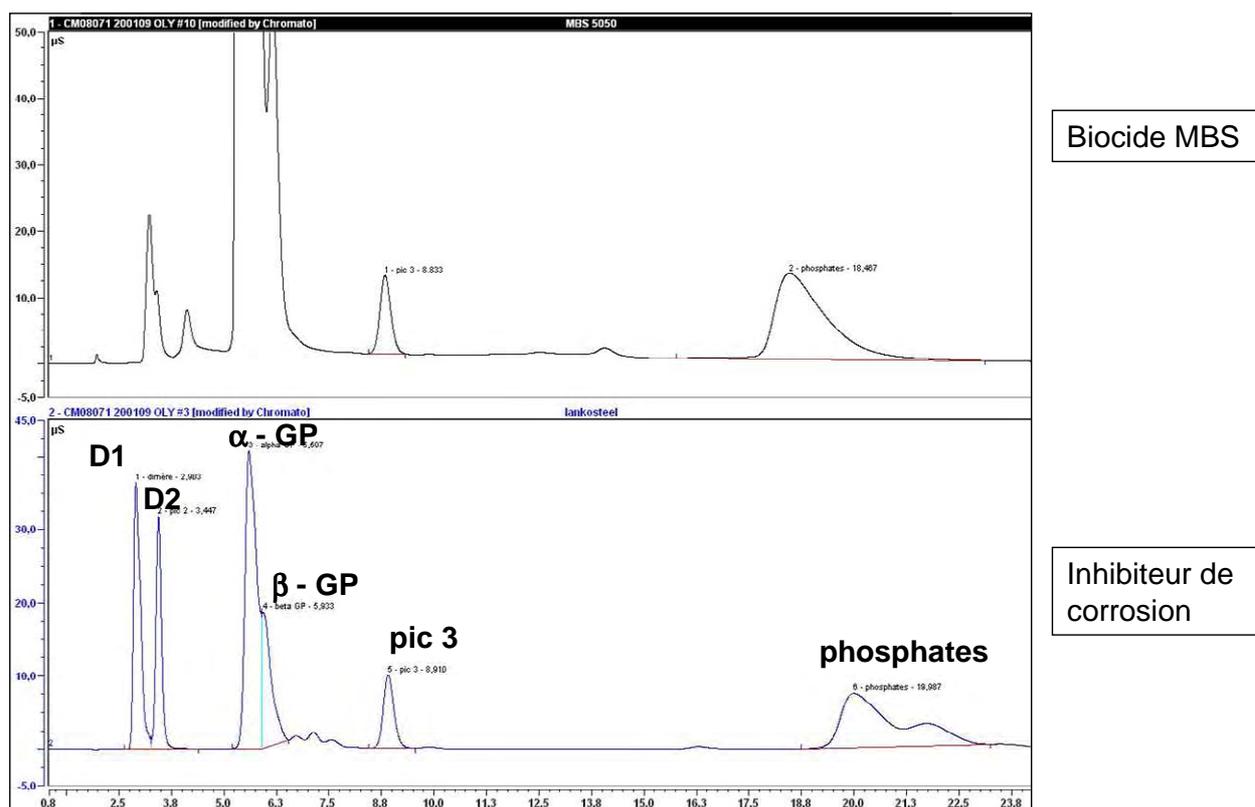


Figure 53 : Comparaison des pics du MBS et de l'inhibiteur de corrosion

Dans le Tableau 23, nous avons comparé la surface du pic 3 dans le MBS, à la même concentration que dans l'inhibiteur de corrosion, et la surface du pic 3 dans l'inhibiteur de corrosion.

Tableau 23 : Surface du pic 3, en $\mu\text{Siemens}/\text{min}$, dans le MBS pur dosé à 0,25% et dans l'inhibiteur de corrosion

	Surface du pic 3 ($\mu\text{Siemens}/\text{min}$)
dans le MBS pur à 0,25%	0,101
dans l'inhibiteur de corrosion	26,79

Etant donné que le pic 3 n'existe pas dans la matière active dosée à 4% et qu'il se trouve en quantité plus importante dans l'inhibiteur de corrosion que dans le biocide seul, on pourrait supposer que l'augmentation de la surface du pic 3 dans l'inhibiteur de corrosion proviendrait de la réaction de la matière active avec le MBS.

II.2.3 Analyses du phosphore

Les résultats de l'analyse du phosphore total sur la matière active à 4% et sur l'inhibiteur de corrosion, mesuré par ICP, sont donnés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Concentration en phosphore dans la matière active dosée à 4% et l'inhibiteur de corrosion

	Phosphore (mg/l)	Phosphore (mol/l)
Matière active à 4%	2945	$9,5 \cdot 10^{-2}$
Inhibiteur de corrosion	2880	$9,3 \cdot 10^{-2}$

II.2.4 Bilan de la caractérisation chimique

En résumé, l'analyse des cations a révélé la présence de sodium et de lithium dans l'inhibiteur de corrosion et la matière active. On constate surtout que dans les deux produits, le cation prépondérant est le sodium, on ne retrouve le lithium qu'en très faible quantité. Dans le Inhibiteur de corrosion, ce dernier est apporté uniquement par la matière active puisque les biocides MBS et MV ne contiennent que du sodium.

L'analyse par chromatographie des anions a révélé plusieurs points :

- En plus des isomères du glycérophosphate et des phosphates, le chromatogramme de la matière active montre deux pics supplémentaires, D₁ et D₂, qui sont des diesters glycérophosphoriques issus de la synthèse incomplète du glycérophosphate ;
- Les biocides sont essentiellement constitués de chlorures. Le MV possède un deuxième pic représentant un composé à base d'azote ;
- l'inhibiteur de corrosion étant composé du mélange de la matière active et des biocides, il contient les isomères du glycérophosphate, les phosphates, les diesters mais également un pic sortant à 9 minutes confondu avec celui du MBS et qui pourrait provenir de la réaction du biocide MBS avec la matière active ou le MV.

Dans la partie qui suit, nous allons étudier la stabilité de l'inhibiteur de corrosion en question.

III Étude de la stabilité de l'inhibiteur de corrosion

III.1 Stabilité de la matière active en fonction du pH

Rappelons que le but de cette partie de l'étude est de vérifier la stabilité de la matière active vis-à-vis de l'évolution du pH entre la matrice cimentaire saine et la matrice cimentaire carbonatée et des attaques effectuées à pH acide.

III.1.1 Stabilité de la matière active en milieu acide

L'évolution, en fonction de la durée de chauffage, de la concentration des isomères α et β du glycérophosphate, des phosphates, ainsi que la surface en $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ des pics D₁ et D₂ retrouvées en solution après attaques acide au chauffe-ballon est représentée sur la Figure 54 (Tableau I en Annexes IV). Le pH des solutions avant analyse est inférieur à 3.

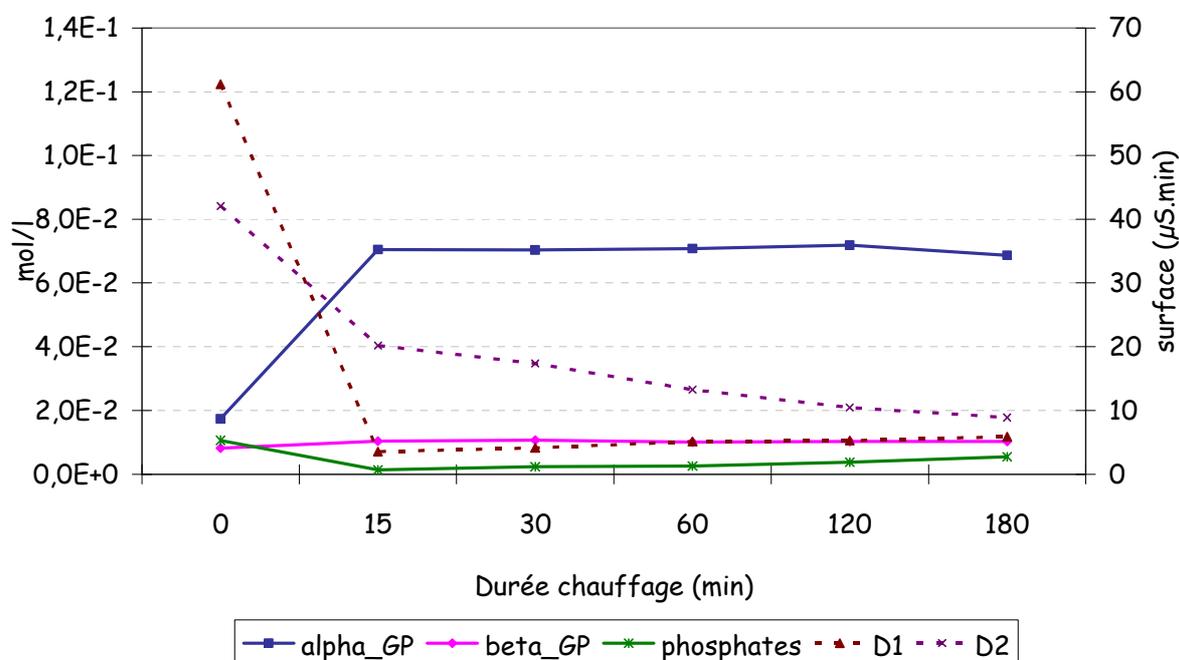


Figure 54 : Résultats des attaques de la matière active à l'acide nitrique en mol/g (α _GP ; β _GP ; PO₄) et en $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ (D1 et D2)

On observe les tendances suivantes :

- entre 0 et 15 minutes, la quantité de α _GP et de β _GP augmente, de manière plus importante pour le α _GP. Au-delà de 15 minutes de chauffage, la concentration en α _GP et β _GP est relativement stable ;
- la quantité de phosphates reste faible avant et pendant le chauffage. Elle diminue légèrement entre 0 et 15 minutes et augmente légèrement entre 15 et 180 minutes de chauffage ;

- la quantité de D_1 diminue de façon notable entre 0 et 15 minutes de chauffage. Au-delà de 15 minutes de chauffage, la concentration en D_1 est relativement stable ;
- la quantité de D_2 subit également une baisse entre 0 et 180 min de chauffage : de façon considérable entre 0 et 15 minutes et plus faiblement entre 15 et 180 minutes.

Etant donné qu'en milieu acide, la formation et l'hydrolyse d'un ester sont toutes deux possibles [Clayden 2002], on peut faire l'hypothèse que l'hydrolyse des diesters D_1 et D_2 a entraîné la formation des quantités supplémentaires des isomères α et β du glycérophosphate.

III.1.2 Stabilité de la matière active dans un milieu représentatif du béton

Dans ce cas, la matière active est exposée à un pH compris entre 3 et 13 (cf. § B.IV.1.2). Les résultats des analyses des solutions diluées, effectuées par chromatographie ionique, sont donnés sur la Figure 55 (Tableau II en Annexes IV).

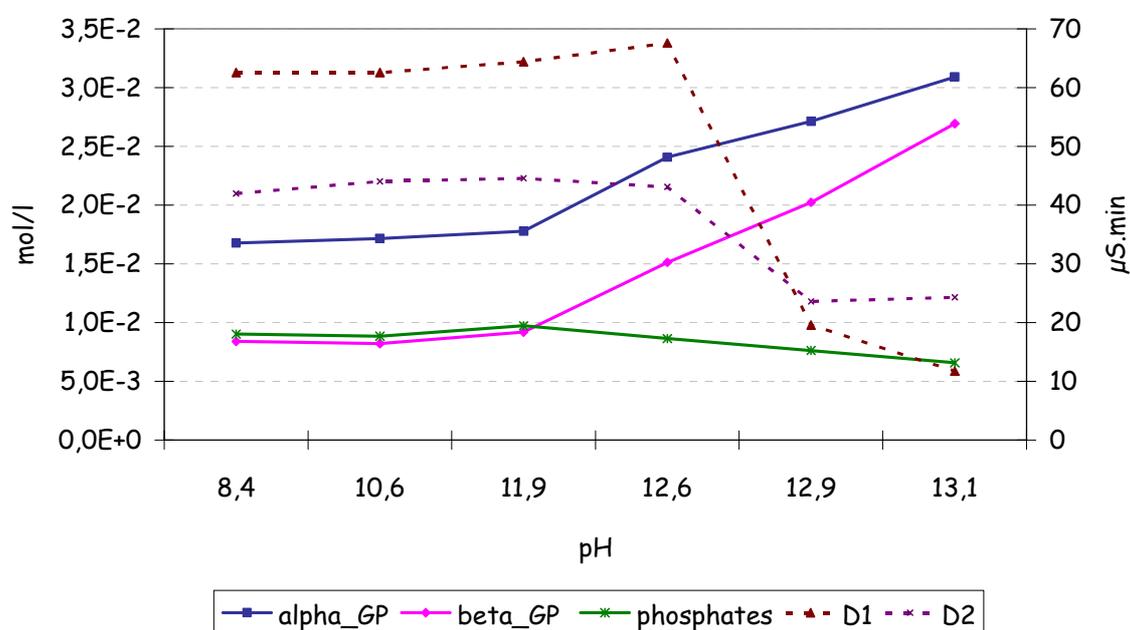


Figure 55 : Résultats de l'attaque de la matière active à la soude en mol/g (α_{GP} ; β_{GP} ; PO_4) et en $\mu s.min$ (D_1 et D_2)

On note :

- une légère augmentation de la quantité de α_{GP} et β_{GP} aux alentours de $pH=12$;
- une chute de la quantité de D_1 et D_2 , de façon plus importante pour D_1 , lorsque le pH atteint la valeur de 12,6 ;
- lorsque le $pH=12$, la quantité de phosphate subit une petite diminution.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'en milieu basique, les diesters s'hydrolysent pour former les isomères α et β du glycérophosphate comme nous l'avons mentionné dans la partie bibliographique (cf. § A.IV.5).

III.1.3 Calcul des taux de conversion des pics D_1 et D_2

Les taux de conversion des pics d'un chromatogramme sont les constantes qui permettent d'exprimer la concentration des composés correspondants en mol/l en fonction de la surface respective de leur pic sur le chromatogramme. Les taux de conversion correspondant aux pics D_1 et D_2 n'étant pas connus, nous avons cherché à les déterminer. Etant donné que tous les composés sont monophosphoriques (possèdent une seule mole de phosphore), nous faisons l'hypothèse que la concentration totale en phosphore reste toujours constante indépendamment des réactions de la matière active vis-à-vis des attaques chimiques, suivant l'équation :

$$[P] \text{ (mol/l)} = [D_1] + [D_2] + [\alpha_GP] + [\beta_GP] + [PO_4^{3-}] \quad (49)$$

En appliquant la méthode des moindres carrés⁴ sur la quantité de phosphore totale trouvée dans les attaques à l'acide nitrique et à la soude, et en fixant la concentration totale en phosphore attendue comme étant celle qu'on retrouve dans la matière active dosé à 4% n'ayant subi aucune attaque chimique (de l'ordre de 2945 mg/l soit environ $9,50 \cdot 10^{-2}$ mol/l), on obtient la valeur des taux de conversion :

$$[D_1] = 3,89 \cdot 10^{-4} \times S_{\text{pic1}} \quad (50)$$

$$[D_2] = 7,79 \cdot 10^{-4} \times S_{\text{pic2}} \quad (51)$$

$[D_i]$ étant la concentration de diester en mole par litre de matière active dosé à 4% et S_{pic} la surface du pic du chromatogramme en $\mu\text{S min}$.

⁴ La méthode des moindres carrés, indépendamment élaborée par Legendre en 1805 et Gauss en 1809, permet de comparer des données expérimentales, généralement entachées d'erreurs de mesure, à un modèle mathématique censé décrire ces données. Le modèle peut prendre diverses formes mais dans le cas présent, il s'agit de loi de conservation que les quantités mesurées doivent respecter. La méthode des moindres carrés permet alors de minimiser l'impact des erreurs expérimentales en « ajoutant de l'information » dans le processus de mesure.

Les paramètres statistiques du calcul sont donnés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Paramètres statistiques du calcul de détermination des taux de conversion de D_1 et D_2 à partir des attaques à l'acide et à la soude

Erreur relative	Ecart-type	Coefficient de variation(%)
$4,72.10^{-4}$	$58,05.10^{-4}$	6,110

III.1.4 Etude de la stabilité des composants de la matière active à partir des taux de conversion

En appliquant les valeurs des taux de conversion de D_1 et D_2 , on obtient la concentration des différents anions phosphoriques pour l'attaque à l'acide nitrique d'une part (Figure 56 ; Tableau III en Annexes IV) et pour l'attaque à la soude (Figure 57 ; Tableau IV en Annexes IV) d'autre part.

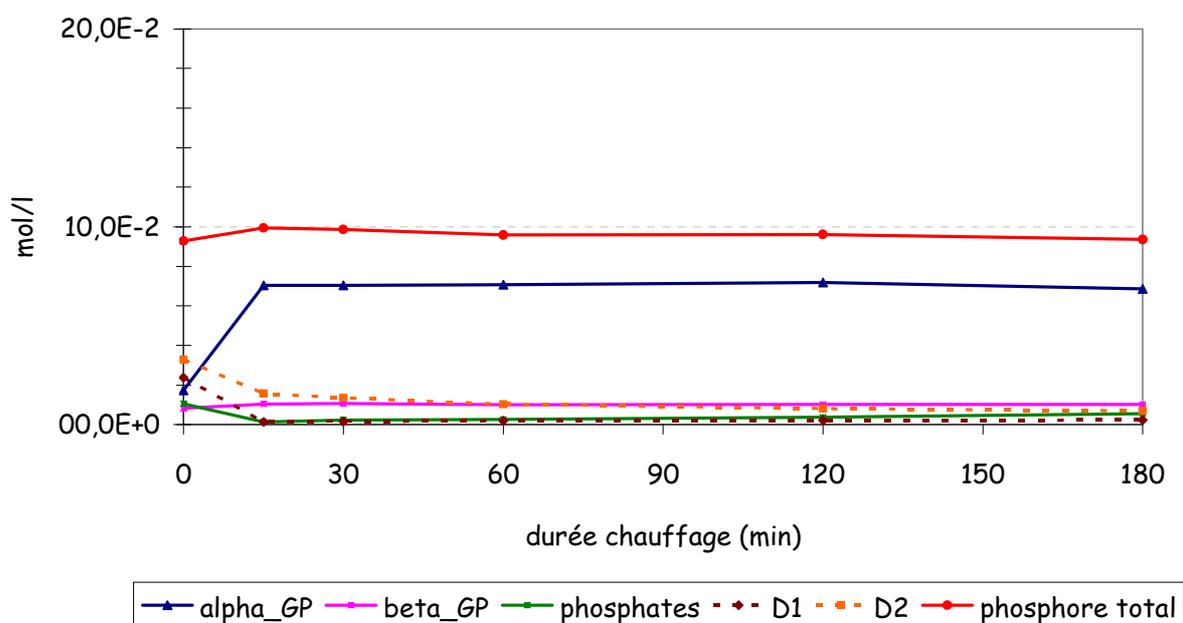


Figure 56 : Résultats des attaques de la matière active à l'acide nitrique en mol/l de matière active dosé à 4%

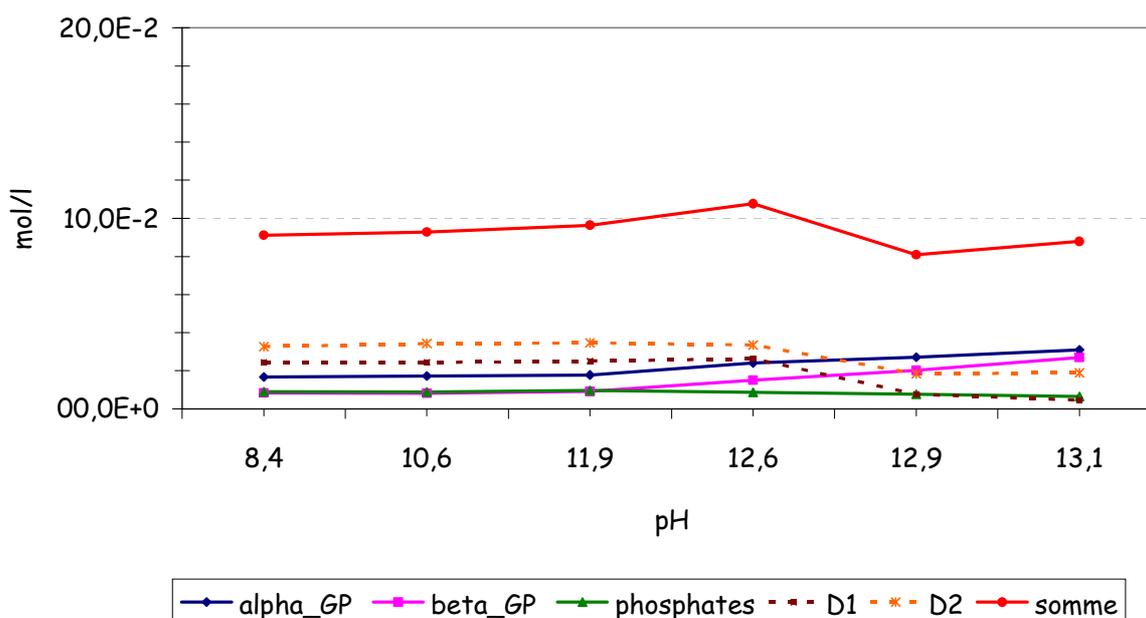


Figure 57 : Résultats des attaques de la matière active à la soude en mol/l de matière active dosée à 4%

Nous pouvons conclure, d'après cette étude de la stabilité de la matière active à 4% en fonction du pH que lorsque le pH est inférieur à 3 ou supérieur à 12, les diesters D₁ et D₂ subissent une hydrolyse qui fait diminuer leur concentration au profit de celle des isomères α et β -glycérophosphate.

Ces essais nous ont également permis de calculer les taux de conversion des pics D₁ et D₂, tels que :

$$[D_1] = 3,89 \cdot 10^{-4} \times S_{\text{pic1}}$$

$$[D_2] = 7,79 \cdot 10^{-4} \times S_{\text{pic2}}$$

Le calcul de ces taux de conversion nous a permis de conclure qu'en dépit de l'erreur relativement faible, on retrouve bien la quantité de phosphore totale attendue au niveau des attaques acides, quelle que soit la durée de chauffage, aussi bien qu'au niveau des attaques à la soude, pour une gamme de pH allant de 8,4 à 13,1.

Ce qui signifie que, malgré l'apparition des réactions internes entre les composés glycérophosphoriques, la matière active est globalement stable quelle que soit la valeur du pH.

Après avoir étudié la stabilité de l'inhibiteur en solution, nous allons maintenant voir ses éventuelles interactions avec la pâte de ciment.

III.2 Interaction de la matière active avec la pâte de ciment

III.2.1 Analyses par DRX

Nous avons immergé des bris de pâte de ciment saine dans la matière active (dosée à 4%). Le diffractogramme du précipité formé est présenté sur la Figure 58.

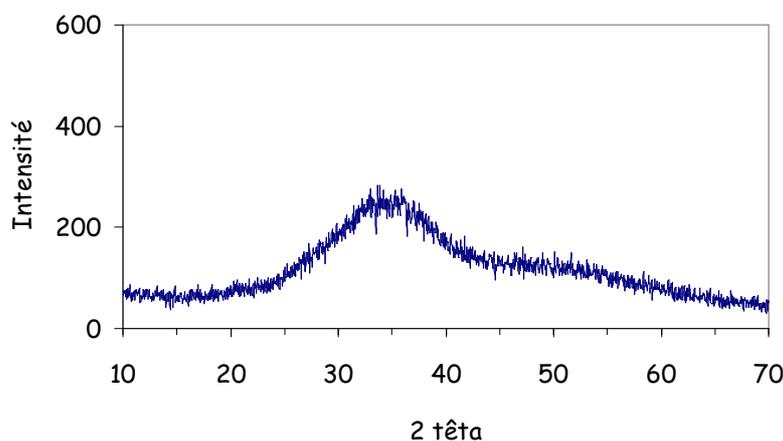


Figure 58 : Diffractogramme du précipité formé en présence de pâte de ciment saine et de matière active

Le diffractogramme et l'analyse chimique (cf. §C.III.2.2) indiquent qu'il s'agit d'un gel amorphe de phosphate de calcium.

Pour comparer l'interaction de la matière active avec la pâte de ciment saine et celle avec la pâte de ciment carbonatée, nous avons introduit séparément 2 g de poudre de pâte de ciment saine ou carbonatée ($\Phi < 40 \mu\text{m}$) dans 100 ml de matière active dosée à 4%. Dans le cas de la poudre de pâte de ciment saine, des dispositions ont bien entendu été prises pour éviter la carbonatation de celle-ci pendant l'essai. Au bout d'une semaine, le résidu insoluble a été analysé par DRX après filtration de la solution et lavage à l'eau déminéralisée.

La Figure 59 permet de comparer les diffractogrammes de la pâte de ciment saine ayant subi ou non une immersion dans la matière active à 4%.

Le diffractogramme initial de la pâte de ciment saine présente les pics caractéristiques de la portlandite, alors qu'après immersion dans la matière active à 4%, les pics de la portlandite ont disparu pour laisser la place à la bosse typique du précipité présenté sur la Figure 58.

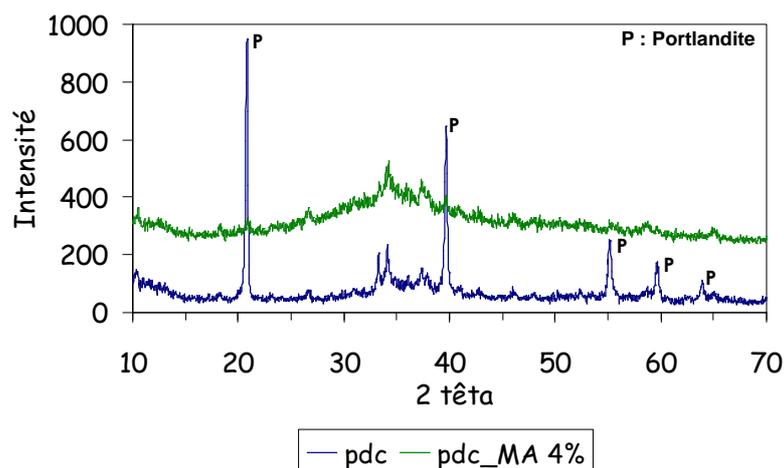


Figure 59 : Diffractogrammes de pâte de ciment saine avant et après immersion dans la matière active

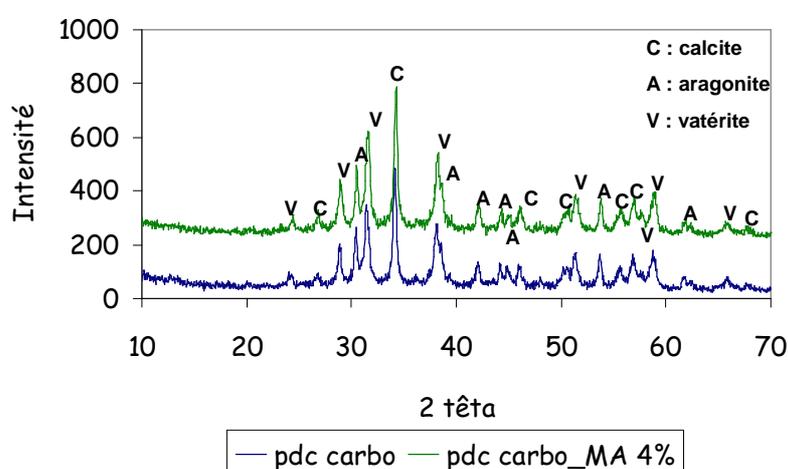


Figure 60 : Diffractogrammes de pâte de ciment carbonatée avant et après saturation dans la matière active

La Figure 59 permet la comparaison des diffractogrammes de la pâte de ciment carbonatée avant et après immersion dans la matière active à 4% : ces diffractogrammes sont quasiment identiques et comportent uniquement les pics de la calcite, de la vaterite et de l'aragonite, qui sont les 3 formes du carbonate de calcium. Ce résultat montre qu'aucun précipité ne se forme lorsqu'on mélange la pâte de ciment carbonatée avec la matière active.

III.2.2 Analyse chimique du précipité

Le même précipité que celui analysé par DRX dans le paragraphe précédent a été attaqué avec 1 ml d'acide nitrique afin de le dissoudre puis filtré et dilué avant d'être analysé à la chromatographie ionique. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Rapport molaire Ca/P du précipité formé

	[Ca ²⁺]	[PO ₄ ³⁻]	Ca/P
Précipité	mol/l	mol/l	
	1,764.10 ⁻²	0,91.10 ⁻²	1,942

Le rapport Ca/P trouvé est de l'ordre de 1,94.

Afin de tenter d'identifier le type de composé obtenu, nous présentons brièvement ci-après les différents phosphates de calcium.

III.2.3 Les phosphates de calcium

Il existe plusieurs sortes de phosphates de calcium dont la formation dépend de la température et du pH du milieu. Ces différents composés, récapitulés Figure 61, se distinguent par leur rapport Ca/P [Banu 2005].

Les formes les plus répandues du phosphate de calcium sont les apatites de formule générale $Me_{10}(XO_4)_6(Y)_2$ où Me représente un cation divalent, XO_4 un anion trivalent et Y un ion monovalent. Selon l'anion rattaché, on obtient de l'hydroxyapatite (HAP), du fluoroapatite ou du chloroapatite de formule $Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F,Cl)_2$.

Le HAP est le phosphate de calcium le plus stable thermodynamiquement [Skrtic 2003]. Une des principales caractéristiques de l'HAP est d'admettre un grand nombre de substitutions [Banu 2005]. Les principaux constituants peuvent alors être remplacés par des ions ou des groupements de valence moindre, en particulier l'ion CO_3^{2-} et d'autres éléments en trace tels que Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , HPO_4^{2-} , F, Cl [Tadic et al. 2001] ou même par des lacunes. Cette possibilité de substitution, permet l'existence d'HAP non stœchiométriques. Une non-stœchiométrie qui peut se traduire entre autres par un état de cristallinité médiocre, comme celle dont on est en présence. Selon le taux de substitution, la valeur de Ca/P est très variable.

L'hydroxyapatite non stœchiométrique peut provenir :

- soit de la substitution par des ions carbonates des ions hydroxyde ou des ions phosphates pour former de l'hydroxyapatite carbonatée (Carbonate Hydroxyapatite ou CHa) de type A ou B respectivement [Legeros 1969] ;
- soit par substitution des ions PO_4^{3-} par des ions HPO_4^{2-} en milieu acide [Cazalbou et al. 2004].

Orthophosphates de calcium	Formule chimique	Abréviation	Rapport Ca/P
Phosphate monocalcique			
<i>anhydre</i>	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	0,50
<i>monohydraté</i>	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MPCM	0,50
Phosphate dicalcique			
<i>anhydre (monéite)</i>	CaHPO_4	D CPA	1,00
<i>dihydraté (brushite)</i>	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	D CPD	1,00
Phosphate octocalcique			
<i>triclinique</i>	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	O CPt	1,33
<i>apatitique</i>	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{OH})_{0,5}$	O CPa	1,33
<i>amorphe</i>	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	O CPam	1,33
Phosphate tricalcique			
<i>α ou β</i>	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP(α, β)	1,50
<i>apatitique</i>	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	T CPa	1,50
<i>amorphe</i>	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	ACP	1,50
Hydroxyapatite phosphocalcique*			
<i>stœchiométrique</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1,67
<i>non-stœchiométrique</i>	$(\text{Ca}_{10-x}\square_x)((\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x)((\text{OH})_{2-x}\square_x)$	PCA	1,33-1,67
Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

Figure 61. Les différents orthophosphates de calcium [Banu 2005] où le symbole \square représente des lacunes

Sur la Figure 62, sont consignés quelques exemples de substitutions possibles du HAP.

Me^{2+}			XO_4^{3-}			Y^-		
Ca^{2+}	Sr^{2+}	Cd^{2+}	PO_4^{3-}	SiO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	OH^-	F^-	Cl^-
Mg^{2+}	Ba^{2+}	Pb^{2+}	SO_4^{3-}	MnO_4^{3-}	VO_4^{3-}	Br^-	I^-	\square
Cu^{2+}	Zn^{2+}	\square	CrO_4^{3-}	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	S^{2-}	O^{2-}	CO_3^{2-}
Na^+	K^+	Eu^{3+}						

Figure 62. Exemples de substitutions dans la structure apatitique [Banu 2005]

III.2.4 Synthèse de l'étude de l'interaction de la matière active avec la pâte de ciment

Ces analyses ont montré qu'en présence de pâte de ciment saine, la matière active réagit avec la portlandite pour former un gel amorphe à base de phosphate de calcium, ayant un rapport $Ca/P \approx 1.94$. Ce précipité ne se forme pas en présence de pâte de ciment carbonatée.

Compte tenu de ces résultats, nous allons analyser les interactions entre l'inhibiteur de corrosion et la chaux.

III.3 Etude des interactions entre la chaux et la matière active

Les résultats des analyses des solutions après ajout de quantité croissante de chaux dans la matière active dosé à 4% sont présentés dans ce paragraphe. En prenant en compte les taux de conversion des pics D_1 et D_2 (cf. §C.III.1.3) on obtient la concentration en mol/l des différents composants de la matière active en fonction du pH des solutions avant l'ajout de l'acide nitrique (Figure 63).

On observe :

- Une diminution significative de la quantité de phosphates ;
- Une augmentation de la quantité d'isomères α et β du glycérophosphate ;
- Une diminution de la quantité de D_1 et D_2 , comparable à celle qu'on a retrouvée lors des attaques à la soude.

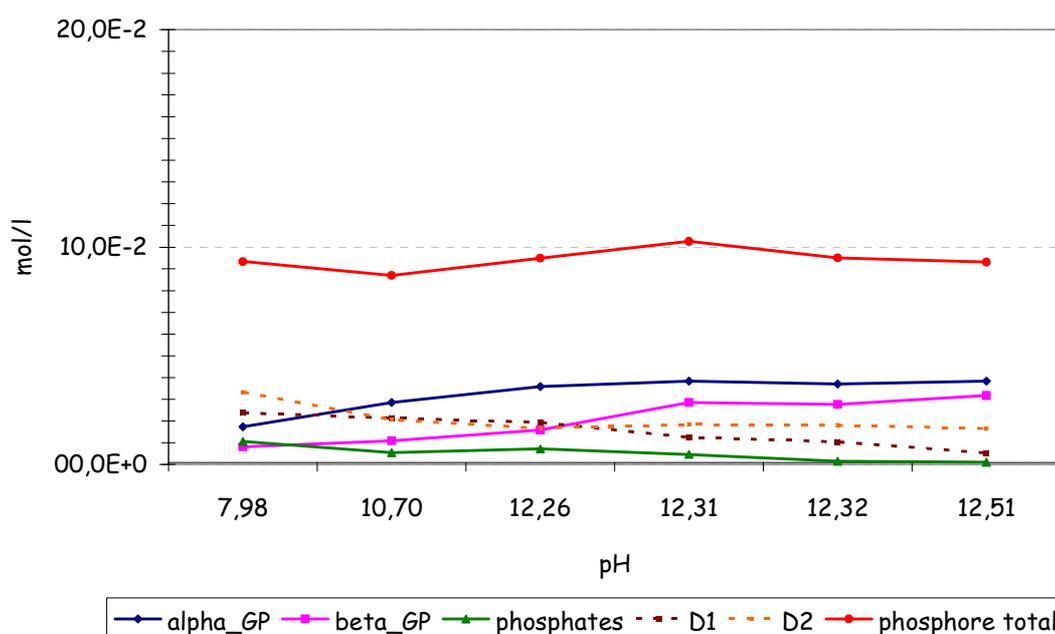


Figure 63. Interactions matière active – chaux : quantités en mol/l de matière active à 4%

On constate qu'en dépit des réactions entre les composants de la matière active et de la chaux, le bilan en phosphore reste du même ordre que ce qu'on trouve dans le produit non attaqué (en moyenne $9,43 \cdot 10^{-2}$ mol/l).

D'autre part, la concentration en calcium a été mesurée et comparée avec la concentration en phosphates (Figure 64 et Tableau V en Annexe IV).

La différence entre la quantité de calcium rajoutée initialement et celle analysée dans la solution est notée $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$, et $\Delta[\text{PO}_4^{3-}]$ est la diminution de la concentration en phosphates. En comparant ces deux valeurs, on retrouve la même allure de courbe à partir de $\text{pH}=12,26$ avec un rapport molaire Ca/P quasi constant. Ceci signifie qu'à partir de cette valeur du pH, le calcium qu'on n'a pas retrouvé en solution aurait pu se combiner avec les orthophosphates pour former un précipité ayant un rapport Ca/P $\approx 1,99$ en moyenne. Cette valeur de Ca/P correspond bien approximativement à celle qu'on a trouvée en analysant le précipité provenant de l'immersion de morceaux de pâte de ciment concassés avec la matière active dosée à 4% (cf. §.C.III.2.2).

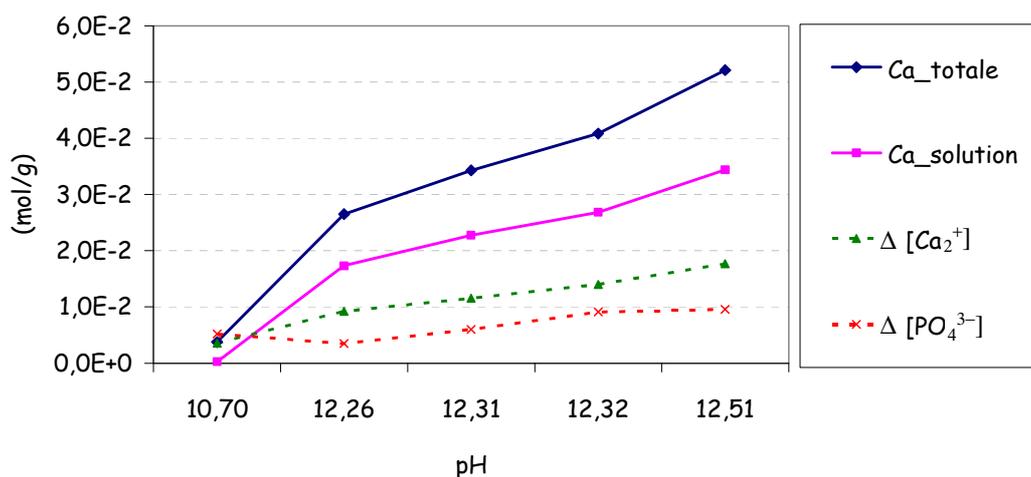


Figure 64 : Interactions de la matière active avec la chaux : évolution de la quantité de calcium et de phosphates

A l'issue de ces essais, on peut affirmer qu'en présence de chaux des réactions apparaissent entre les différents composés de la matière active. La variation des différents composés est la même que celle observée pour l'étude de la stabilité dans un milieu représentatif du béton (cf. § C.III.1.2). Toutefois, la quantité de phosphore total reste la même.

Après comparaison de la quantité de calcium et de phosphates en solution il semble qu'il y ait formation d'un composé entre les phosphates et le calcium.

III.4 Dosage de la matière active dans la matrice cimentaire

Contrairement aux prévisions initiales, la méthode de dosage de l'inhibiteur dans la matrice cimentaire ne nous a pas été fournie. Nous avons donc cherché à mettre au point des techniques de dosages car la détection de la présence de l'inhibiteur est indispensable pour évaluer ses capacités de pénétration dans la matrice pour atteindre les armatures.

Nous avons procédé en deux parties selon qu'on introduise le produit par immersion totale dans des éprouvettes totalement sèches ou par absorption capillaire sur des éprouvettes partiellement saturées.

III.4.1 Eprouvettes totalement sèches soumises à une immersion totale dans la matière active à 4%

Les éprouvettes sont préparées comme indiqué dans le paragraphe B.IV.4.2.

III.4.1.a. Analyses des anions

Sur les chromatogrammes des solutions analysées, nous constatons que certains pics du mortier sans matière active sont confondus avec ceux des échantillons avec matière active (Figure 65 ; Tableau VI en Annexes IV).

Nous remarquons également sur cette figure qu'au niveau du pic D_2 , il y a deux pics (D_2' et D_2''). Nous faisons l'hypothèse qu'il s'agit de deux isomères de D_2 (même masse molaire). Ces deux pics sont aussi présents sur les chromatogrammes des solutions issues du mortier témoin.

La première opération consiste à soustraire de la surface totale des pics caractéristiques de la matière active (c'est-à-dire D_1 , D_2 , alpha-GP, bêta-GP et phosphates) la surface des pics correspondant au mortier non traité. Nous convenons de faire la somme de la surface des deux pics D_2' et D_2'' puisque nous les considérons comme étant des isomères de D_2 .

Après cela, on applique les valeurs des taux de conversion que nous avons trouvés auparavant pour avoir la quantité de D_1 et D_2 en mol/l. La quantité de phosphore est obtenue par calcul à partir de l'équation (49). Il est alors possible de récapituler la quantité des différents ions en mol/g de ciment dans la poudre de mortier après analyse par chromatographie ionique (Tableau VII en Annexes IV).

La pesée des éprouvettes de mortier avant et après saturation avec la matière active à 4% permet d'évaluer la quantité introduite dans la porosité du matériau pendant la saturation. Dans les éprouvettes de mortier saines, la quantité de matière active à 4% est estimée à 8,3% de la masse totale des éprouvettes après saturation. Pour les éprouvettes carbonatées, la quantité de matière active est en moyenne de 6,5% en masse.

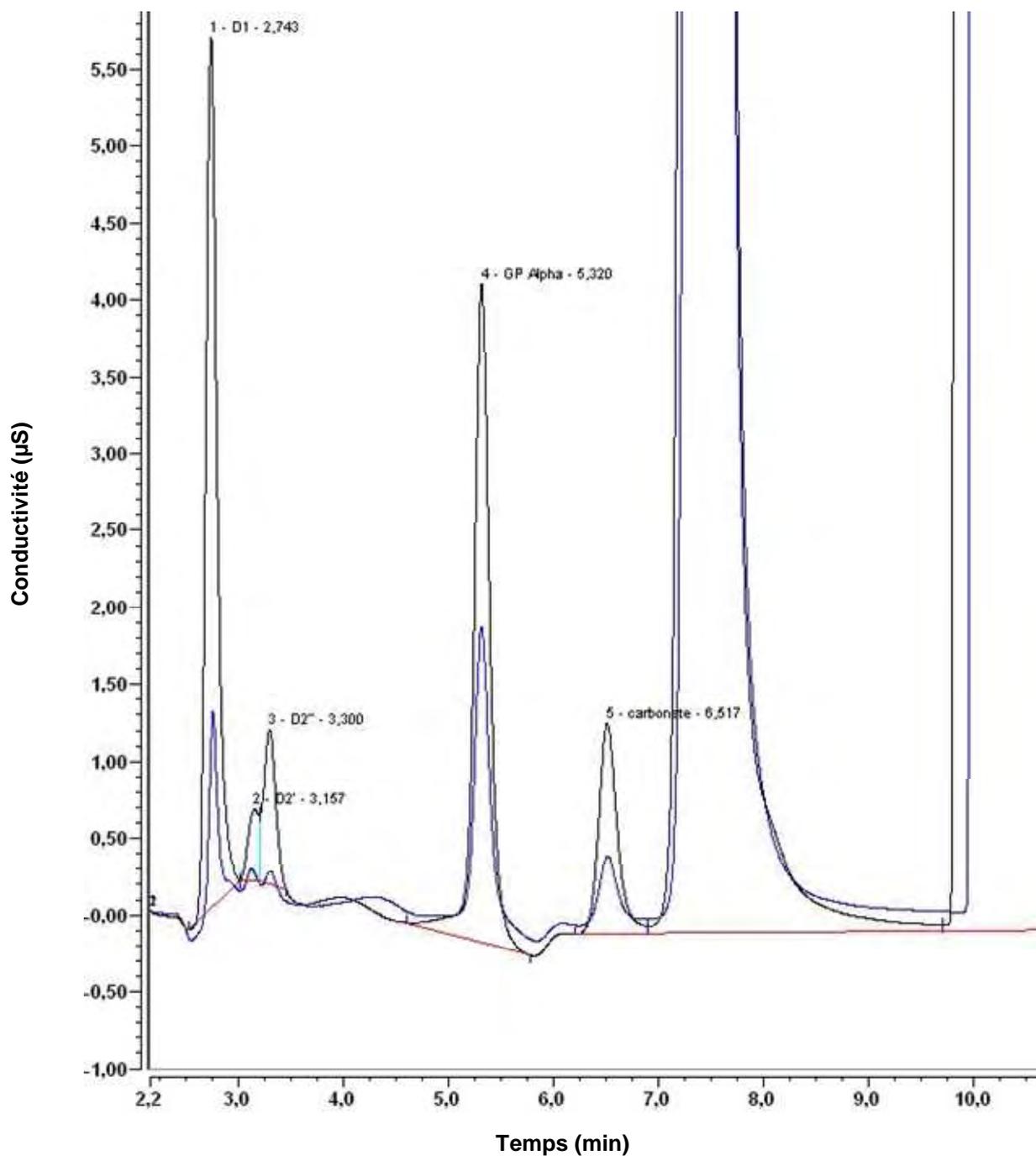


Figure 65. Comparaison entre le chromatogramme des solutions issues du mortier témoin (en bleu) et du mortier saturé avec la matière active à 4% (en noir) après attaque à l'acide nitrique au chauffe-ballon

Etant donné qu'il a fallu 15 g de poudre de mortier pour effectuer les attaques, on peut déduire la quantité de matière active à 4% contenue dans 15g de poudre de mortier :

$$\text{Mortier sain : } \frac{8,3}{100} \times 15\text{g} = 1,240\text{g}$$

$$\text{Mortier carbonaté : } \frac{6,5}{100} \times 15\text{g} = 0,981\text{g}$$

Soit, respectivement, 1.240 ml et 0.981 ml, étant donné que la densité de la matière active à 4% est de 1,002g/cm³.

Comme le rapport ciment/ sable du mortier est de 1/3 alors il y a environ 1/(1+3)soit 25% en masse de ciment dans le mortier. Ce qui signifie que dans 15 g de mortier, il y a environ : 15 x 25% = 3,75 g de ciment

A partir de ces valeurs et de la quantité d'anions mesurés dans la matière active à 4%, on établit les valeurs théoriques de référence qu'on devrait retrouver dans le mortier sain (MS) et le mortier carbonaté (MC) saturé avec la matière active à 4%(Tableau 27). Ces valeurs sont comparées avec les 3 résultats expérimentaux notés de 1 à 3 sur les Figure 66(a) à (e).

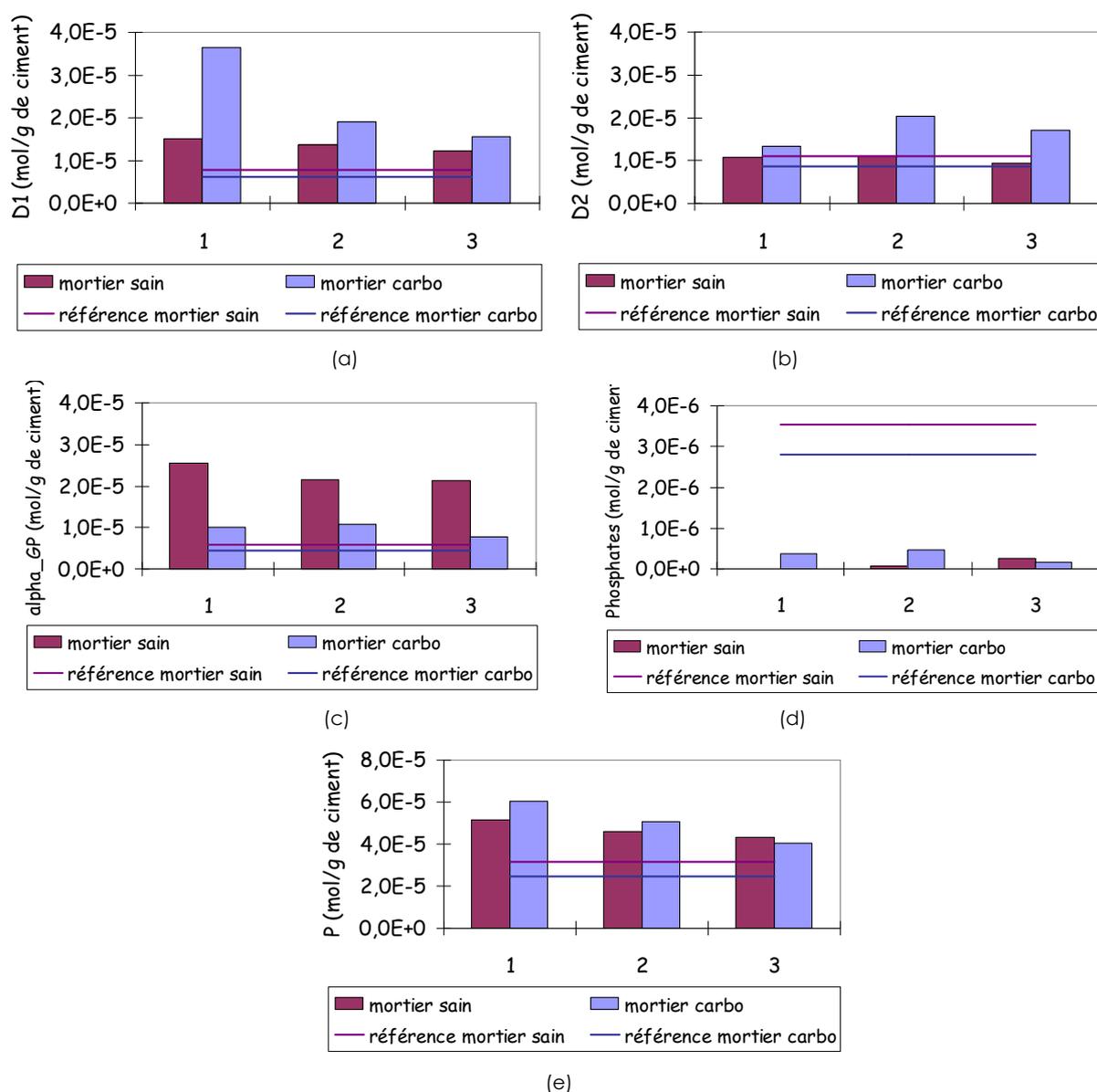


Figure 66. Valeurs théoriques de référence et résultats de l'analyse en mol/g de ciment : D₁ (a), D₂ (b), α -GP (c), phosphates (d) et résultats de calculs de P (e), après attaque de poudre de mortier totalement séché puis saturé avec la matière active à 4%.

Tableau 27 : Valeurs théoriques attendues et résultats du dosage des anions après attaque à l'acide de poudre de mortier totalement sec saturé avec la matière active à 4%, en mol/g de ciment. MS : mortier sain ; MC : mortier carbonaté

	Concentration (mol/g de ciment)					
	D ₁	D ₂	α _GP	β _GP	phosphates	phosphore
Théorique MS	0,78.10 ⁻⁵	1,10.10 ⁻⁵	0,57.10 ⁻⁵	0,27.10 ⁻⁵	0,35.10 ⁻⁵	3,14.10 ⁻⁵
Moyenne MS avec matière active	1,37.10 ⁻⁵	1,03.10 ⁻⁵	2,28.10 ⁻⁵	0	1,78.10 ⁻⁵	4,69.10 ⁻⁵
Théorique MC	0,62.10 ⁻⁵	0,87.10 ⁻⁵	0,45.10 ⁻⁵	0,21.10 ⁻⁵	0,28.10 ⁻⁵	2,49.10 ⁻⁵
Moyenne MC avec matière active	2,37.10 ⁻⁵	1,70.10 ⁻⁵	0,94.10 ⁻⁵	0	6,76.10 ⁻⁵	5,05.10 ⁻⁵

Ces résultats suggèrent que lorsque le matériau cimentaire est totalement sec et que la pénétration de l'inhibiteur se fait par immersion de l'éprouvette, on retrouve la quantité attendue de phosphore total calculée à partir de la concentration des autres anions phosphoriques : glycérophosphate, diesters glycérophosphoriques, phosphates. Ceci malgré les éventuelles réactions internes qui interviennent lorsque la matière active est soumise au pH basique du mortier et au pH acide des attaques. Les écarts entre les résultats expérimentaux et la valeur théorique de référence peuvent être dus à l'incertitude de la mesure des pics sur les chromatogrammes.

III.4.1.b. Analyses des cations

Les résultats détaillés de l'analyse des cations sur les éprouvettes totalement séchées puis saturées par immersion dans la matière active dosée à 4% sont donnés dans le Tableau VIII en Annexes IV.

Les mesures, notées de 1 à 3, ont été faites 3 fois pour vérifier leur répétabilité.

La quantité théorique de sodium qu'on devrait retrouver dans les éprouvettes de mortier saines ou carbonatées peut être calculée à partir de la quantité mesurée sur le mortier non traité ainsi que de la quantité de matière active à 4% introduite dans la porosité du mortier après saturation, tel que décrit dans le paragraphe précédent. Ces valeurs sont présentées sur les Figure 67 et dans le Tableau 29.

La différence entre la quantité de sodium trouvée dans le mortier sain et le mortier carbonaté sans matière active peut être expliquée par le fait que les éprouvettes saines ont été conservées en salle humide donc il a pu y avoir lessivage du sodium par l'eau.

Les résultats du sodium et du lithium indiquent que la matière active à 4% est bien rentrée dans la porosité du mortier totalement sec puisque la quantité attendue a été atteinte. En ce qui concerne le calcium, le fait qu'une partie du calcium n'ait pas été récupérée pourrait traduire une dissolution incomplète.

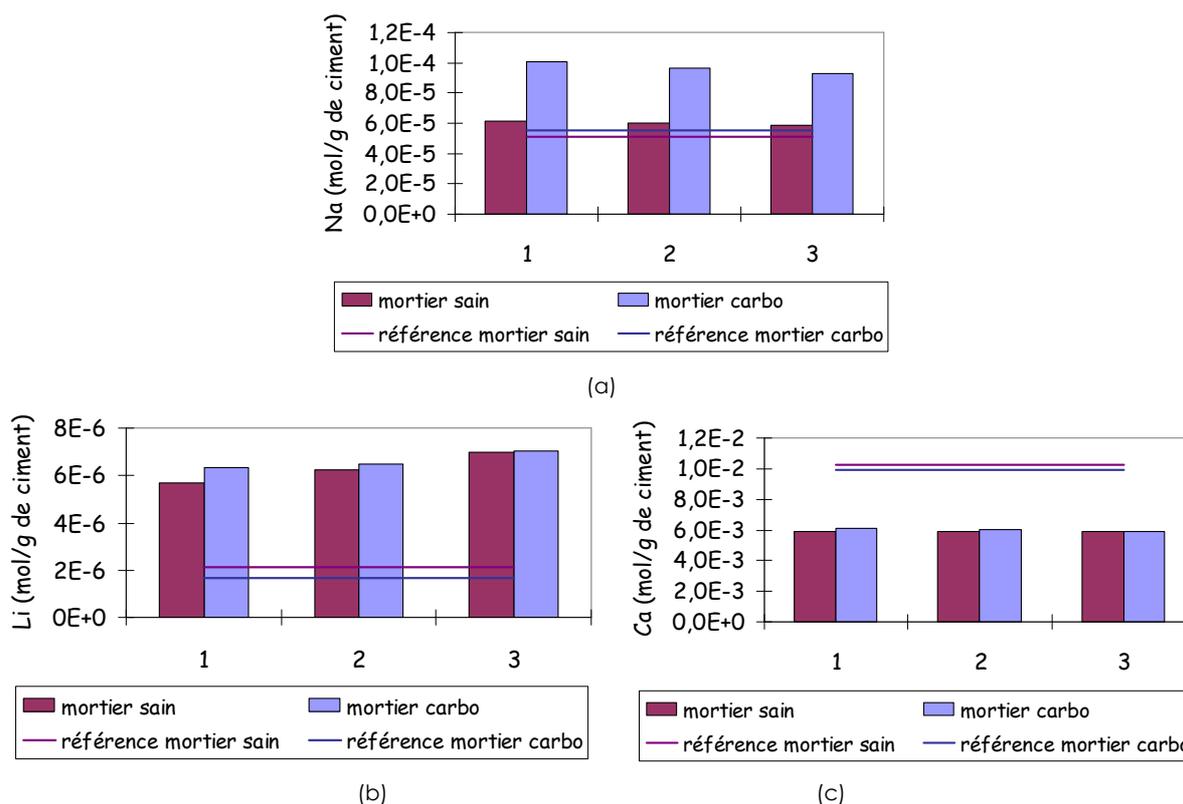


Figure 67. Comparaison entre les valeurs théoriques et les résultats de l'analyse de Na (a), Li (b) et Ca (c), en mol/g de ciment, après attaque des poudres de mortier sec puis saturé avec la matière active à 4%.

Tableau 28 : Comparaison entre les valeurs théoriques attendues et les résultats de l'analyse des cations après attaque des poudres de mortier totalement sec puis saturé avec la matière active à 4%, en mol/g de ciment

	Concentration (mol/g de ciment)		
	Na	Li	Ca
Matière active à 4% rapporté à la porosité	$14,5 \cdot 10^{-5}$	$7,97 \cdot 10^{-6}$	0
Mortier sain sans matière active	$4,62 \cdot 10^{-5}$	0	$3,86 \cdot 10^{-2}$
Théorique MS + matière active	$5,10 \cdot 10^{-5}$	$2,13 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$
Moyenne essais MS	$6,01 \cdot 10^{-5}$	$6,31 \cdot 10^{-6}$	$0,59 \cdot 10^{-2}$
matière active à 4% rapporté à la porosité	$11,5 \cdot 10^{-5}$	$6,31 \cdot 10^{-6}$	0
Mortier carbo sans matière active	$9,30 \cdot 10^{-5}$	0	$3,72 \cdot 10^{-2}$
Théorique MC + matière active	$5,54 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$0,99 \cdot 10^{-2}$
Moyenne essais MC	$9,65 \cdot 10^{-5}$	$6,61 \cdot 10^{-6}$	$0,60 \cdot 10^{-2}$

Comme pour les anions, la différence entre les résultats et la quantité théorique attendue peut être attribuée à la précision de la mesure des pics des chromatogrammes.

En outre, la quantité de mortier attaquée (15 g) n'est pas représentative de tout le matériau, surtout au vu de la quantité de ciment (environ 3,750 g) et de la quantité de matière active rentrée dans la porosité (environ 1 ml).

III.4.1.c. Analyses du phosphore total

Le phosphore total a été mesuré par ICP. Les quantités décelées sur les poudres de mortier sain et carbonaté non traité ainsi que sur les poudres provenant des éprouvettes de mortier initialement séchées puis totalement immergées dans la matière active à 4% sont présentées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Résultat des analyses du phosphore total par ICP, en mol/g de ciment, sur les éprouvettes totalement sèches puis saturées à la matière active à 4%

	Mortier non traité		Mortier saturé avec matière active à 4%	
	Sain	Carbonaté	Sain	Carbonaté
P (mol/g de ciment)	$0,89 \cdot 10^{-4}$	$0,73 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$

Pour commenter ces résultats, nous allons les comparer avec les résultats des analyses par chromatographie.

III.4.1.d. Comparaison entre les résultats des analyses par chromatographie ionique (CI) et par ICP

Sur la Figure 68, les résultats des analyses à l'ICP sont comparés avec les résultats obtenus par chromatographie ionique. Les valeurs comparées sont les quantités de phosphore provenant uniquement de la matière active à 4% (donc en enlevant la part qui provient du mortier non traité).

Les valeurs théoriques correspondent à la quantité de matière active à 4% introduite dans la porosité du mortier, qui est de $3,14 \cdot 10^{-5}$ mol/g de ciment dans le mortier sain et $2,49 \cdot 10^{-5}$ mol/g de ciment dans le mortier carbonaté.

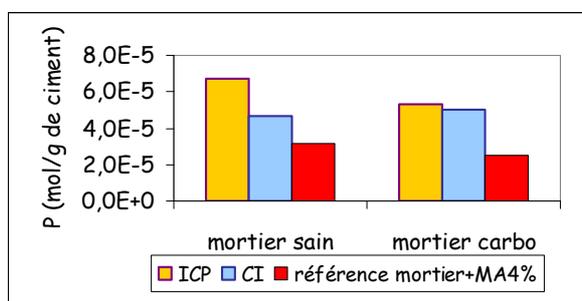


Figure 68. Comparaison entre les quantités de phosphore obtenues par chromatographie ionique (CI) et par analyse à l'ICP sur les éprouvettes totalement sèches saturées avec la matière active

Cette figure montre que le calcul de la quantité de phosphore à partir des composants anioniques de la matière active et des taux de conversion de D₁ et D₂ a bien permis de

retrouver les valeurs obtenues par analyses ICP. Ceci est vrai notamment pour les éprouvettes de mortier carbonaté. La différence au niveau des éprouvettes de mortier sain est probablement due à la précision du calcul des surfaces des pics des chromatogrammes. En tous cas, quelle que soit la méthode de mesure, la quantité de phosphore dépasse la quantité théorique attendue.

III.4.2 Eprouvettes partiellement sèches pour absorption capillaire

Afin de se rapprocher des conditions d'utilisation des inhibiteurs sur le parement en béton, nous avons effectué des essais de dosage sur des éprouvettes présentant différents taux d'humidité, conformément aux modalités présentées dans le paragraphe B.IV.4.2.b.

III.4.2.a. Analyses des anions

De la même façon que pour les éprouvettes totalement immergées, la première opération a consisté à soustraire la surface des pics du mortier non traité qui coïncide avec les pics principaux de la matière active à 4%. Les valeurs sont récapitulées dans le Tableau IX en Annexes IV.

Rappelons que les échantillons nommés 1-i ($i=1,2,3$) correspondent à des poudres extraites dans la première épaisseur directement en contact avec la solution de matière active à 4% (de 0 à 1 cm de profondeur) et les échantillons 2-i représentent les poudres extraites dans la deuxième épaisseur (de 1 cm à 2 cm de profondeur). i correspond au numéro de l'essai. Le calcul a permis de comparer la quantité des différents ions avec la valeur théorique de référence calculée à partir de la quantité de matière active ayant pénétré dans la porosité du mortier et la quantité moyenne obtenue avec les éprouvettes totalement sèches puis immergées (Figure 69 et Tableau IX en Annexes IV).

Ces résultats du dosage des anions ne permettent pas vraiment de conclure sur la pénétration de l'inhibiteur dans le mortier que celui-ci soit sain ou carbonaté.

III.4.2.b. Analyses des cations

Nous avons procédé de la même façon que pour les anions. Les figures permettent de comparer la quantité de sodium, lithium et calcium décelée par analyse en chromatographie ionique des solutions issues des éprouvettes de mortier sain et carbonaté (Figure 70 a à c'). Les valeurs sont présentées dans le Tableau XI et le Tableau XII en Annexe IV.

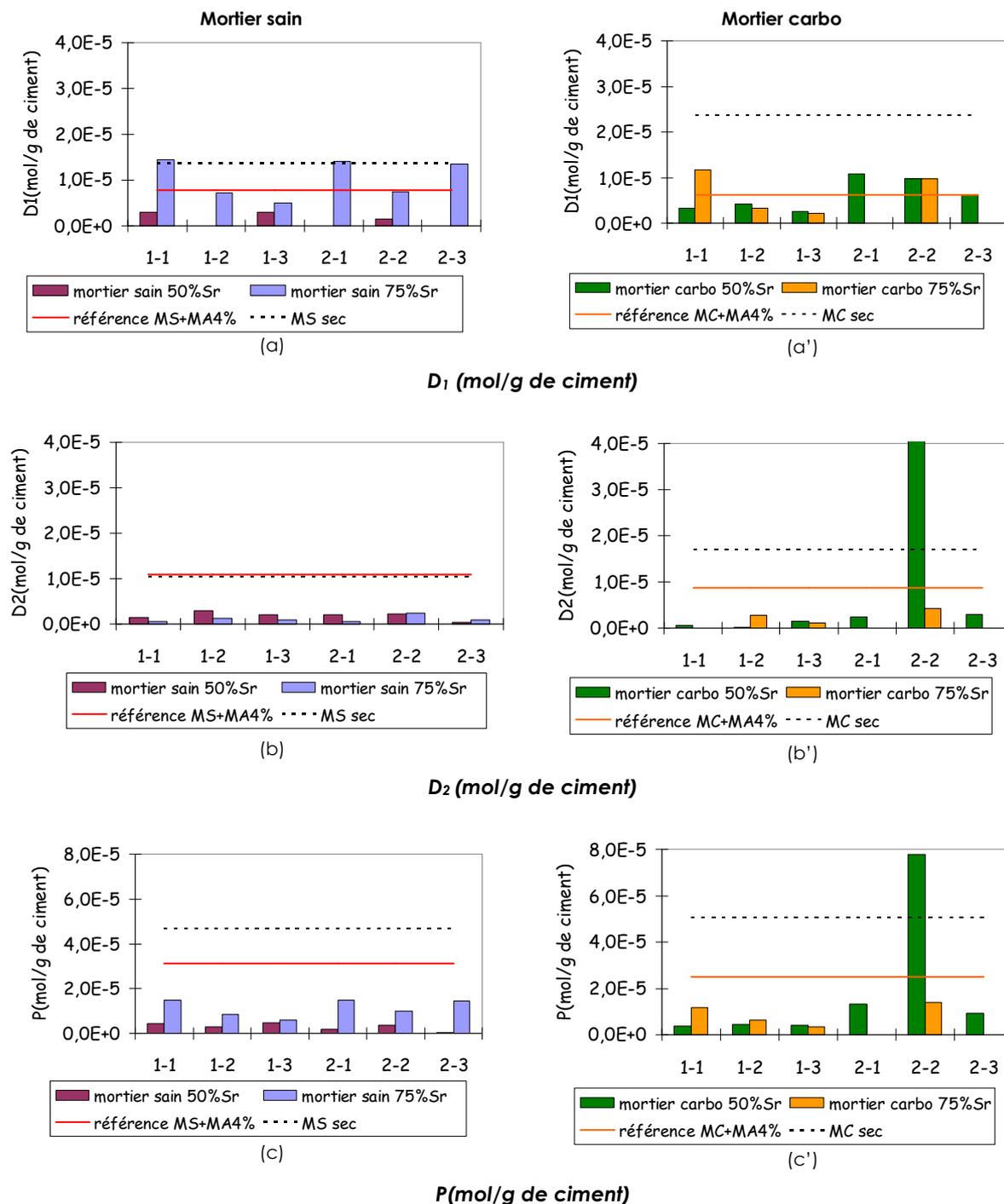


Figure 69. Valeurs théoriques de référence et résultats de l'analyse en mol/g de ciment : D_1 (a), D_2 (b), α -GP (c), phosphates (d) et résultats de calculs de P (e), après attaque de poudre de mortier sain (MS) ou mortier carbonaté (MC) partiellement sec puis soumis à l'absorption de la matière active à 4%

Les traits en pointillés représentent les résultats obtenus sur des mortiers totalement secs saturés avec la matière active à 4% que nous avons vu dans le paragraphe précédent.

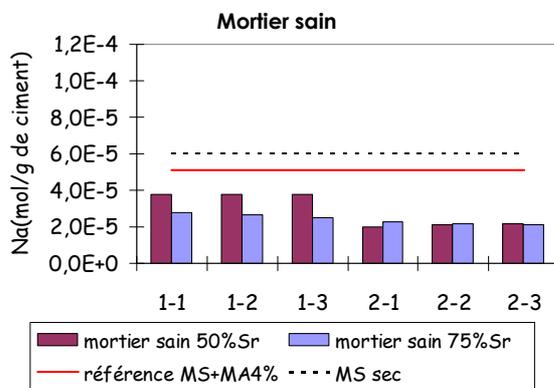
A partir des résultats des analyses du sodium, on peut dire que :

- Le sodium est rentré plus en profondeur dans les matériaux pré-conditionnés à 50% Sr qu'à 75% Sr. Ceci est valable autant pour les éprouvettes de mortier sain que les éprouvettes de mortier carbonaté ;
- La quantité de sodium est plus élevée dans la première épaisseur, qui a été directement en contact avec la matière active à 4%, que dans la deuxième épaisseur, quel que soit le conditionnement initial du mortier ;

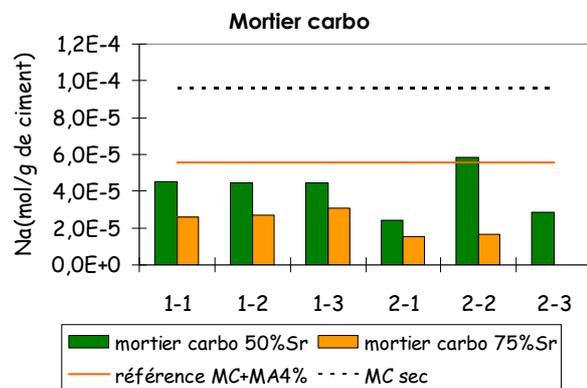
Dans tous les cas, la quantité de sodium n'atteint pas la valeur calculée attendue.

En ce qui concerne le lithium, la quantité mesurée est très faible qu'on ne peut pas être sûr de la précision des mesures.

Pour ce qui est du calcium, la quantité retrouvée avant et après traitement avec la matière active 4% est quasiment constante.

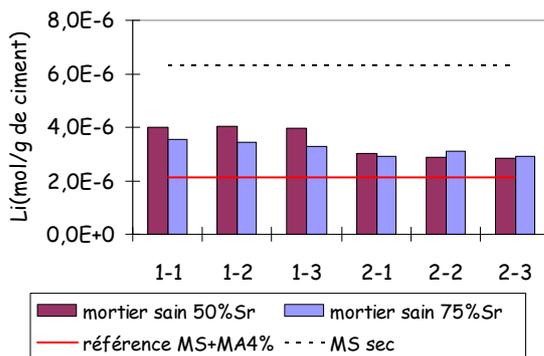


(a)

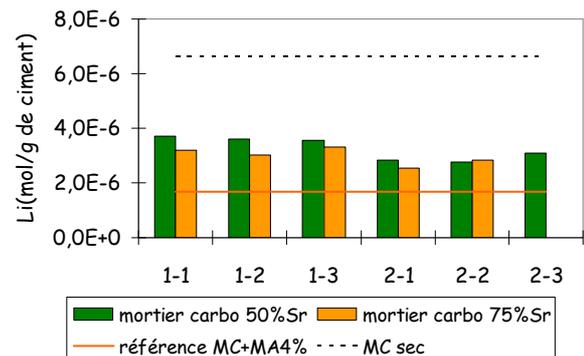


(a')

Na (mol/g de ciment)



(b)



(b')

Li (mol/g de ciment)

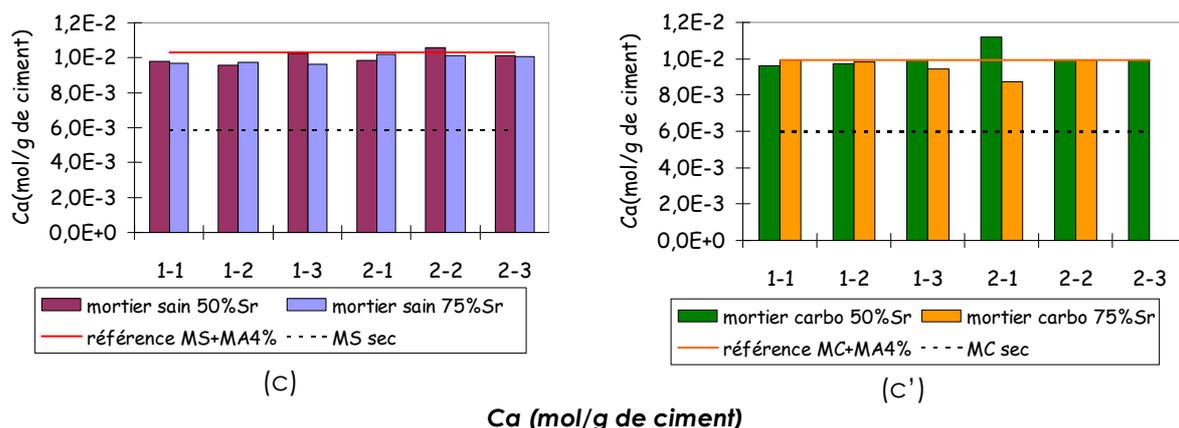


Figure 70. Valeurs théoriques de référence et résultats de l'analyse en mol/g de ciment : Na (a), Li (b), Ca (c) après attaque de poudre de mortier sain (MS) ou mortier carbonaté (MC) partiellement sec puis soumis à l'absorption de la matière active (MA) dosée à 4%

III.4.2.c. Analyses du phosphore total

Les résultats de l'analyse du phosphore total à l'ICP sont donnés dans le Tableau 30.

La valeur mesurée inclut la quantité de phosphore provenant de la matière active et du ciment.

Tableau 30 : Résultat des analyses du phosphore total par ICP, en mol/g de ciment, sur les éprouvettes partiellement sèches soumises à l'absorption de la matière active à 4%

Eprouvettes	Sr initial	Prof.	P(mol/g de ciment)
Mortier sain avec matière active	50%Sr	1-1	13,9.10 ⁻⁵
		1-2	13,5.10 ⁻⁵
		2-1	9,16.10 ⁻⁵
		2-2	8,90.10 ⁻⁵
	75%Sr	1-1	11,9.10 ⁻⁵
		1-2	13,3.10 ⁻⁵
		2-1	9,16.10 ⁻⁵
		2-2	9,16.10 ⁻⁵
Mortier carbonaté avec matière active	50%Sr	1-1	6,19.10 ⁻⁵
		1-2	8,26.10 ⁻⁵
		2-1	5,03.10 ⁻⁵
		2-2	5,03.10 ⁻⁵
	75%Sr	1-1	6,45.10 ⁻⁵
		1-2	6,45.10 ⁻⁵
		2-1	13,9.10 ⁻⁵
		2-2	13,5.10 ⁻⁵

Pour commenter ces résultats, nous allons les comparer avec les résultats obtenus par chromatographie ionique.

III.4.2.d. Comparaison entre les résultats des analyses par chromatographie ionique (CI) et par ICP

Les valeurs comparées sont les quantités de phosphore provenant uniquement de la matière active à 4% (donc en enlevant la part qui provient du mortier non traité).

Les valeurs théoriques correspondent à la quantité de matière active à 4% introduite dans la porosité du mortier, qui est de $3,14 \cdot 10^{-5}$ mol/g de ciment dans le mortier sain et $2,49 \cdot 10^{-5}$ mol/g de ciment dans le mortier carbonaté.

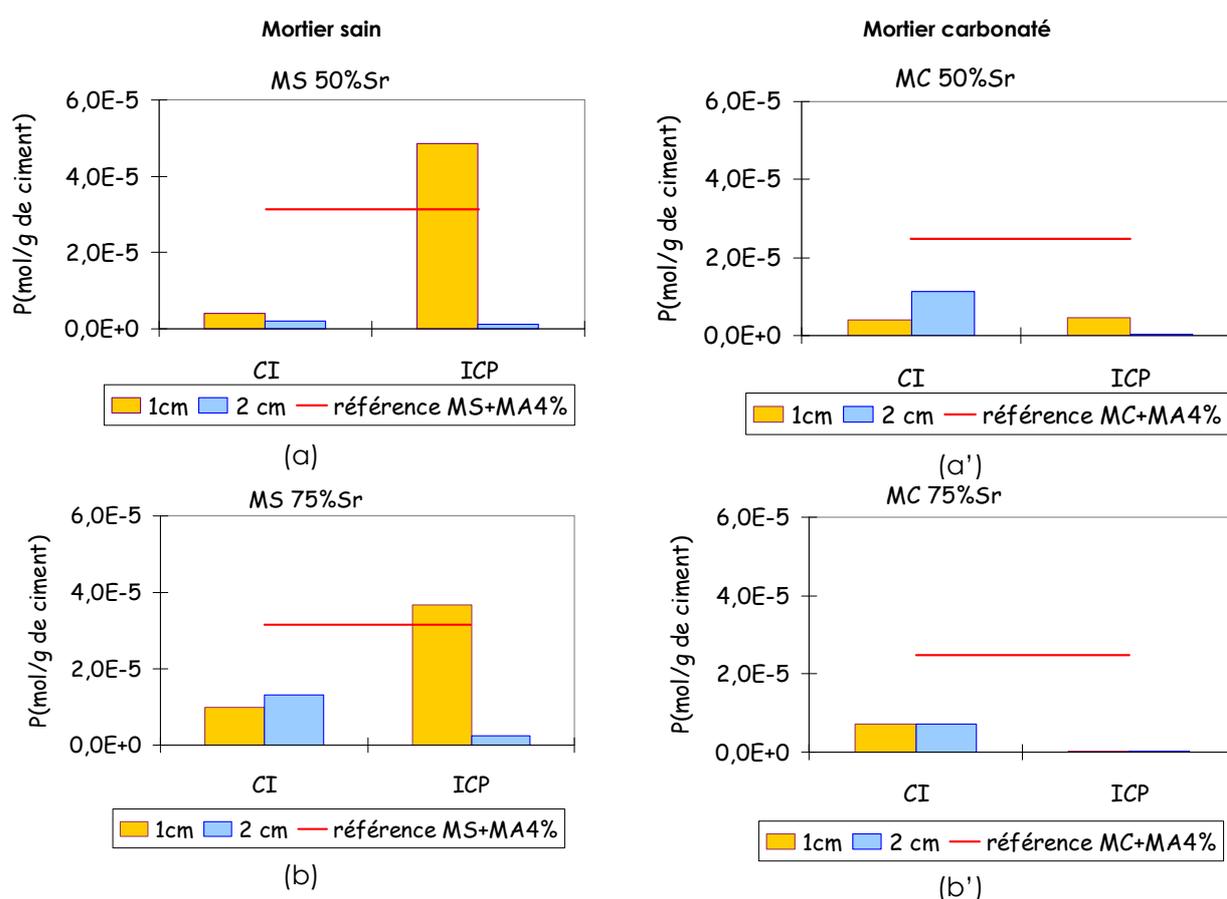


Figure 71. Comparaison entre les quantités de phosphore obtenues par chromatographie ionique (CI) et par analyse à l'ICP obtenues sur les solutions issues des éprouvettes partiellement saturées (MS : mortier sain ; MC : mortier carbonaté ; MA : matière active)

Les Figure 71 (a) à (b') montrent que :

- Pour les éprouvettes de mortier sain : les mesures ICP ont permis de trouver une quantité de phosphore supérieure à la valeur attendue dans la première épaisseur (de 0 à 1 cm du bord en contact avec la matière active 4%), que le matériau soit pré-conditionné à 50%Sr ou à 75%Sr. Ce qui n'est pas le cas des mesures par chromatographie ionique. Dans la deuxième épaisseur (de 1 à 2 cm de profondeur) et quelle que soit la méthode utilisée la quantité de phosphore est inférieure à celle attendue (concentration en phosphore de la quantité de matière active à 4% rentrée dans la porosité du matériau cimentaire totalement sec);

- Pour les éprouvettes de mortier carbonaté : quelle que soit la méthode utilisée et le type de pré-conditionnement des éprouvettes de mortier, la quantité mesurée est toujours inférieure à la valeur attendue, que ce soit dans la première ou la deuxième épaisseur.

Ce paragraphe sur le dosage dans la matrice cimentaire clôt la partie consacrée à l'étude de la stabilité de l'inhibiteur de corrosion.

III.4.3 Bilan de l'étude de la stabilité de la matière active

- L'étude de la stabilité de la matière active à 4% en fonction du pH a permis de voir que lorsque le pH est inférieur à 3 ou supérieur à 12, les diesters D₁ et D₂ subissent une hydrolyse qui fait diminuer leur concentration au profit de celle des isomères α et β -glycérophosphate. Le calcul de ces taux de conversion nous a permis de déterminer la concentration des éléments D₁ et D₂. Malgré l'apparition des réactions internes entre les composés glycérophosphoriques, la quantité en phosphore de la matière active est globalement stable quelle que soit la valeur du pH.
- L'étude de l'interaction entre la matière active de l'inhibiteur et la pâte de ciment a montré qu'en présence de pâte de ciment saine, la matière active réagit avec la portlandite pour former un gel amorphe à base de phosphate de calcium, ayant un rapport Ca/P \approx 1.94. Ce précipité ne se forme pas en présence de pâte de ciment carbonatée. Rappelons que dans le cadre de cet essai, le rapport eau sur solide est relativement élevé (de l'ordre de 2).
- L'étude de l'interaction entre la matière active et la chaux a montré que des réactions apparaissent entre les différents composés de la matière active lorsque la quantité de chaux augmente. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus par augmentation du pH.
- Les essais de dosage de la matière active dans la matrice cimentaire ont permis de voir que sur les éprouvettes totalement sèches puis saturées avec la matière active à 4%, la matière active à 4% est bien rentrée dans la porosité du mortier. D'autre part, certains pics de la matière active à 4% se superposent à des pics de la phase cimentaire ce qui complique le traitement des résultats.
- Les résultats obtenus par ICP sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus par chromatographie ionique. Sur les éprouvettes partiellement saturées soumises à l'absorption de la matière active à 4%, seules les mesures par ICP ont montré une pénétration de la matière active à 4% dans la première couche directement en contact avec la solution. Dans la deuxième couche, aucune des deux méthodes n'a pu clairement déceler la présence de la matière active.

Dans la partie suivante, nous allons étudier l'influence de l'inhibiteur de corrosion sur les propriétés de transfert de la matrice cimentaire.

IV Etude de l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés de transfert de la matrice cimentaire

IV.1 Porosité accessible à l'eau

L'objectif est de comparer les valeurs de la porosité accessible à l'eau pour des éprouvettes saturées ou non avec la matière active diluée.

Les résultats sont présentés sur la Figure 72.

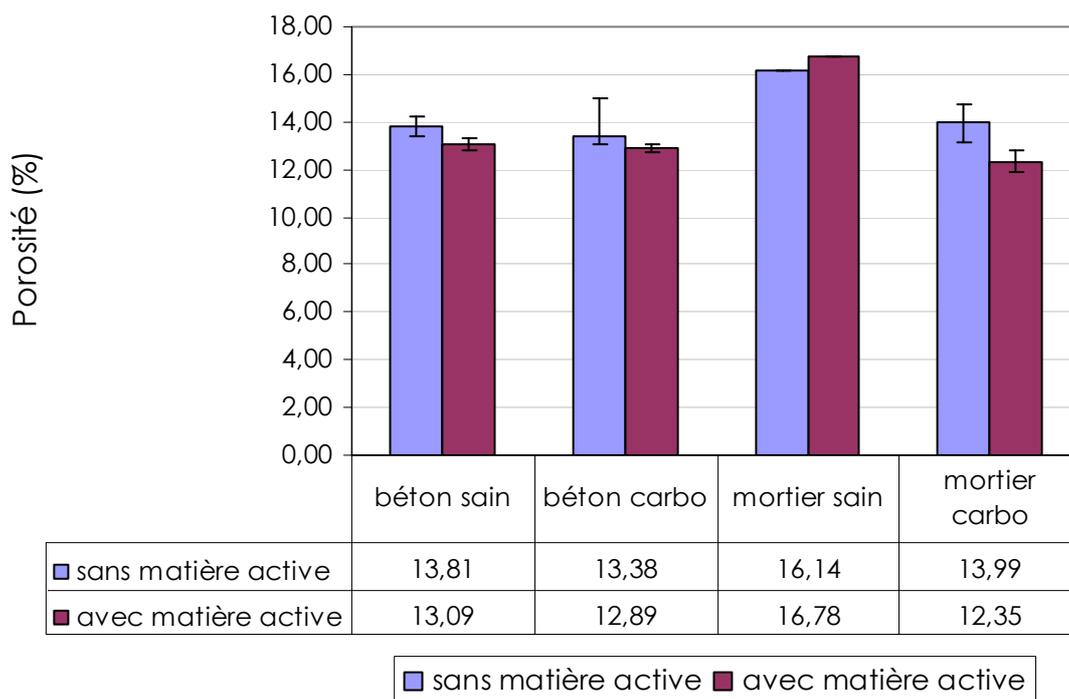


Figure 72 : Porosité à l'eau sur éprouvettes de béton et de mortier

Ces valeurs nous montrent que le fait de saturer préalablement les éprouvettes de béton ou de mortier avec la matière active dosée à 4% n'influe pas énormément sur les valeurs de la porosité totale accessible à l'eau, que ce soit sur matériau sain ou carbonaté.

On peut donc dire que malgré la survenue d'une réaction de la matière active avec le matériau sain (cf. §C.III.2), le bilan volumique des réactions est négligeable.

IV.2 Coefficient d'absorption capillaire

L'objectif de l'essai est de comparer la vitesse et la hauteur de remontée capillaire de l'inhibiteur de corrosion, à travers une éprouvette de mortier ou de béton non saturée, avec celles de l'eau.

IV.2.1 Résultats

Les essais d'absorption capillaire ont été effectués sur des éprouvettes de mortier et de béton (saines ou carbonatées) mises en contact soit avec l'eau, soit avec l'inhibiteur de corrosion. Les résultats des essais réalisés sur des éprouvettes de béton (Figure 73 ; Tableau X en Annexes IV) montrent que, entre 0 et 8h d'immersion, la remontée capillaire du inhibiteur de corrosion évolue pratiquement à la même vitesse que celle de l'eau. A partir de 8h d'immersion, on remarque une légère différence, en faveur de l'eau, à la fois pour le coefficient de d'absorption capillaire et pour la hauteur de remontée capillaire. Pour les éprouvettes carbonatées, l'écart entre les valeurs obtenues sur les deux liquides se distingue à partir de 4 heures d'immersion.

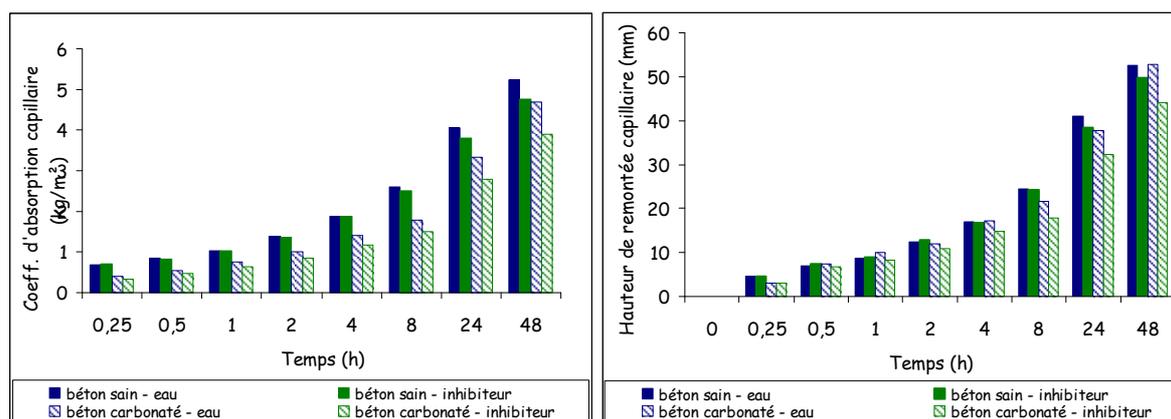


Figure 73 : Résultats des essais d'absorption capillaire sur éprouvettes de béton saines et carbonatées

La tendance est comparable à celle des mortiers (Figure 74 ; Tableau XIV en Annexes IV). Cependant, pour les mortiers, les valeurs du coefficient d'absorption capillaire et de la hauteur de remontée capillaires, de l'eau et de l'inhibiteur de corrosion, sont nettement plus faibles pour les éprouvettes carbonatées par rapport aux éprouvettes saines. Ceci peut être attribué à la forte diminution de la porosité (de l'ordre de 16% pour le mortier sain et 14% pour le mortier carbonaté) consécutive à la formation de calcite à l'intérieur des éprouvettes de mortier carbonatées dont la teneur en ciment est plus élevée que pour les bétons.

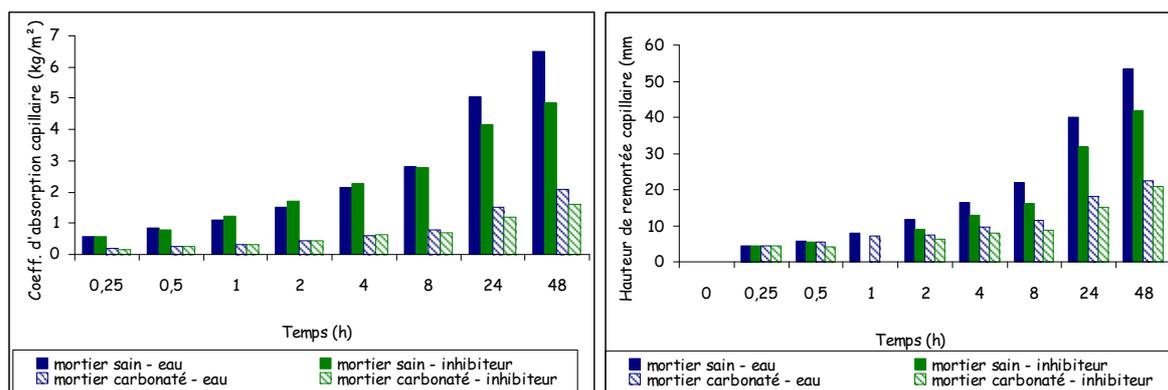


Figure 74 : Résultats des essais d'absorption capillaire sur éprouvettes de mortier saines et carbonatées

IV.2.2 Conclusions

Les résultats des essais d'absorption capillaire au bout de 48 heures sont récapitulés sur la Figure 75(a) et (b) pour les éprouvettes de béton et de mortier respectivement.

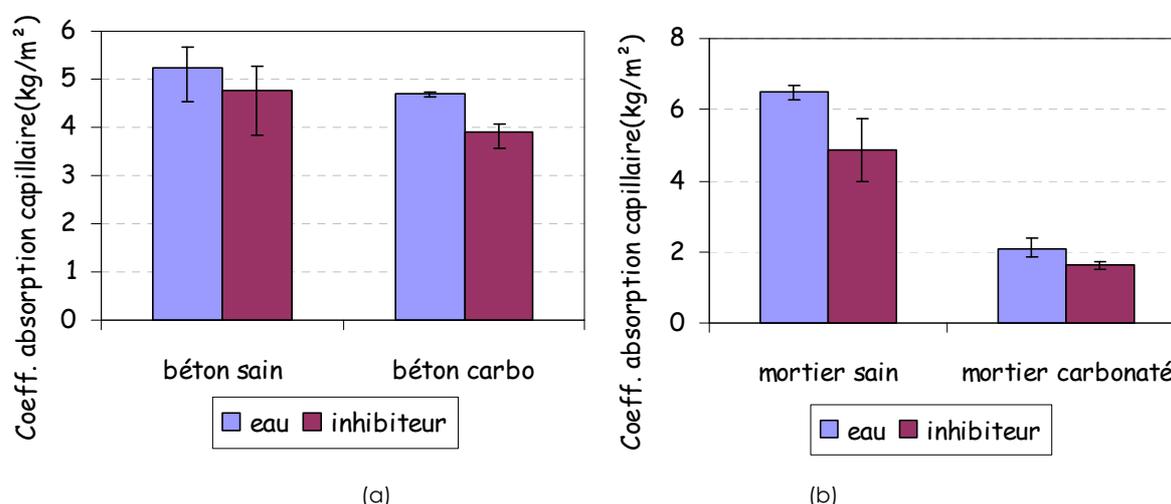


Figure 75. Comparaison du coefficient d'absorption capillaire de l'eau et du inhibiteur de corrosion à 48h pour les éprouvettes de béton(a) et de mortier(b)

Ces résultats montrent que lorsque le matériau est totalement sec, l'inhibiteur de corrosion tend à pénétrer dans matériau cimentaire par capillarité, avec une vitesse plus faible que celle de l'eau. On remarque aussi que le inhibiteur de corrosion continue à évoluer dans le matériau au bout de 48 heures jusqu'à une hauteur de 4,20 cm dans le béton et de 2,08 dans le mortier et qu'il ne bloque pas la porosité du béton, autant pour les éprouvettes saines que carbonatées.

Etant donné que la viscosité de l'eau et du inhibiteur de corrosion sont respectivement de 1 et 1,1 mPa.s et que la valeur de la tension superficielle de l'eau est supérieure à celle du inhibiteur de corrosion (cf. §C.II.1.1), on peut supposer que la remontée du inhibiteur de corrosion se fait plus lentement que l'eau uniquement car sa tension superficielle est inférieure à celle de l'eau. Les éventuelles réactions chimiques n'auraient pas d'effet sur la porosité capillaire.

IV.3 Détermination du coefficient de migration des chlorures

L'objectif de l'étude est de déterminer si l'inhibiteur de corrosion présente un effet sur la diffusion en milieu saturé d'espèces chimiques ; les ions chlorures ont été choisis comme espèces diffusantes.

IV.3.1 Résultats

Nous avons réalisé ces essais de migration sur des éprouvettes de béton et de mortier, saines ou carbonatées, ayant subi ou non une saturation préalable avec la matière active dosée à 4%.

Les résultats des essais de migration des chlorures, effectués selon le LMDC-test (cf. §B.V.3), sont présentés dans le Tableau 31 et sur la Figure 76. La valeur mentionnée pour chaque type de matériau est la moyenne obtenue pour 3 éprouvettes.

Tableau 31 : Résultats des essais de migration des chlorures sur éprouvettes de béton et de mortier

	D_{eff} (m ² /s)			
	Béton sain	Béton carbo	Mortier sain	Mortier carbo
Sans matière active à 4%	3,43.10 ⁻¹²	2,48.10 ⁻¹²	3,51.10 ⁻¹²	0,97.10 ⁻¹²
Avec matière active à 4%	6,21.10 ⁻¹²	2,64.10 ⁻¹²	5,80.10 ⁻¹²	0,95.10 ⁻¹²

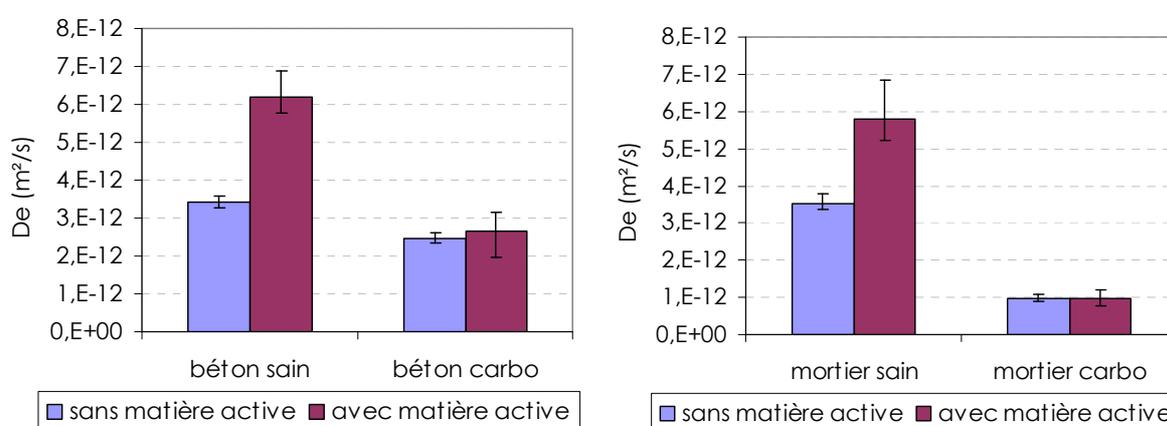


Figure 76. Valeur du coefficient de diffusion des éprouvettes de béton et de mortier sain ou carbonaté, non traitées et traitées avec la matière active

Dans tous les cas, le coefficient de diffusion est plus faible lorsque le matériau est carbonaté. Nous pouvons aussi constater que l'imprégnation avec la matière active tend à augmenter le coefficient de diffusion des matériaux sains, qu'il s'agisse de béton ou de mortier.

Dans le cas des matériaux carbonatés, il n'y a pas de différence notable entre le coefficient de diffusion des éprouvettes ayant subi ou non une imbibition préalable avec la matière active.

Afin d'expliquer les variations rencontrées au niveau des essais de migration des chlorures, nous avons tout d'abord vérifié si l'augmentation du coefficient de diffusion en présence de matière active ne serait pas due à un effet de bord provoqué par une lixiviation de l'éprouvette lors de la saturation préalable à l'essai. Pour cela, nous avons scié les éprouvettes utilisées pour les essais de migration, en 3 parties pour les éprouvettes de béton et en 2 parties pour celles en mortier, avant de déterminer la porosité accessible à l'eau. Les résultats mentionnés sur la Figure 77 sont les moyennes des résultats obtenus pour 2 éprouvettes.

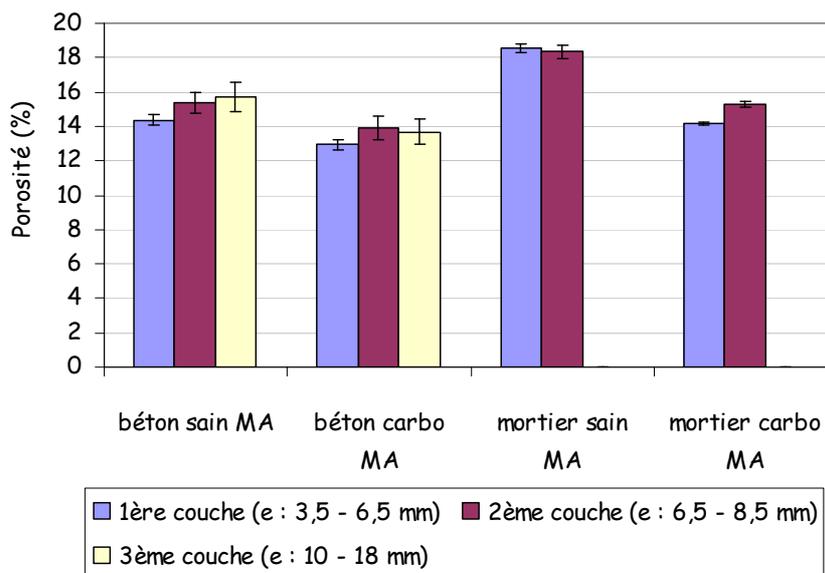


Figure 77 : Porosité à l'eau après essais de migration des chlorures (MA : matière active)

On constate qu'il n'y a pas beaucoup d'écart entre les valeurs de la porosité au bord et au cœur de l'échantillon, quel que soit le matériau étudié. Donc l'effet de bord n'explique pas les variations du coefficient de diffusion.

IV.3.2 Conclusions

Nous avons constaté que l'imprégnation avec la matière active à 4% tend à augmenter légèrement la valeur du coefficient de diffusion dans les matériaux sains, qu'il s'agisse de béton ou de mortier. Dans le cas des éprouvettes carbonatées, il n'a pas de différence significative entre le coefficient de diffusion des éprouvettes ayant ou n'ayant pas préalablement subi une imprégnation avec la matière active à 4%.

Etant donné que le phénomène de diffusion implique la microporosité et que la présence de la matière active provoque la formation d'un précipité en présence de pâte de ciment saine (cf. §C.III.2), on peut dire que pour les matériaux sains la formation du précipité entraîne une augmentation du coefficient de diffusion à cause d'une modification du mode poral en faveur de la microporosité tel que c'est le cas pour la carbonatation (Ranaivomanana, 2010).

Dans le matériau carbonaté, on ne constate pas de différence significative car il n'y a pas de précipité formé.

IV.4 Essai de perméabilité à l'oxygène

L'objectif de cet essai est de déterminer l'influence de la saturation avec la matière active sur le transfert gazeux dans un matériau cimentaire non saturé.

IV.4.1 Résultats

Les résultats des essais de perméabilité ont été réalisés avec un perméamètre à oxygène de type CEMBUREAU selon le protocole défini dans le paragraphe B.V.4. Nous rappelons que pour prendre en compte l'effet du degré de saturation de l'éprouvette sur la perméabilité, nous avons effectué les mesures à l'issue d'une conservation à l'étuve à 50°C, puis 80°C et finalement à 105°C.

Les résultats des mesures sur éprouvettes de béton sont reportés dans le Tableau 32 et sur la Figure 78.

Tableau 32 : Valeurs de la perméabilité sur éprouvettes de béton saines et carbonatées

Béton	K _{obs} (m ²) en fonction de la température de préconditionnement		
	50°C	80°C	105°C
Sain	5,39.10 ⁻¹⁷	8,80.10 ⁻¹⁷	11,5.10 ⁻¹⁷
Sain_matière active à 4%	0,68.10 ⁻¹⁷	10,9.10 ⁻¹⁷	14,3.10 ⁻¹⁷
Carbo	7,89.10 ⁻¹⁷	12,5.10 ⁻¹⁷	17,6.10 ⁻¹⁷
Carbo_matière active à 4%	-	6,58.10 ⁻¹⁷	12,8.10 ⁻¹⁷

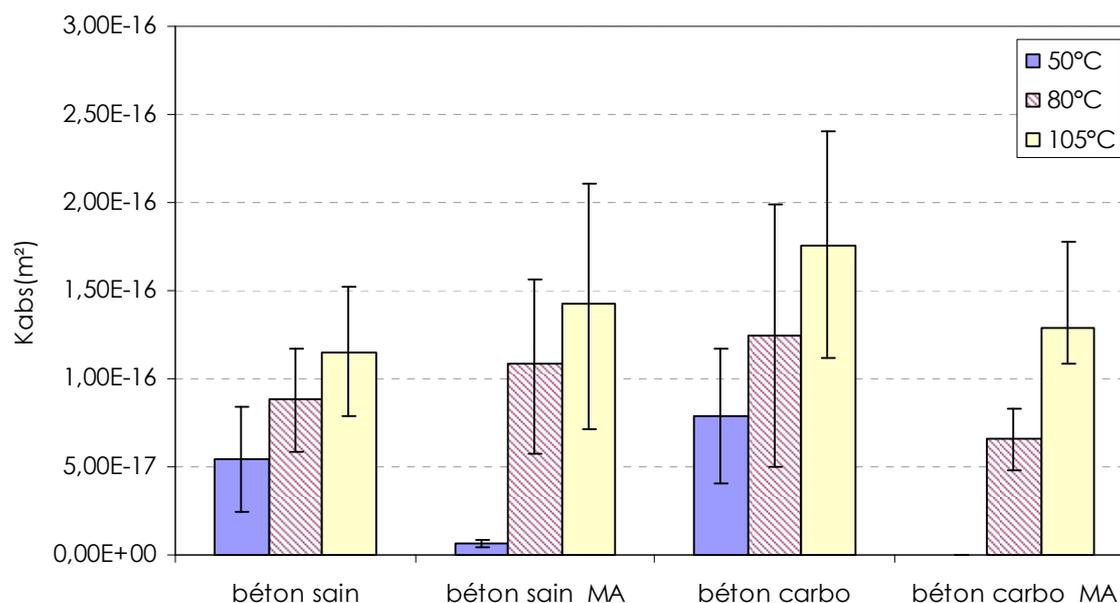


Figure 78 : Essai de perméabilité au gaz sur éprouvettes de béton saines et carbonatées (MA : matière active)

A première vue, la perméabilité augmente avec la température de préconditionnement des éprouvettes. En effet, plus le matériau est sec, plus le gaz a des facilités à le traverser [Abbas, 1999].

Compte tenu de la dispersion assez importante, due à la présence de granulats qui perturbent le transfert des molécules gazeuses, on constate qu'il n'y a pas de grandes différences entre les valeurs de la perméabilité des éprouvettes de béton saines ou carbonatées, avec ou sans ajout de matière active à 4%.

Le constat est le même sur les éprouvettes de mortier avec juste une légère baisse de la valeur de la perméabilité lorsque les éprouvettes sont saturées avec la matière active à 4% (Tableau 33 ; Figure 79).

Tableau 33 : Valeurs de la perméabilité sur éprouvettes de mortier saines et carbonatées

Mortier	K_{obs} (m^2) en fonction de la température de préconditionnement		
	50°C	80°C	105°C
Sain	$3,54.10^{-17}$	$4,15.10^{-17}$	$6,22.10^{-17}$
Sain_matière active à 4%	$0,92.10^{-17}$	$2,02.10^{-17}$	$2,78.10^{-17}$
Carbo	$0,70.10^{-17}$	$0,66.10^{-17}$	$2,97.10^{-17}$
Carbo_matière active à 4%	$0,51.10^{-17}$	$0,51.10^{-17}$	$0,79.10^{-17}$

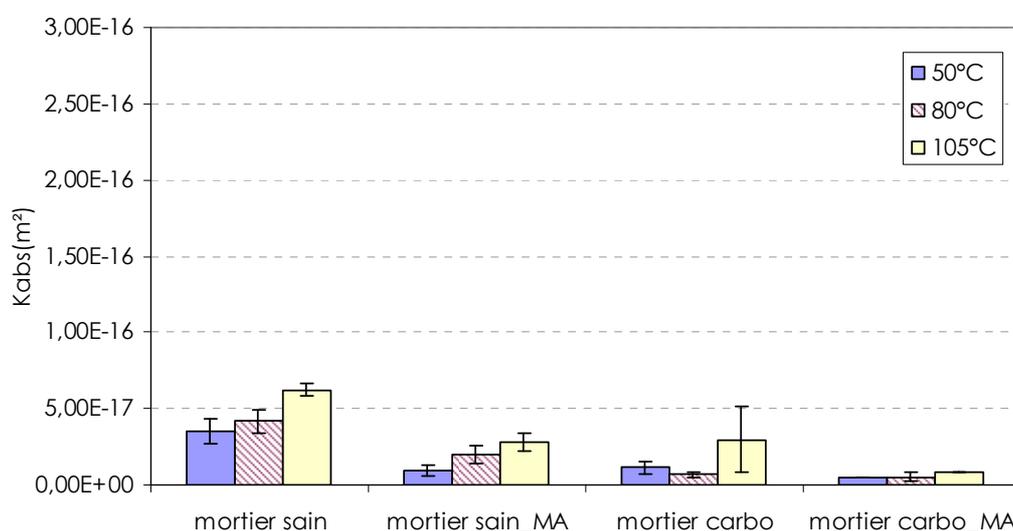


Figure 79 : Perméabilité au gaz sur éprouvettes de mortier saines et carbonatées (MA : matière active)

IV.4.2 Conclusions

Pour résumer, les résultats des mesures de perméabilité au gaz à 105°C sont repris sur la Figure 80.

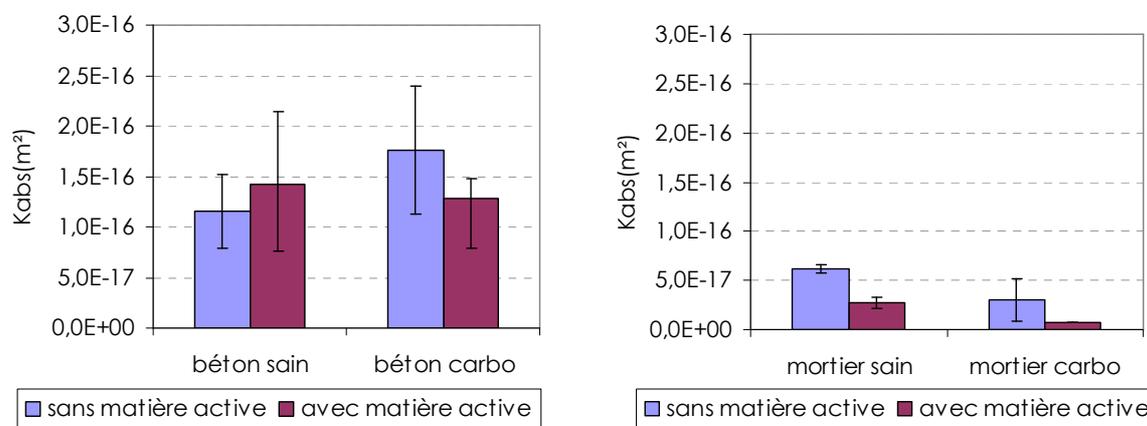


Figure 80. Perméabilité sur béton et mortier avec et sans imprégnation avec la matière active

On constate que pour les éprouvettes de béton : il n'y a pas de changement significatif après saturation avec la matière active dosé à 4%. Pour les éprouvettes de mortier, on observe une légère diminution de la perméabilité lorsque le matériau est saturé avec de la matière active à 4%. Ce qui est compatible avec la formation du précipité de phosphate de calcium en présence de pâte de ciment saine (cf. §C.III.2).

IV.5 Synthèse des essais de transfert

Pour résumer les essais de transfert, on peut dire que :

- Lorsque le matériau est sec, l'inhibiteur de corrosion pénètre bien dans le matériau cimentaire par capillarité, mais avec une vitesse plus faible que celle de l'eau. Ceci est justifié par la viscosité du inhibiteur de corrosion qui est plus élevée que celle de l'eau et sa tension superficielle qui, au contraire, est plus faible que celle de l'eau ;
- Lorsque le matériau est saturé, la matière active a surtout un effet sur les matériaux sains en augmentant la valeur du coefficient de diffusion effectif. Ce qui n'est pas le cas lorsque le matériau est carbonaté ;
- Quel que soit le niveau de saturation du matériau, l'imprégnation avec la matière active présente un effet moindre sur les résultats de la perméabilité au gaz.

Pour expliquer cela, il faut tout d'abord rappeler que, les phénomènes de transfert ne font pas tous intervenir la même gamme de pores : le réseau des petits pores ou microporosité ($\Phi < 2\text{nm}$) influence le coefficient de diffusion alors que les pores de grande dimension ou pores capillaires ($2\text{nm} < \Phi < 50\text{nm}$) influencent plutôt la perméabilité, la mesure de la porosité accessible à l'eau ainsi que l'absorption capillaire [Ranaivomanana, 2010].

On suppose alors que la matière active diluée a les effets suivants :

- Lorsque le matériau est sec : aucun effet sur la porosité ;
- Sur matériaux sains : la modification constatée du coefficient de diffusion suggère que la formation du précipité de phosphate de calcium, lorsque la matière active est en contact avec la pâte de ciment saine, n'influence que la microporosité de la matrice. Il est probable que le mode d'action de la matière active sur la matrice saine ne consiste qu'à un léger déplacement des modes associées à la micro et à la nanoporosité, sans pour autant affecter les pores capillaires ;
- Sur matériau carbonaté : l'effet de la saturation avec la matière active est moindre sur les résultats des essais de transfert en général. Ceci suggère que l'ajout du composé n'aurait pas d'incidence notable sur la structure du matériau carbonaté constitué essentiellement de carbonate de calcium. Cela suppose aussi que la décalcification des C-S-H associée à la carbonatation empêche une seconde décalcification de ces derniers au profit d'un produit secondaire (tel que phosphate de calcium).

V Etude de l'efficacité inhibitrice sur l'armature du béton

V.1 Essais en solution

Les mesures des coefficients de Tafel ont été faites sur des solutions à base de matière active (dosée à 4%) ou de l'inhibiteur de corrosion.

V.1.1 Sur la matière active à 4%

Comme nous l'avons précisé, deux solutions de pH différents ont été utilisées afin de représenter le pH d'un matériau sain et celui d'un matériau carbonaté, c'est-à-dire sans et avec risque de corrosion.

V.1.1.a. Essai en présence d'eau du robinet

Les résultats de cet essai sont montrés sur les courbes de polarisation $\log_{10}(I) = f(E)$ (Figure 81) et le Tableau 34.

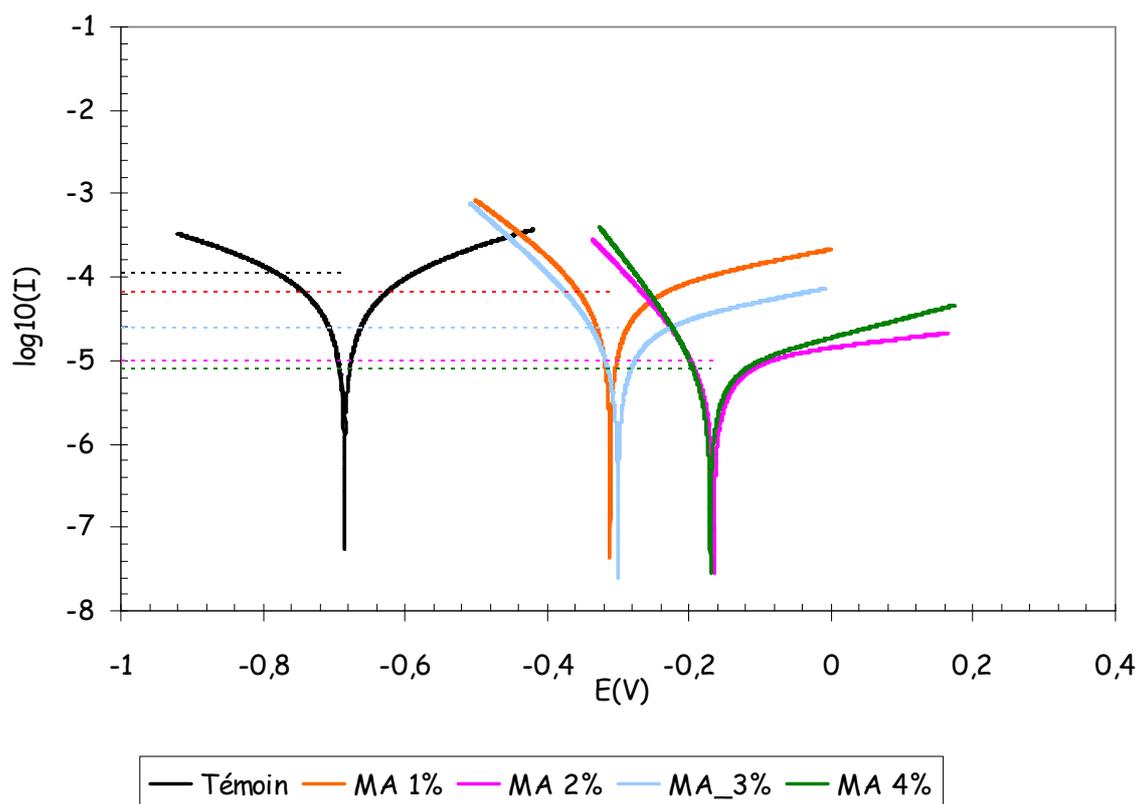


Figure 81. Comparaison de la courbe de polarisation de barrette plongée dans l'eau de robinet sans et avec de la matière active (MA) à différentes concentrations : 1, 2, 3 et 4%

Tableau 34 : Comparaison des valeurs des différents paramètres de corrosion obtenues pour plusieurs concentrations en matière active (solution de base : eau du robinet)

matière active (%)	β_a	β_c	i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
0	0,48	0,46	9,00	-685
1	0,60	0,17	5,26	-311
2	1,00	0,12	0,80	-165
3	0,60	0,14	1,91	-300
4	0,45	0,09	0,63	-170

De premier abord, on voit clairement à partir de ces résultats que l'ajout de l'inhibiteur fait remonter le potentiel de corrosion de l'acier vers des valeurs plus positives. En se basant sur la bibliographie (cf. § Chapitre A.IV), ceci indiquerait qu'il s'agit d'un inhibiteur de type anodique.

Les Figure 82 (a) à (c) représentent l'évolution des différents paramètres : courant de corrosion, potentiel de corrosion et coefficients de Tafel en fonction du dosage en matière active.

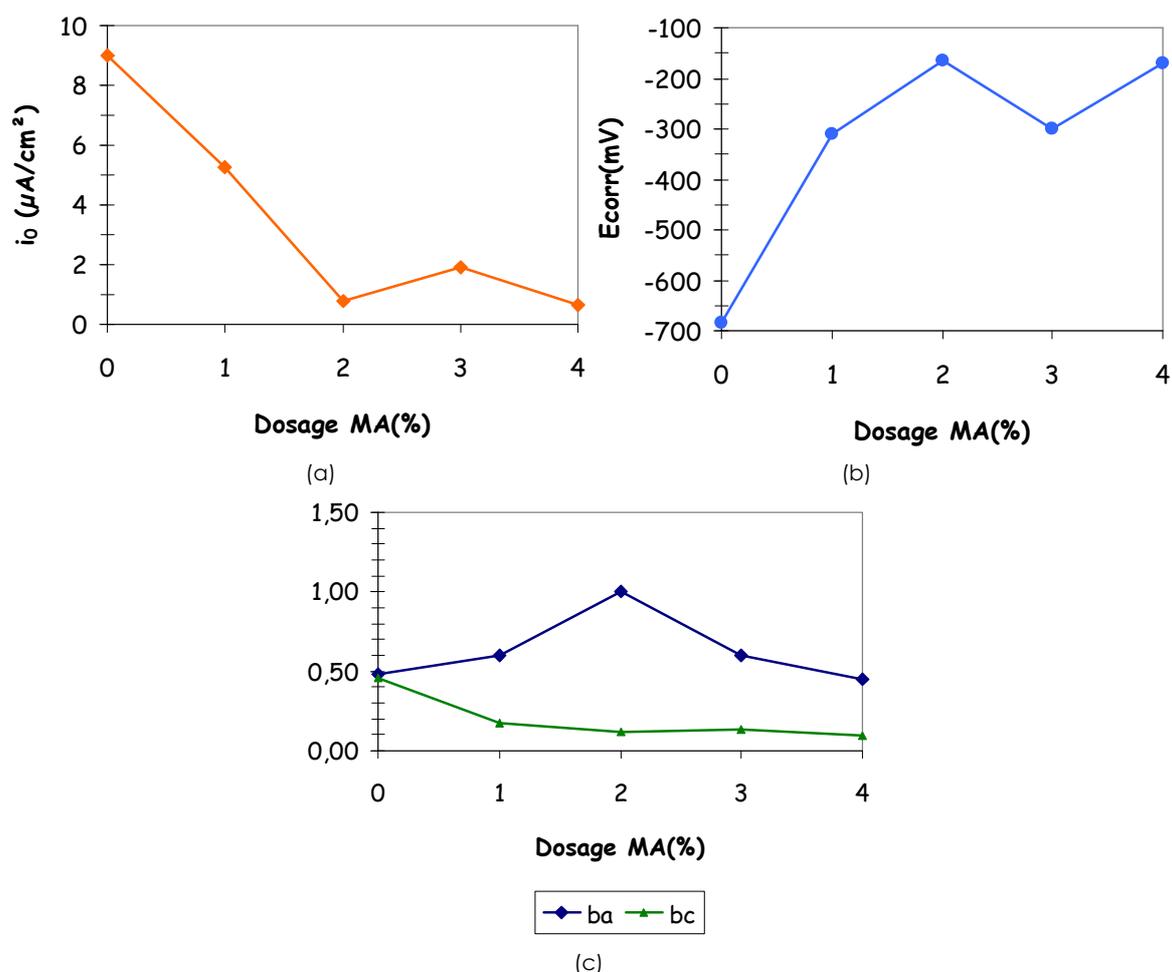


Figure 82. Evolution du courant de corrosion i_0 (a), du potentiel de corrosion E_{cor} et des coefficients de Tafel β_a et β_c en fonction de la concentration en matière active (MA) dans l'eau du robinet

Lorsque le dosage en matière active dans la solution augmente, on observe :

- Une diminution assez nette du coefficient de Tafel cathodique ;
- Une diminution de la densité du courant de corrosion qui passe de $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution témoin à $5,26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution contenant 1% de matière active, soit une réduction d'environ la moitié. Le courant de corrosion atteint $0,63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution à 4%, soit une réduction de l'ordre de 14 fois ;
- Une remontée du potentiel de corrosion qui passe de -685 mV dans l'eau du robinet à -170 mV pour la solution contenant 4% de matière active.

Toutefois, on constate que lorsque le dosage en matière active dans la solution est située entre 1 et 3 %, l'évolution des paramètres est assez aléatoire mais se stabilise à 4%. Ce qui pourrait traduire que pour les solutions dosées à moins de 4%, l'inhibition de la corrosion n'est pas tout à fait complète.

La modification simultanée des coefficients de Tafel cathodique et anodique peut correspondre à une action mixte de l'inhibiteur.

V.1.1.b. Essais en présence de solution basique

Pour se positionner dans la gamme de pH correspondant aux matériaux cimentaires, des essais ont été conduits à partir de solution à base de NaOH-KOH.

Les résultats de ces essais sont présentés dans le Tableau 35 et sur la Figure 83.

Tableau 35 : Comparaison des valeurs des différents paramètres de corrosion obtenues pour plusieurs concentrations en matière active (solution de base NaOH – KOH)

Matière active (%)	β_a	β_c	i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
0	0,40	0,07	0,32	-175
1	0,45	0,08	0,40	-182
2	0,40	0,07	0,29	-190
4	0,40	0,07	0,40	-196

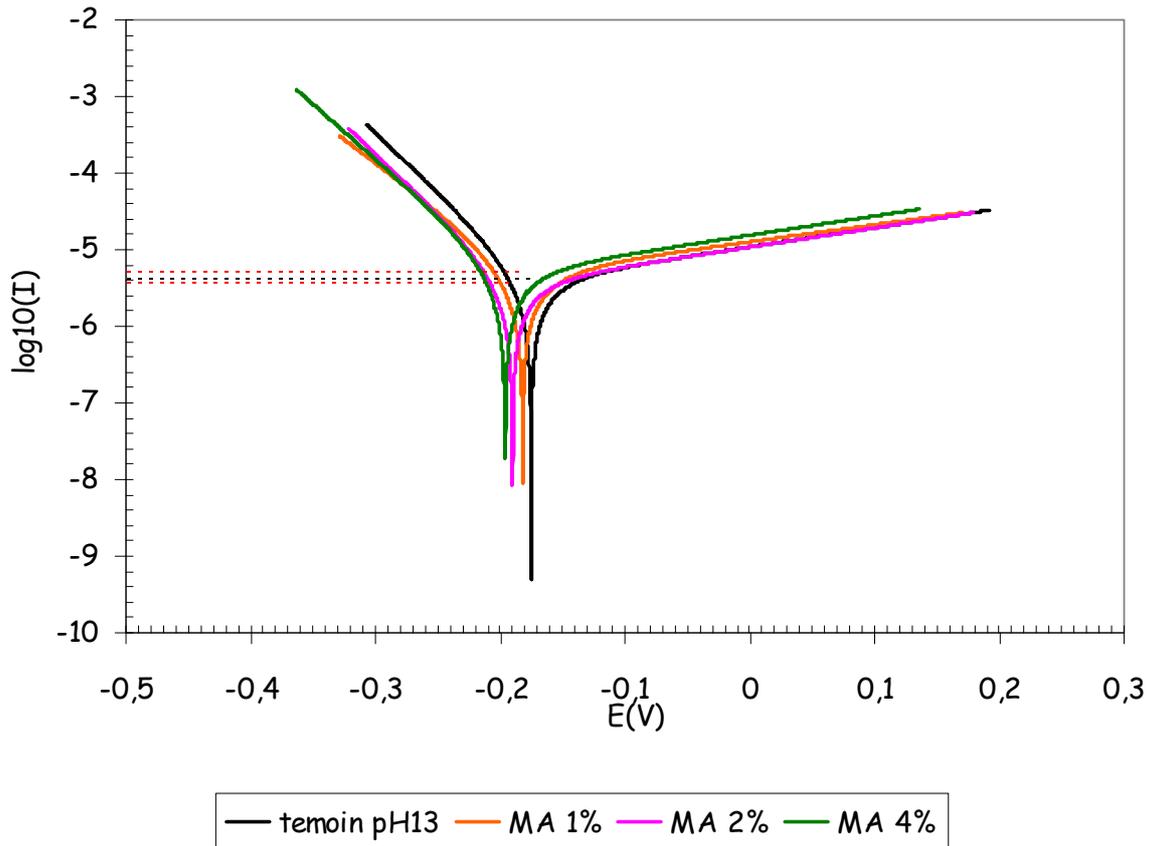


Figure 83. Comparaison des courbes de polarisation de barrettes plongées dans une solution de NaOH – KOH contenant de la matière active à différentes concentrations : 0, 1, 2, 3 et 4%

Ces résultats montrent que lorsque l'armature est plongée dans une solution à pH alcalin, elle se trouve dans un état de passivation qui reste inchangé avec l'ajout de différentes concentrations de matière active.

Pareillement, la valeur des différents coefficients reste constante quelle que soit la concentration en matière active (Figure 84):

- La densité du courant de corrosion est inférieure à $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans tous les cas ;
- Le potentiel est toujours au dessus de -200 mV ;
- Les coefficients de Tafel anodique et cathodique prennent une valeur moyenne de 0,41 et de 0,70 respectivement.

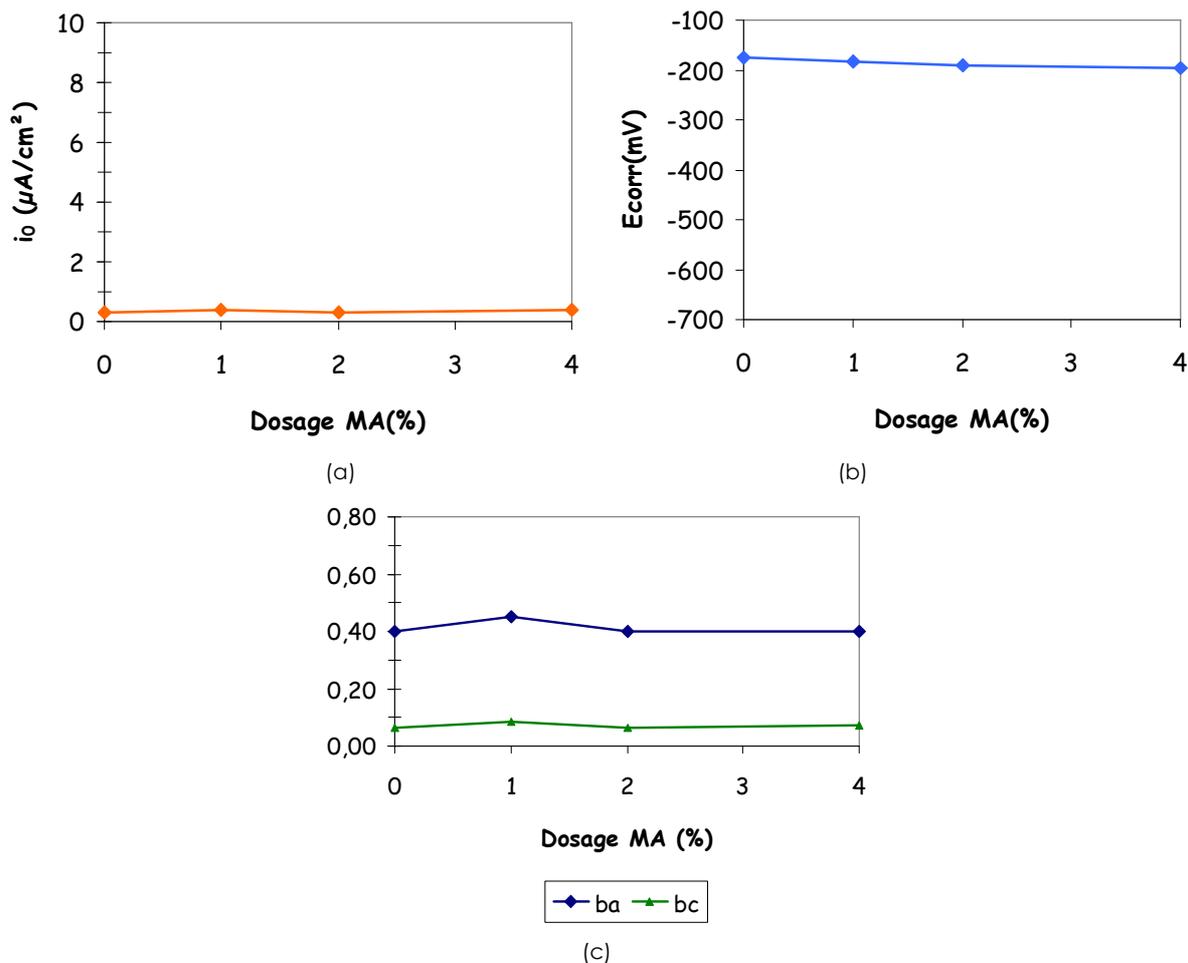


Figure 84. Evolution du courant de corrosion i_0 (a), du potentiel de corrosion E_{cor} et des coefficients de Tafel β_a et β_c en fonction de la concentration en matière active dans une solution à pH basique

V.1.2 Sur l'inhibiteur de corrosion

Etant donné que l'inhibiteur de corrosion est un mélange de matière active, d'eau du robinet et de biocides, nous avons juste procédé à la comparaison entre de l'eau de robinet et de l'inhibiteur de corrosion dilué 0, 2 et 4 fois de façon à avoir un dosage en matière active de 4, 2 et 1%.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 36 et sur la Figure 85.

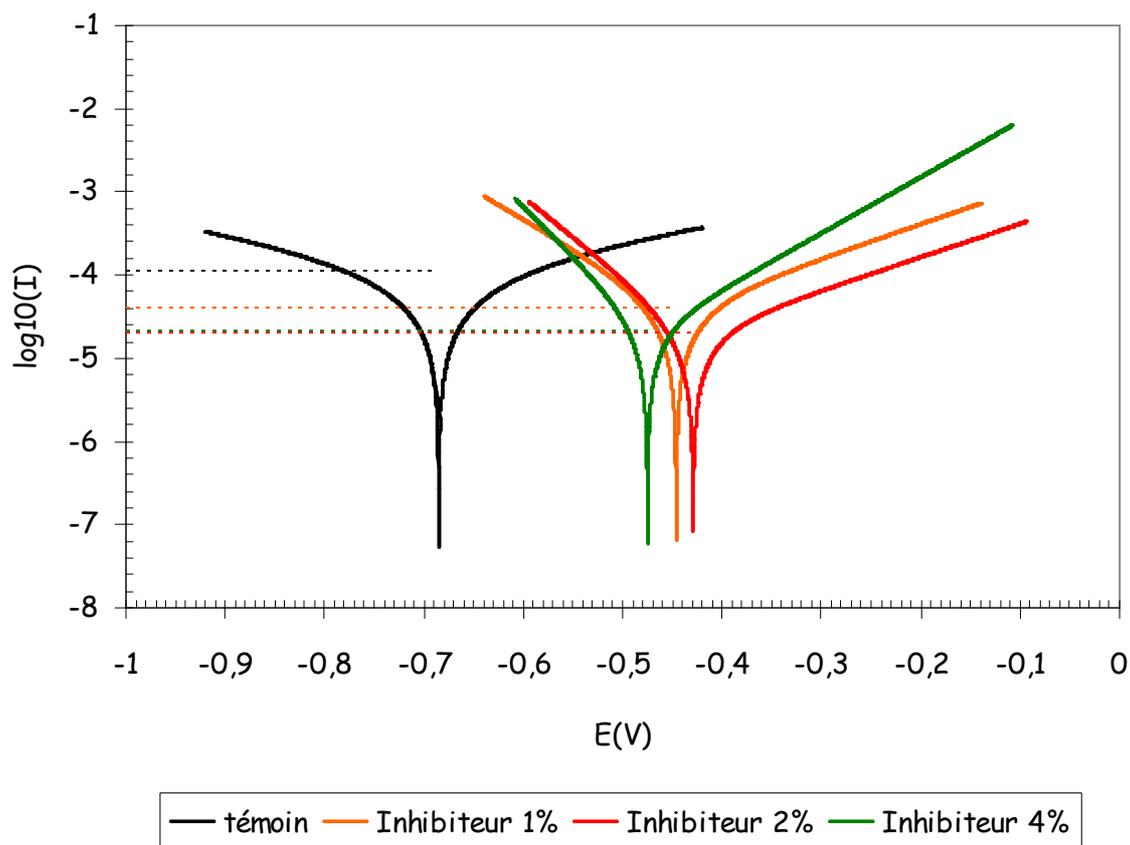


Figure 85. Comparaison des courbes de polarisation de barrettes plongées dans l'eau de robinet avec l'inhibiteur de corrosion à différentes concentrations : 0, 1, 2 et 4%

Tableau 36 : Comparaison des valeurs des différents paramètres de corrosion obtenues pour plusieurs concentrations en inhibiteur de corrosion (solution de base : eau du robinet)

Matière active (%)	β_a	β_c	i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
0	0,48	0,46	9,00	-685
1	0,24	0,14	3,17	-446
2	0,25	0,10	1,59	-429
4	0,15	0,08	1,68	-475

Ces résultats, similaires à ce qui a été trouvé avec la matière active, montrent que l'ajout de l'inhibiteur de corrosion déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives : de -685mV pour le témoin à en moyenne -450 mV en présence d'inhibiteur de corrosion, quelle que soit la dilution.

Les Figure 86 (a) à (c) montrent l'influence de la concentration en inhibiteur de corrosion.

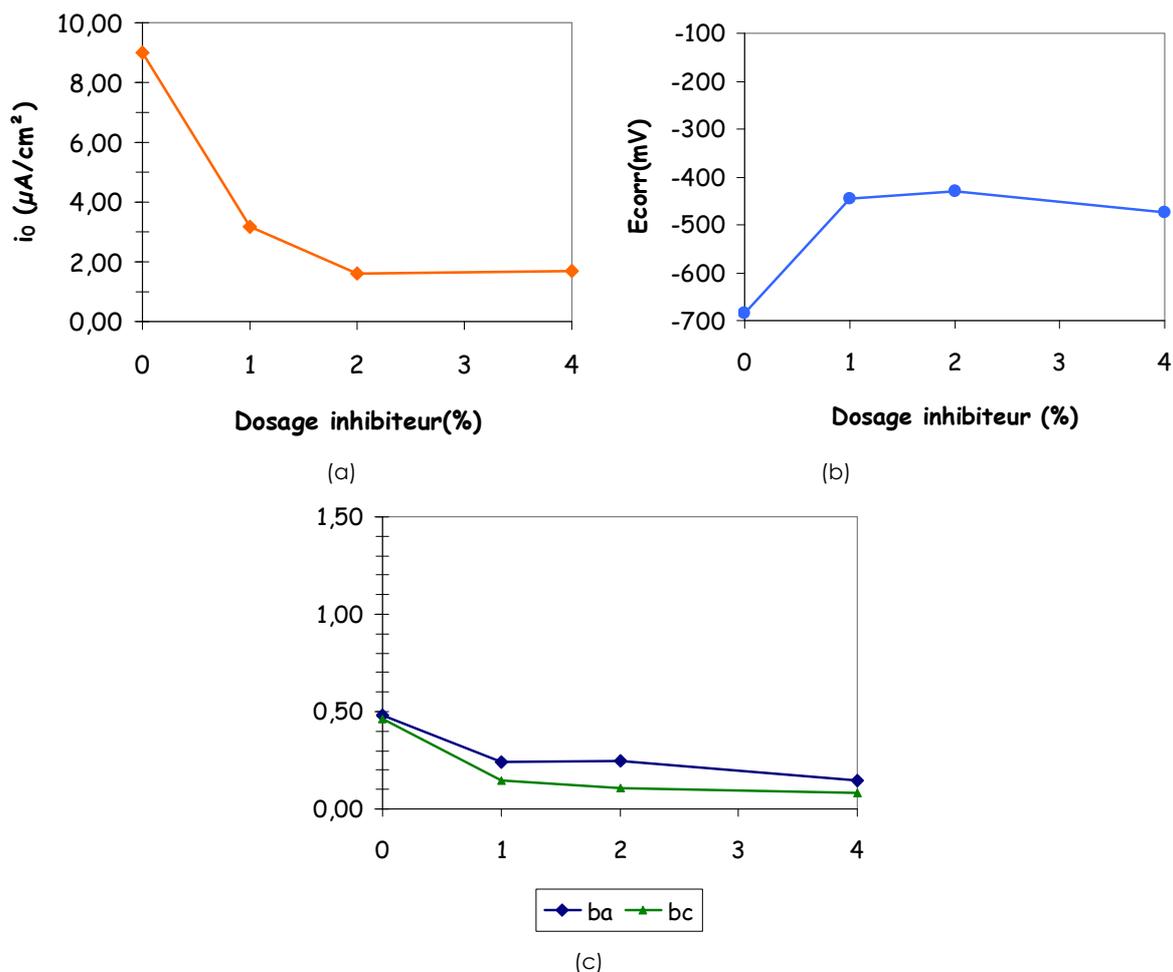


Figure 86. Evolution du courant de corrosion i_0 (a), du potentiel de corrosion E_{cor} et des coefficients de Tafel β_a et β_c en fonction de la concentration en Inhibiteur de corrosion dans l'eau du robinet

On peut en conclure que :

- En présence d'inhibiteur de corrosion dosé à 1 et 4%, la densité du courant est réduite à $3,17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1,68 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivement. Ce qui correspond à une réduction de la densité du courant de l'ordre de 5 fois pour l'nhibiteur de corrosion 4%, soit presque trois fois moins qu'en présence de matière active dosé à 4% ;
- Le potentiel de corrosion augmente avec l'ajout de inhibiteur de corrosion mais reste plus ou moins constant quelle que soit la quantité rajoutée (entre 1% et 4%);
- Les deux coefficients de Tafel anodique et cathodique diminuent en présence d'inhibiteur de corrosion, quel que soit le dosage (entre 1% et 4%).

V.2 Essais sur éprouvettes de mortier ou de béton

V.2.1 Mesure du courant galvanique

Il s'agit de la mesure de la densité du courant entre une éprouvette de mortier ou de béton carbonaté (armature active) et deux éprouvettes de mortier ou de béton sain (armature passive) selon le protocole défini dans le paragraphe B.VI.2.2.

V.2.1.a. Saturation avec la matière active

❖ Essais sur éprouvettes de béton armé

Les résultats sont donnés sur la Figure 87 et dans le Tableau 37. Les valeurs sont les moyennes de 3 éprouvettes.

Tableau 37 : Densité du courant de corrosion (en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en fonction du temps, mesurée sur des éprouvettes de béton saturées avec de la matière active à différentes concentrations

Epr / jours	0	2	7	8	9	13	16	17	20	22	28
Témoins	2,79	2,99	3,19	3,04	3,14	3,11	3,27	3,16	3,08	2,96	3,07
75%HR Matière active à 1%	2,39	2,46	2,64	2,71	2,66	2,62	2,68	2,64	2,40	2,23	2,10
50%HR Matière active à 2%	1,77	1,50	1,28	1,25	1,17	1,18	1,02	1,00	1,03	1,07	0,95

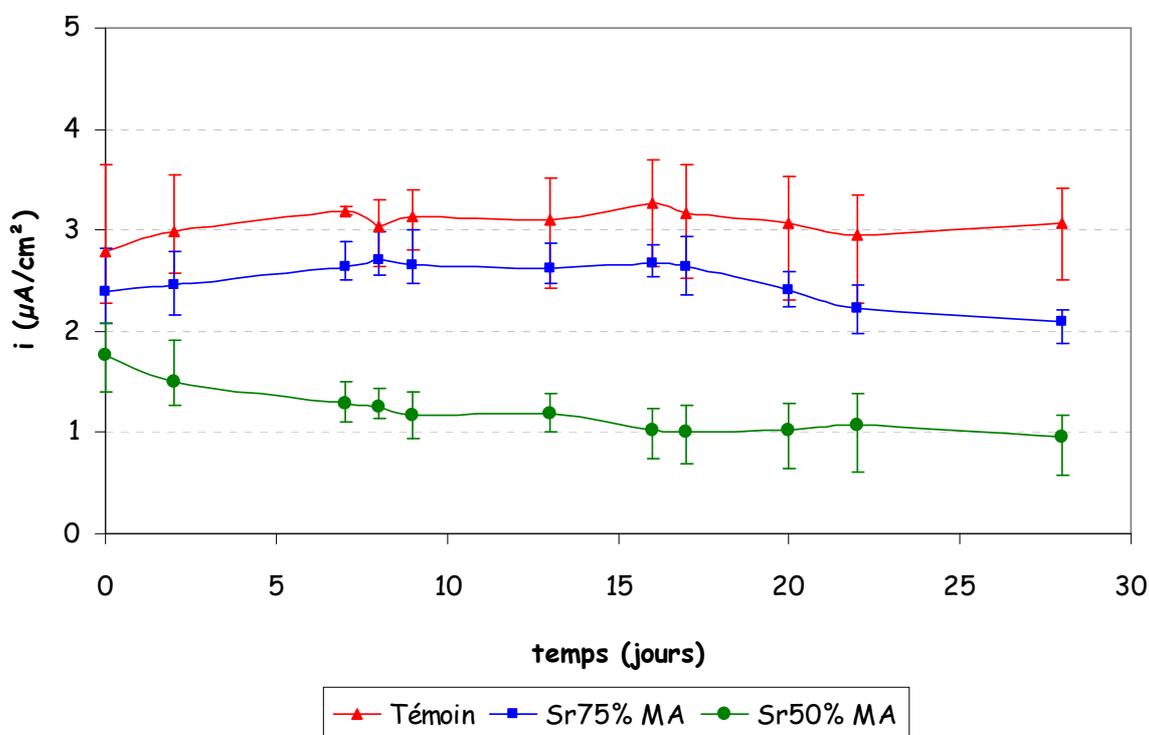


Figure 87. Suivi de l'intensité du courant de corrosion en fonction du temps sur éprouvettes de béton saturées avec la matière active(MA) à différentes concentrations

D'après ces résultats, on voit que le traitement avec la matière active contribue à faire diminuer le courant de corrosion.

- Au bout de 28 jours, la densité du courant mesurée est en moyenne de $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour les éprouvettes témoins contre $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivement pour les éprouvettes conservées à 75 et 50% HR, préalablement saturées avec la matière active ;
- On remarque que le niveau initial de la densité du courant est plus faible pour les éprouvettes pré-séchées à 50% de leur saturation : $1,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ contre $2,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour les éprouvettes pré-séchées à 75% et $2,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour les témoins. On peut également constater que la diminution du courant y est immédiate ;
- Pour les solutions issues des éprouvettes pré-séchées à 75%, on observe d'abord une légère hausse du courant qui se stabilise entre 7 et 17 jours avant de diminuer.

❖ *Essais sur éprouvettes de mortier*

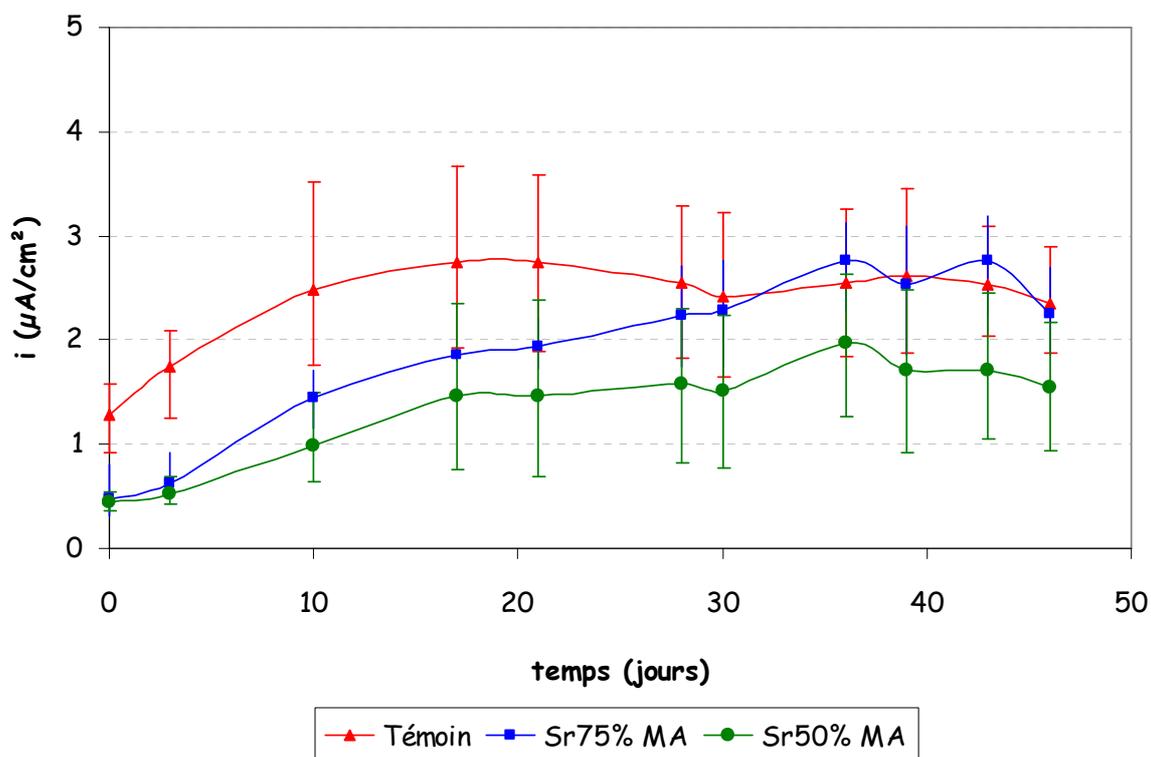


Figure 88. *Suivi de l'intensité du courant de corrosion en fonction du temps sur éprouvettes de mortier saturées avec la matière active à différentes concentrations*

On peut voir sur la Figure 88 que, sur les éprouvettes de mortier, l'influence de l'inhibiteur sur le courant de corrosion est moins marquée quand la concentration en inhibiteur est faible. Malgré la dispersion des résultats, on peut quand même voir que l'ajout de l'inhibiteur tend à diminuer l'intensité du courant notamment lorsque les éprouvettes sont pré-saturées à 50% avant la saturation avec la matière active à 4%.

Ce n'est pas le cas lorsque les éprouvettes sont pré-saturées à 75%. La valeur initiale du courant de corrosion est alors la même que pour les éprouvettes pré-saturées à 50% mais, au bout de 30 jours, la valeur de l'intensité du courant rejoint celle des éprouvettes témoins non traitées.

V.2.1.b. Saturation avec le inhibiteur de corrosion

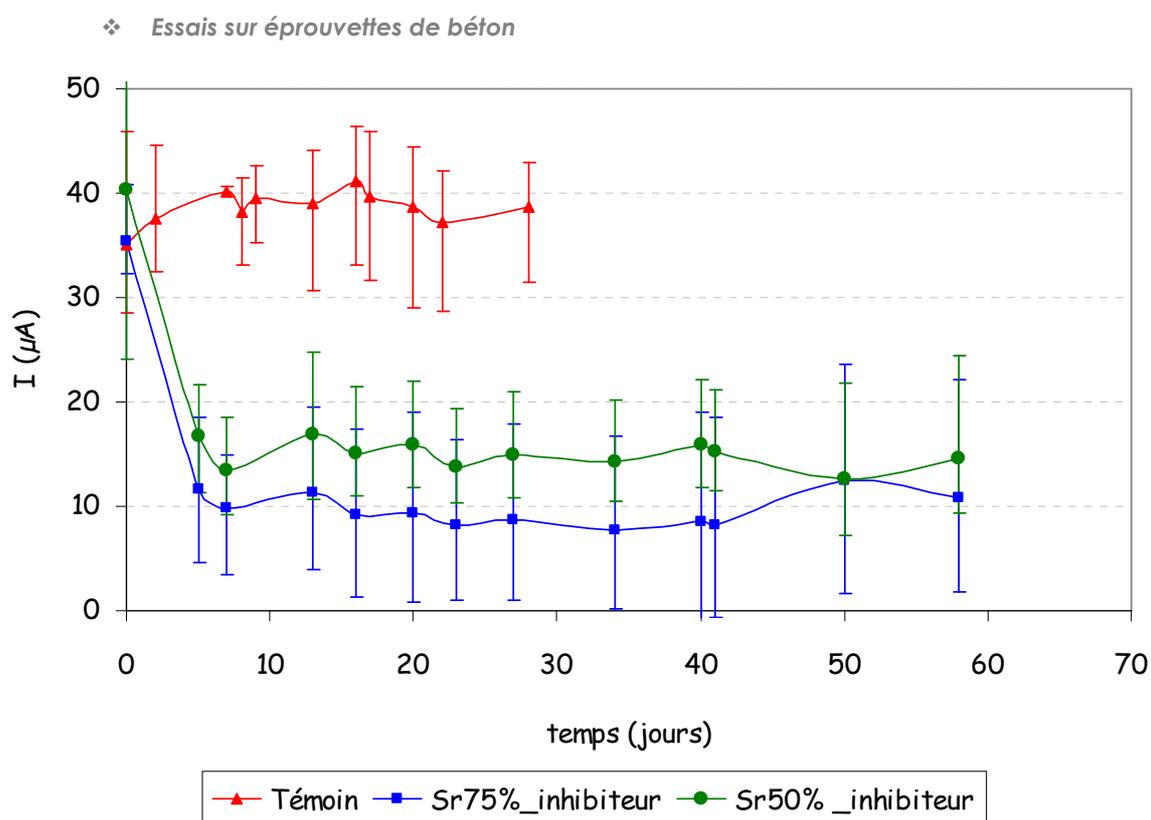


Figure 89. Suivi de l'intensité du courant de corrosion en fonction du temps sur éprouvettes de béton saturées avec l'inhibiteur de corrosion à différentes concentrations

Comme pour la matière active, l'influence de l'inhibiteur de corrosion sur le courant de corrosion est assez nette sur les éprouvettes de béton, que le matériau soit initialement saturé à 50% ou à 75% (Figure 89).

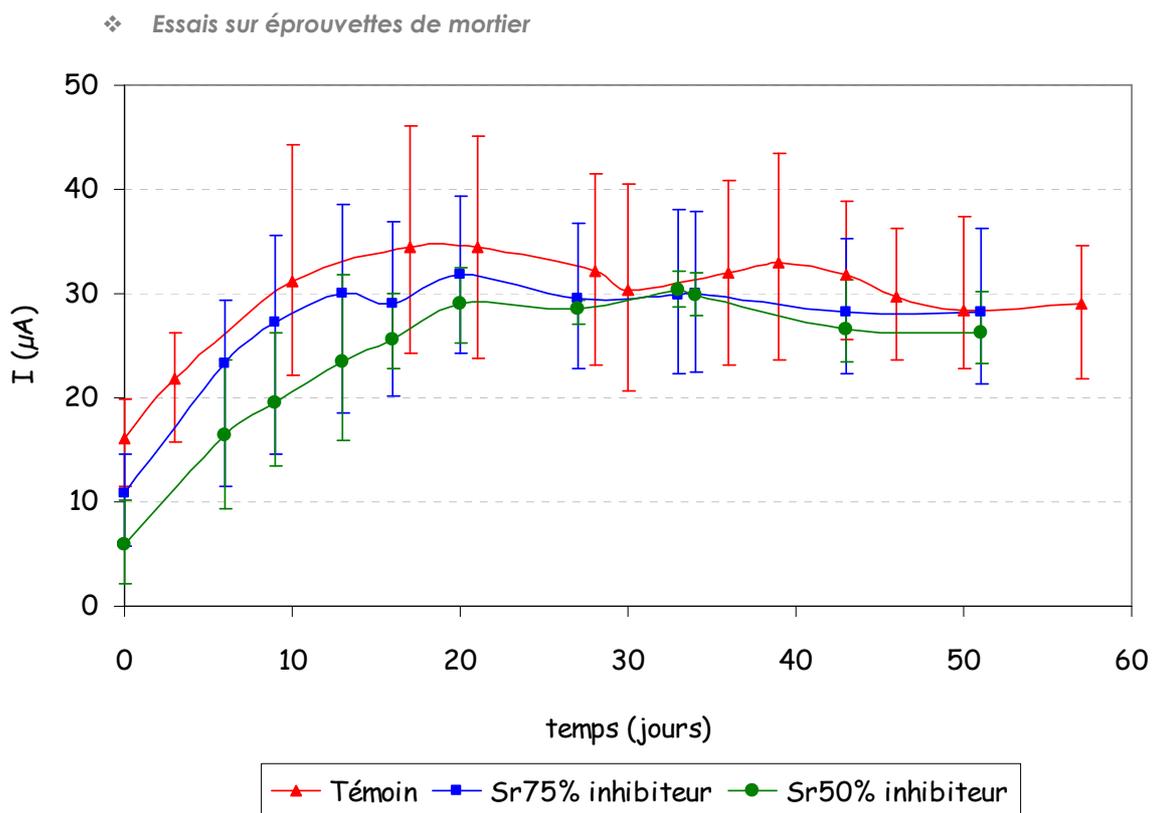


Figure 90. Suivi de l'intensité du courant de corrosion en fonction du temps sur éprouvettes de mortier saturées avec l'inhibiteur de corrosion à différentes concentrations

Sur les éprouvettes de mortier, les résultats sont plus dispersés et on n'observe pas une réelle action de l'inhibiteur de corrosion sur le courant de corrosion (Figure 90). En fait, si au début de l'essai, le courant de corrosion est plus bas en présence d'inhibiteur de corrosion, au bout de 28 jours, les valeurs tendent à se rapprocher de celles du témoin.

V.2.2 Mesure de résistance de polarisation

V.2.2.a. Sur éprouvettes de béton

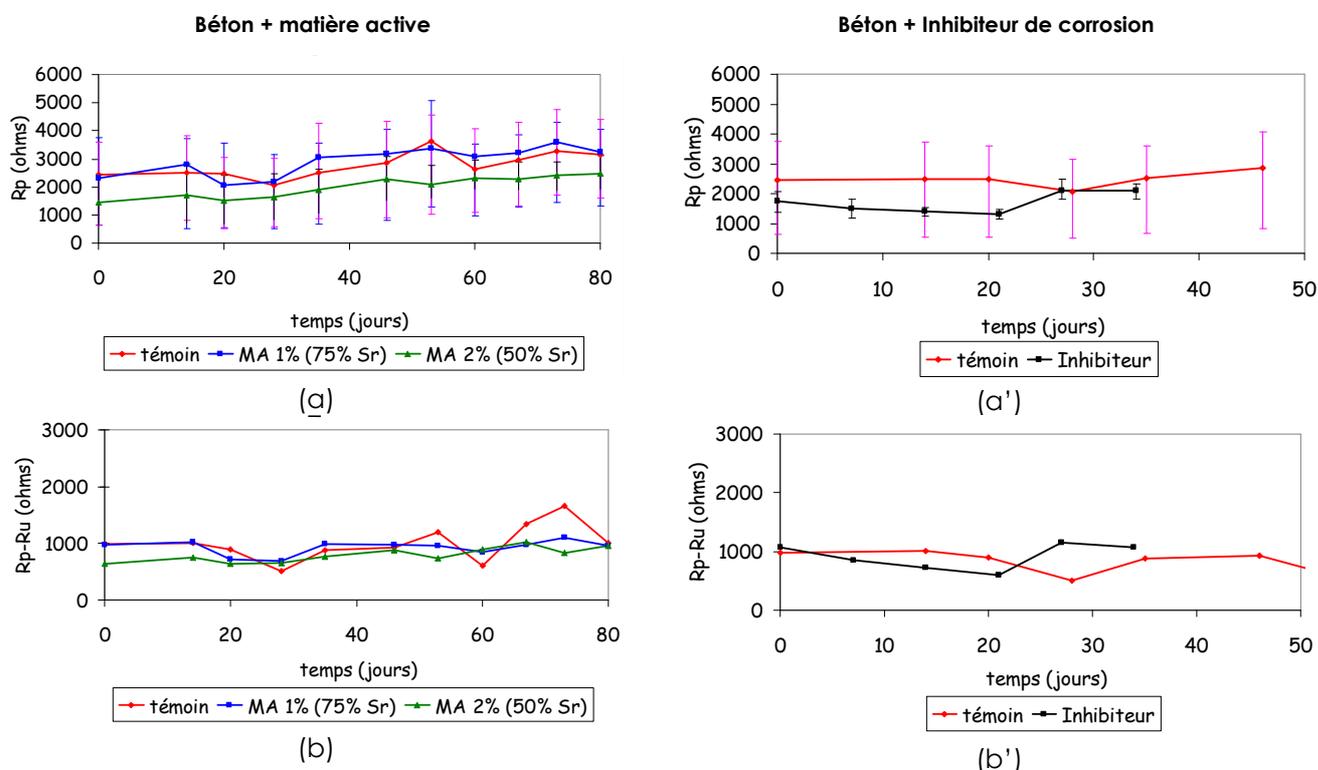


Figure 91. Suivi de (R_p - R_u) en fonction du temps sur éprouvettes de béton saturées avec la matière active à différentes concentrations ou avec l'inhibiteur de corrosion

La mesure de la résistance de polarisation sur les éprouvettes de béton donne des résultats assez dispersés comme nous pouvons le voir à travers les Figure 91 (a) et (b).

Les valeurs se situent entre 1000 et 4000 Ω . Cette tendance a déjà été constatée par Vu [Vu, 2011] qui a mesuré une résistance de polarisation moyenne de 2k Ω pour les éprouvettes de béton carbonaté, fabriquées avec du ciment de type CEM I.

L'ajout de l'inhibiteur, que ce soit la matière active diluée à 4% ou l'inhibiteur de corrosion, n'entraîne pas de modification notable de la valeur de la résistance de polarisation, tel que représenté sur les Figure 91 (a') et (b').

❖ *Sur éprouvettes de mortier*

La tendance est sensiblement la même pour les éprouvettes de mortier comme nous pouvons le constater sur les Figure 92.

On observe juste une valeur de la résistance de polarisation plus élevée pour les éprouvettes de mortier saturées avec l'inhibiteur de corrosion (de l'ordre de 6000Ω au bout de 30 jours) par rapport à 1500Ω pour les éprouvettes témoins.

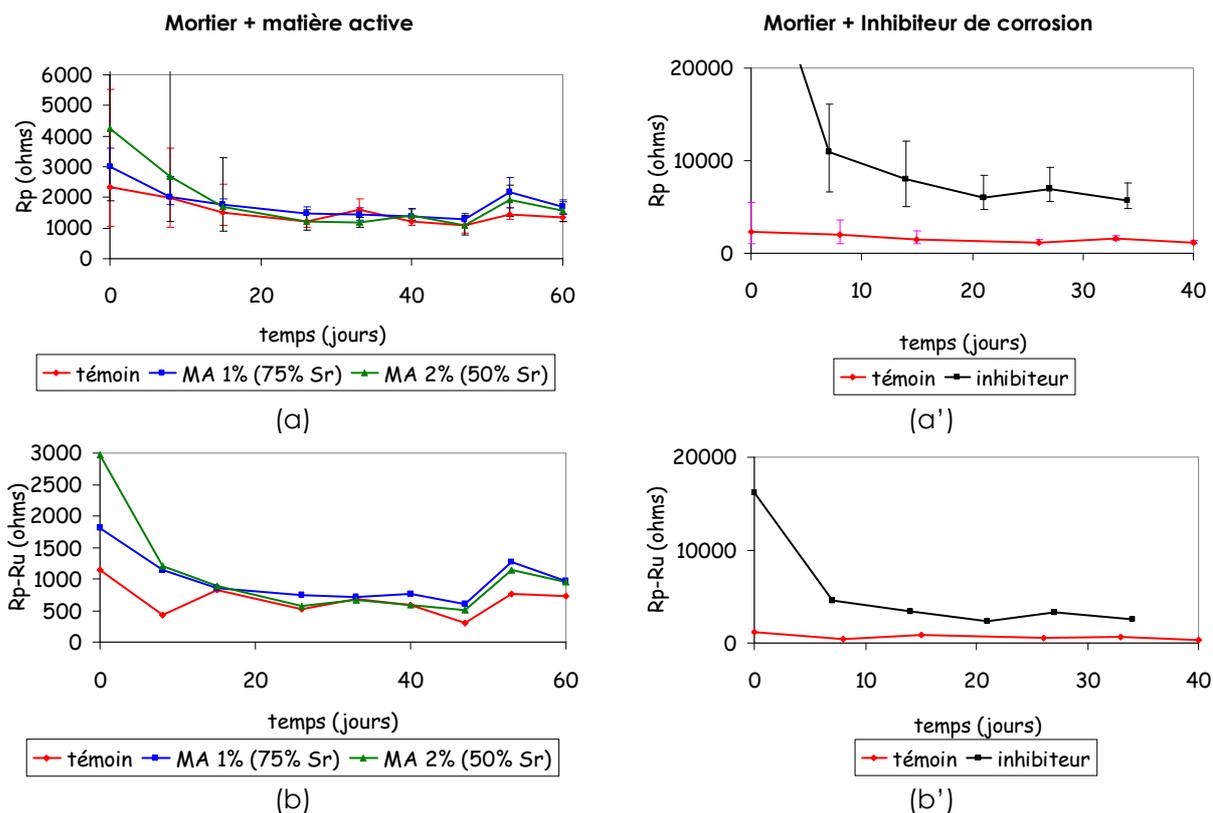


Figure 92. Suivi de la résistance de polarisation en fonction du temps sur éprouvettes de mortier saturées avec la matière active à différentes concentrations ou avec l'inhibiteur de corrosion

V.2.3 Mesure du potentiel de corrosion

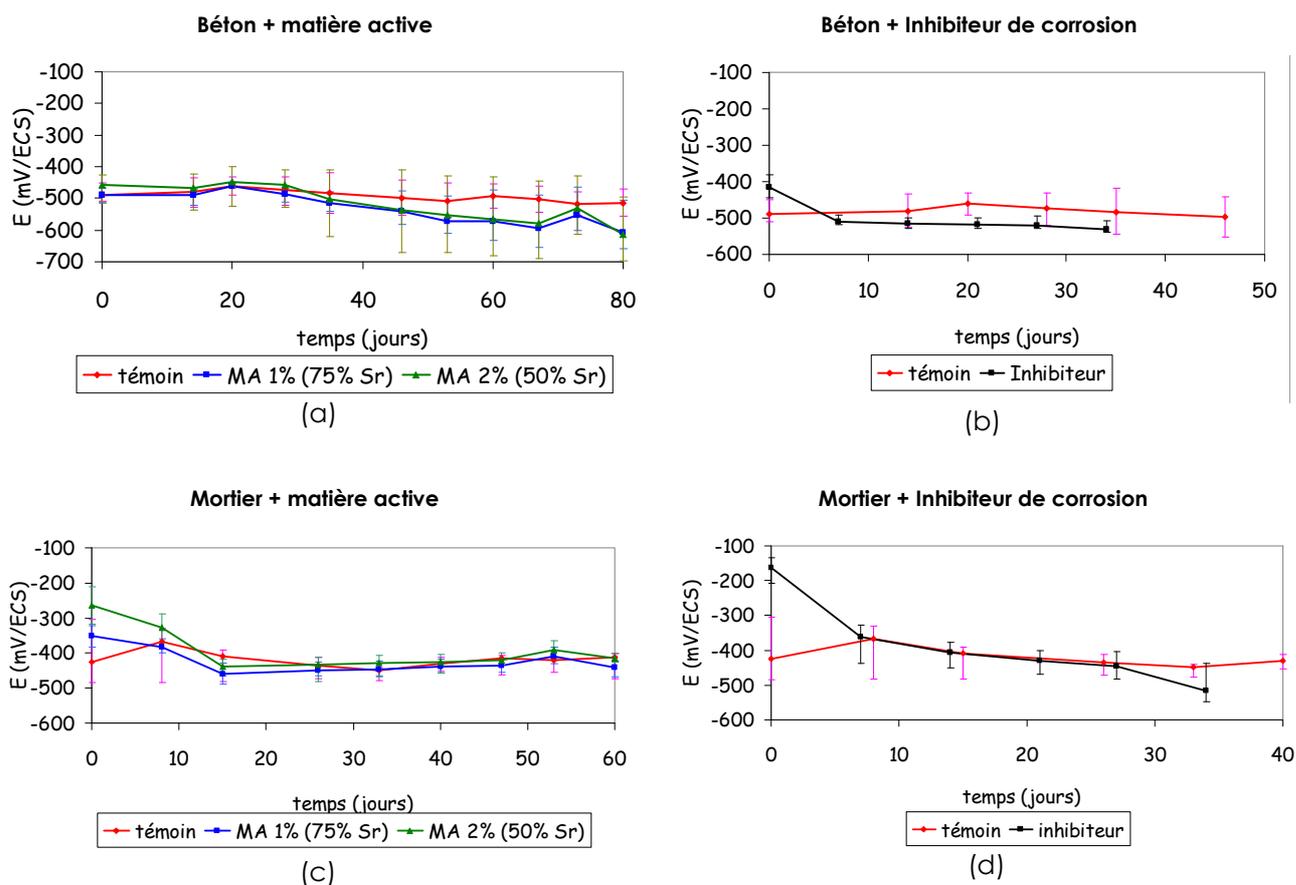


Figure 93. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps sur éprouvettes de béton et de mortier saturées avec la matière active à différentes concentrations ou avec l'inhibiteur de corrosion

Les mesures du potentiel de corrosion ne sont pas très concluantes sur la détermination de la capacité inhibitive de la matière active et de l'inhibiteur de corrosion, du moins pendant la durée étudiée.

Comme nous le voyons à travers les Figure 93, les valeurs moyennes du potentiel de corrosion restent assez proches de celles des témoins non traités c'est-à-dire entre -300 et -500 mV/ECS après saturation avec la matière active à 4% ou l'inhibiteur de corrosion. D'après La norme ASTM C876-91 [Norme 6], que nous avons citée dans le chapitre A.II.3, ceci correspond à une corrosion active de l'armature, avec une probabilité de corrosion supérieure à 90%.

On observe que la valeur du potentiel de corrosion des éprouvettes de béton traitées avec la matière active à 4% ou l'inhibiteur de corrosion est sensiblement inférieure à celle des témoins (Figure 93(a) et (b)).

V.3 Synthèse de l'étude de l'efficacité inhibitrice sur l'armature du béton

Les essais ont été réalisés avec des solutions avec deux pH différents afin de représenter un béton sain et un béton carbonaté. Les courbes de polarisation obtenues ont montré le caractère anodique de l'inhibition de la corrosion par la matière active et l'inhibiteur de corrosion du fait du déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs plus positives. Toutefois, la modification des coefficients de Tafel cathodique et anodique pourrait également correspondre à une action mixte de l'inhibiteur, ce qui suppose une inhibition de la corrosion par les ions phosphates ou glycérophosphates. En effet, comme nous l'avons mentionné, les polyphosphates sont à la fois des inhibiteurs anodiques non oxydants et des inhibiteurs cathodiques (cf. §A.IV.3).

Sur les éprouvettes de mortier et de béton :

- La mesure du courant galvanique entre une éprouvette carbonatée et deux éprouvettes saines a montré une nette diminution du courant de corrosion après saturation des éprouvettes avec de la matière active à 4% ou du l'inhibiteur de corrosion ;
- Les mesures de la résistances de polarisation et de potentiel de corrosion n'ont pas permis de conclure sur la capacité inhibitrice de la matière active et de l'inhibiteur de corrosion, du moins pendant la durée étudiée.

D. MODELISATION

- I.....Transferts hydriques et gazeux dans les matériaux cimentaires
- II..... Modélisation de la pénétration de la matière active dans le béton
- III..... Modélisation de l'influence de la matière active sur le courant de corrosion

Dans ce chapitre, nous avons voulu modéliser la pénétration de l'inhibiteur de corrosion dans le béton ainsi que son influence sur le courant de corrosion, en se basant sur les résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre précédent. La modélisation a été faite essentiellement à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics. Avant de rentrer dans les détails de la modélisation, nous décrivons les équations de conservation de masse qui régissent les transferts d'humidité et de gaz dans le béton.

I Transferts hydriques et gazeux dans les matériaux cimentaires

Les propriétés de transfert sont particulièrement importantes non seulement dans le processus de corrosion (transfert des espèces en jeu), mais aussi lors de l'application de l'inhibiteur à la surface du béton (progression par perméation ou diffusion). Nous rappelons donc ci-dessous les différents modes de transport que nous serons amenés à considérer dans la suite de cette thèse. Dans un premier temps, nous allons décrire les lois qui régissent les deux phénomènes ensuite nous allons présenter les différents modèles qui permettent de les adapter à la structure poreuse du béton.

Le transport de matière à travers le réseau poreux des bétons dépend fortement de l'état d'humidité du matériau (Figure 94).

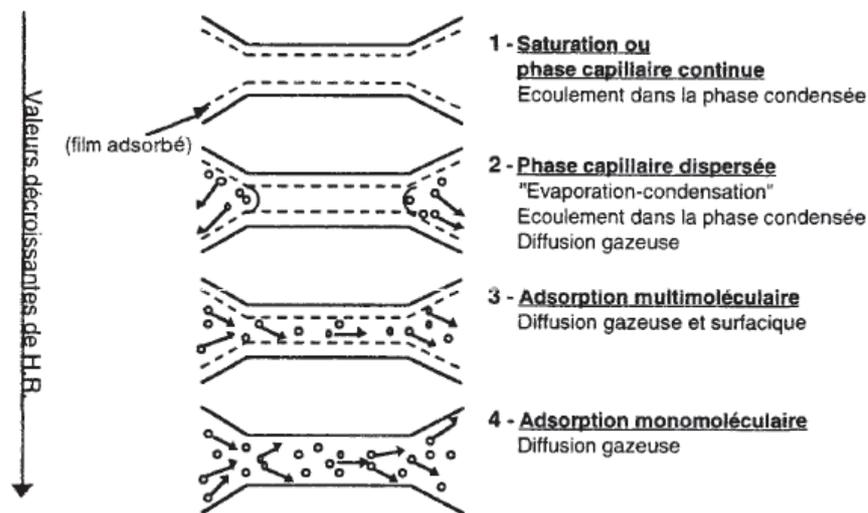


Figure 94. Illustration des types de transfert d'humidité possibles dans un pore cylindrique suivant l'humidité relative de l'air ambiant [Baroghel, 1994]

Selon Baroghel Bouny [Baroghel, 1994], il existe différents modes de transport de l'humidité selon l'humidité relative de l'air ambiant :

- Aux fortes humidités, lorsque le matériau est proche de la saturation, les transferts hydriques se font par perméation de la phase liquide : le processus met en jeu la pression capillaire, la perméabilité de l'eau liquide ainsi que la continuité de la phase liquide ;
- Pour les humidités relatives inférieures à 95% HR, la phase capillaire devient discontinue. Le transfert d'humidité dans les capillaires se fait alors par échange par évaporation-condensation avec la phase gazeuse. Toutefois, les ions peuvent migrer à travers la porosité interne des gels de C-S-H où les filets d'eau restent continus. Le transport des ions est alors possible en mettant en jeu le processus de diffusion, mais la vitesse de diffusion est limitée par la finesse de la porosité des C-S-H ;
- Pour les humidités relatives faibles, le transfert hydrique en phase gazeuse est dominant.

1.1 La perméation

1.1.1 Description du phénomène : loi de Darcy

La perméation est définie comme l'écoulement d'un fluide sous gradient de pression à travers un matériau. Elle est gouvernée par la relation de Darcy dans laquelle la vitesse du fluide, ou vitesse de Darcy, est exprimée en fonction du gradient de pression :

$$\vec{v} = -\frac{k}{\eta} \overrightarrow{\text{grad}P} \quad (52)$$

Où v [m/s] est la vitesse du fluide dans le matériau poreux ;

k [m²] est la perméabilité intrinsèque du matériau ;

η [Pa.s] est la viscosité du fluide ;

La loi de Darcy s'applique dans le cas d'un écoulement laminaire et d'un fluide inerte vis-à-vis du matériau.

Le type d'écoulement dépend du libre parcours moyen λ qui est la distance moyenne que parcourt une particule entre deux collisions et du diamètre des pores Φ :

- Si $\lambda \ll \Phi$, l'écoulement est laminaire ;
- Si $\lambda \geq \Phi$, l'écoulement est moléculaire.

Le flux massique de fluide, en kg.m⁻².s⁻¹, s'exprime par :

$$\vec{J} = \rho \vec{v} \quad (53)$$

ρ étant la masse volumique du fluide [kg.m⁻³]

La loi de Darcy devient alors :

$$\vec{J} = -K \cdot \overrightarrow{\text{grad}P} \quad (54)$$

Où $K = \rho \frac{k}{\eta}$

1.1.2 Application de la loi de Darcy au transfert d'humidité dans le béton

1.1.2.a. Phase liquide

La loi de Darcy s'applique aussi bien à la phase liquide qu'à la phase gazeuse.

En supposant que la phase gazeuse est uniformément à la pression atmosphérique, le flux est nul :

$$\vec{J}_g = \vec{0} \quad (55)$$

Pour l'eau liquide, en régime laminaire, on aura :

$$\vec{J}_l = -K_l \cdot \overrightarrow{\text{grad}P_l} \quad (56)$$

Où J_l est le flux massique d'eau liquide, K_l est la perméabilité à l'eau liquide et P_l est la pression d'eau liquide.

1.1.2.b. Phase gazeuse

Dans le cas d'un fluide compressible, tel que la vapeur d'eau, et en appliquant l'équation de conservation en régime stationnaire et la loi de Darcy, la perméabilité apparente est donnée par la relation :

$$K_{app} = \frac{2\mu Q_s P_s L}{A[P_e^2 - P_s^2]} \quad (57)$$

où K_{app} est la perméabilité apparente du gaz (m^2), Q_s est le débit volumique à la sortie de l'essai de mesure de perméabilité (m^3/s), L est l'épaisseur de l'échantillon dans la direction du flux (m), μ est la viscosité dynamique du gaz (Pa.s), A est la section transversale de l'éprouvette (m^2), P_e est la pression à l'entrée (Pa), P_s est la pression en sortie (Pa). Le flux est exprimé en m^3/s .

Toutefois, la perméabilité au gaz augmente lorsque la pression appliquée à l'amont du matériau diminue. La perméabilité mesurée à une pression donnée et pour un degré de saturation donné n'est donc qu'apparente.

La perméabilité absolue K_{abs} , quant à elle, est donnée par la relation de Klinkenberg [Klinkenberg 1941] :

$$K_{app} = K_{abs} \left(1 + \frac{\beta}{P_m} \right) \quad (58)$$

Où β (coefficient de Klinkenberg) est une caractéristique du solide poreux et du gaz percolant déterminée expérimentalement, P_m est la pression moyenne $[(P_e + P_s)/2]$.

Cette relation suppose que la part de l'écoulement moléculaire augmente linéairement avec l'inverse de la pression moyenne.

La méthode de détermination de K_{abs} consiste à mesurer K_{app} et à tracer les valeurs de K_{app} obtenues en fonction de l'inverse de la pression moyenne. K_{int} est l'ordonnée à l'origine et $\beta.K_{abs}$ est la pente de la droite d'ajustement ainsi tracée (Figure 95). K_{abs} varie en fonction du degré de saturation de l'éprouvette.

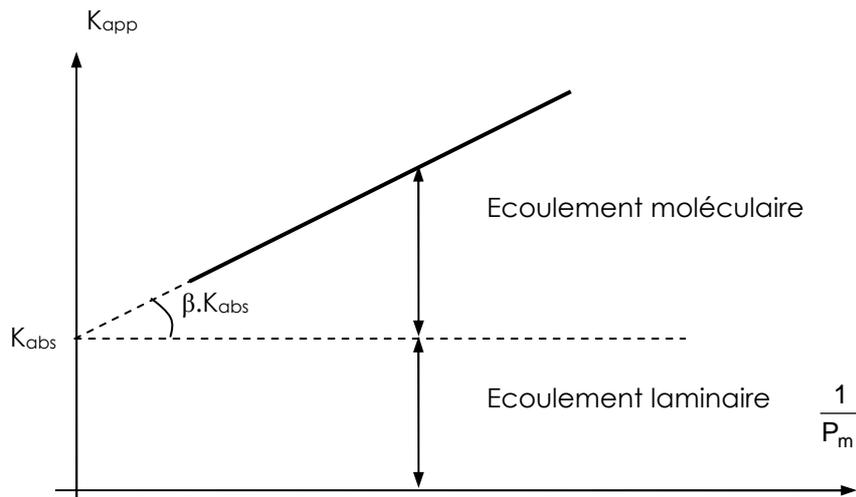


Figure 95. Détermination de la perméabilité absolue

1.2 La diffusion

1.2.1 Description du phénomène

La diffusion désigne le processus de transport, à l'échelle macroscopique, d'un constituant dans un milieu donné sous l'effet de gradients de concentration. On observe alors un déplacement des constituants des zones de forte concentration vers celles de faible concentration.

1.2.2 Diffusion moléculaire

Pour une solution contenant une seule espèce chimique, le transport par diffusion est régi par la première loi de Fick :

$$\vec{J} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}c} \quad (59)$$

D étant le coefficient de diffusion de l'espèce considérée (m^2/s), c sa concentration (mol/m^3) et le signe négatif indique que le flux est dirigé vers les faibles concentrations.

A l'échelle du matériau, le flux s'écrit :

$$\vec{J}_e = -D_e \cdot \overrightarrow{\text{grad}c} \quad (60)$$

Où J_e [kg/m^2 de matériau.s] est le flux effectif de l'espèce diffusante et D_e [m^2/s] est le coefficient de diffusion effectif. D_e dépend de l'espèce diffusante, de la nature du matériau poreux et de la solution interstitielle.

1.2.3 Diffusion ionique

La loi de Fick n'est pas représentative des phénomènes physiques en jeu lors du transfert ionique à travers un milieu poreux saturé du fait que la solution interstitielle contienne différentes espèces ioniques. D'où l'intérêt de la description multi-espèces qui prend en compte chaque espèce ionique ainsi que l'existence d'un champ électrique local entre les

différentes espèces ioniques (potentiel de jonction liquide) de la solution porale. Ce champ électrique est créé par les espèces ioniques de signes opposés, de telle sorte que les ions les plus rapides sont ralentis et les plus lents sont accélérés.

Le flux (unidirectionnel dans l'équation 61) de chaque espèce ionique, i , est donné par l'équation de Nernst-Planck :

$$J_{e,i} = -D_{e,i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (61)$$

Où $J_{e,i}$ est le flux effectif de l'espèce i , $D_{e,i}$ son coefficient de diffusion effectif, c_i sa concentration et z_i sa valence ;

F est le nombre de Faraday, R est la constante des gaz parfaits et T est la température ;

ϕ [V] est le potentiel électrique. Le champ électrique E est déduit du potentiel électrique, tel que :

$$E = \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (62)$$

L'équation de Nernst-Planck montre que le flux est influencé, en même temps, par le gradient de concentration et celui de potentiel électrique.

En partant de cette équation et en négligeant le potentiel électrique on peut retrouver la première loi de Fick.

1.2.4 Application de la loi de Fick dans le transfert hydrique

La loi de Fick est utilisable pour le transfert de la vapeur d'eau dans le matériau poreux. Dans ce cas, l'expression du flux est donnée par :

$$\vec{J}_v = -D_v \cdot \overrightarrow{\text{grad}c_v} \quad (63)$$

Où J_v est le flux de vapeur d'eau, D_v est la diffusivité moléculaire de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse et c_v est la concentration en vapeur d'eau de l'air ou humidité absolue.

c_v est liée à la pression partielle de vapeur d'eau P_v , par l'équation :

$$c_v = \frac{MP_v}{RT} \quad (64)$$

M étant la masse molaire de l'eau et R la constante des gaz parfaits.

La loi de Fick devient alors :

$$\vec{J}_v = -D_v \cdot \frac{M}{RT} \cdot \overrightarrow{\text{grad}P_v} \quad (65)$$

1.2.5 Application dans le béton

Le coefficient de diffusion D_i d'une espèce i dans le matériau cimentaire dépend de la porosité et de la teneur en eau liquide. Il est donné par la relation (53) [Marchand 2002][Samson 2007] :

$$D_i = \tau D_i^0 \left(\frac{w^{7/3}}{\Phi^{7/3}} \right) \quad (66)$$

D_i est le coefficient de diffusion en m^2/s

τ est la tortuosité de la phase liquide

D_i^0 est le coefficient de diffusion dans l'eau libre des espèces i (m^2/s)

w est la quantité volumétrique d'eau (m^3/m^3), Φ est la porosité du matériau (m^3/m^3) tel que

le niveau de saturation $S_r = \frac{w}{\Phi}$

La valeur des coefficients de diffusion de certains ions dans l'eau libre est donnée dans le Tableau 38 [Johannesson et al., 2006].

Tableau 38 : Coefficients de diffusion dans l'eau libre de certains ions [Johannesson et al., 2006]

	$D_i^{H_2O} (m^2/s)$
Cl^-	$2.03 \cdot 10^{-9}$
Na^+	$1.33 \cdot 10^{-9}$
OH^-	$5.30 \cdot 10^{-9}$
Ca^{2+}	$0.79 \cdot 10^{-9}$
K^+	$1.96 \cdot 10^{-9}$
SO_4^{2-}	$1.07 \cdot 10^{-9}$

1.3 Modélisation des transferts d'humidité en milieu non saturé

La base de la modélisation en milieu non saturé repose sur les équations de conservation de masse des trois constituants présents dans le milieu poreux : l'eau liquide (l), la vapeur d'eau (v) et le gaz (g)

$$\begin{cases} \frac{\partial m_l}{\partial t} = -\text{div} \vec{w}_l - S \\ \frac{\partial m_v}{\partial t} = -\text{div} \vec{w}_v - S \\ \frac{\partial m_g}{\partial t} = -\text{div} \vec{w}_g \end{cases} \quad (67)$$

m_i désigne la masse du constituant i (par unité de volume) dont le flux massique correspondant \vec{w}_i ($i = l, v$ ou a) est donné par : $\vec{w}_i = m_i \vec{v}_i$

S est un terme source représentant les phénomènes d'évaporation-condensation.

Les opérateurs divergence portant sur les flux massiques correspondent aux échanges de masse avec le voisinage.

La masse de chaque constituant peut être exprimée en fonction de la porosité totale connectée Φ , de la saturation en eau liquide S_r et de sa masse volumique ρ_i .

$$\begin{cases} m_l = \rho_l \Phi S_r \\ m_v = \rho_v \Phi (1 - S_r) \\ m_g = \rho_g \Phi (1 - S_r) \end{cases} \quad (68)$$

La vapeur d'eau et l'air sec étant considérés comme des gaz parfaits, on peut écrire :

$$m_j = \rho_j \Phi (1 - S_r) = \frac{\rho_j M_j}{RT} \Phi (1 - S_r) \quad (j = v \text{ ou } a) \quad (69)$$

La vapeur d'eau étant considérée comme un gaz parfait, on peut écrire :

$$m_v = \rho_v \Phi (1 - S_r) = \frac{\rho_v M_v}{RT} \Phi (1 - S_r) \quad (70)$$

En ce qui concerne l'humidité, en faisant l'hypothèse d'une pression de gaz constante, on obtient un transfert essentiellement diffusif de la vapeur d'eau. Dans ce cas, l'équation de conservation de la masse d'eau prend en compte à la fois l'eau à l'état liquide et à l'état vapeur.

$$\begin{cases} \frac{\partial m_l}{\partial t} = -\text{div} \vec{w}_l \\ \frac{\partial m_v}{\partial t} = -\text{div} \vec{w}_v \end{cases} \quad (71)$$

Les termes de divergence correspondent à la convection de l'eau liquide et à la diffusion de la vapeur d'eau.

1.3.1 Terme capacitif

Il correspond à la somme de la variation dans le temps de la masse d'eau liquide et de vapeur d'eau.

$$\frac{\partial m_l}{\partial t} + \frac{\partial m_v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_l \Phi S_r + \frac{\rho_v M_v}{RT} \Phi (1 - S_r) \right] \quad (72)$$

1.3.2 Terme convectif

La convection est un mode de transfert qui implique le déplacement de matière par un fluide dans le milieu poreux. Le transport de l'eau liquide est supposé dû aux gradients de pression liquide et donc gouverné par la loi de Darcy, qui s'écrit en conditions non saturées :

$$\vec{V}_l = \Phi S_r \vec{v}_l = -\frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \overrightarrow{\text{grad}} p_l \quad (73)$$

\vec{v}_l désigne la vitesse de Darcy.

K_l est la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide, de viscosité dynamique η_l .

k_{rl} est la perméabilité relative à la phase liquide et joue le rôle de résistance à la perméation. Sa valeur est comprise entre 0 et 1.

Le flux massique d'eau liquide peut s'écrire :

$$\vec{w}_l = -\rho_l \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \overrightarrow{\text{grad}} p_l \quad (74)$$

1.3.3 Terme diffusif

Comme nous l'avons précisé auparavant, la diffusion désigne le mode de transport d'un constituant gouverné par un gradient de concentration.

1.3.3.a. Flux diffusif de la vapeur

Le flux diffusif de la vapeur est gouverné par la loi de Fick :

$$\vec{w}_v = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c_v \quad (75)$$

c_v est liée à la pression partielle de vapeur d'eau P_v , par l'équation :

$$c_v = \frac{M_v P_v}{RT} \quad (76)$$

M_v étant la masse molaire de la vapeur d'eau et R la constante des gaz parfaits.

La loi de Fick devient alors :

$$\vec{w}_v = -D \cdot \frac{M_v}{RT} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} P_v \quad (77)$$

1.3.3.b. Flux diffusif d'un gaz

Le coefficient de diffusion des constituants gazeux D est donné par la relation :

$$D = R_d D_0 \quad (78)$$

Où D_0 ($m^2.s^{-1}$) est le coefficient de diffusion d'un gaz hors milieu poreux.

Selon [Marchand 2002][Samson 2007]:

$$D = \tau D_0 \left(\frac{w^{7/3}}{\Phi^{7/3}} \right) \quad (79)$$

$$D_0 = 0,217 \times 10^{-4} \times \frac{p_{atm}}{p_v} \times \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,88} \quad (80)$$

R_d est un facteur de proportionnalité dépendant de la porosité et de la saturation et exprime la résistance du milieu poreux à la diffusion des gaz. Selon Thiery, 2005 :

$$R_d(\Phi, S_r) = \Phi^{2,74} (1 - S_r)^{4,20} \quad (81)$$

Au bilan :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_l \Phi S_r + \frac{p_v M_v}{RT} \Phi (1 - S_r) \right] = \text{div} \left(\rho_l \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \overrightarrow{\text{grad}} p_l + \frac{M_v}{RT} R_d D_0 \overrightarrow{\text{grad}} P_v \right) \quad (82)$$

Le degré de saturation S_r est fonction de l'humidité relative hr selon l'isotherme de désorption.

La pression de vapeur p_v est également liée à hr selon la relation :

$$p_v = hr \times p_{vsat} \quad (83)$$

p_{vsat} est la pression de vapeur saturante, en Pascal, exprimée par :

$$p_{vsat} = 101235 \cdot \exp \left(13,7 - \frac{5120}{T} \right) \quad (84)$$

La pression liquide p_l peut également être exprimée en fonction de hr à partir de la relation de Kelvin :

$$p_l = p_v + \rho_l \frac{RT}{M_v} \ln hr \quad (85)$$

En dérivant cette relation, on obtient :

$$\overrightarrow{\text{grad}} p_l = \rho_l \frac{RT}{M_v} \times \frac{1}{hr} \times \overrightarrow{\text{grad}} hr \quad (86)$$

L'équation devient alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_l \Phi f(hr) + \frac{hr \cdot p_{vsat} \cdot M_v}{RT} \Phi (1-f(hr)) \right] = \quad (87)$$

$$\text{div} \left[\rho_l^2 \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \frac{RT}{M_v} \cdot \frac{1}{hr} \overrightarrow{\text{grad}hr} + \frac{M_v}{RT} R_d D_0 \cdot p_{vsat} \cdot \overrightarrow{\text{grad}hr} \right]$$

Finalement :

$$\left[\rho_l \Phi \frac{\partial f}{\partial hr} + \frac{p_{vsat} M_v}{RT} \Phi \left(1-f(hr) - hr \frac{\partial f}{\partial h} \right) \right] \frac{\partial hr}{\partial t} = \quad (88)$$

$$\text{div} \left[\rho_l^2 \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \frac{RT}{M_v} \cdot \frac{1}{hr} \overrightarrow{\text{grad}hr} + \frac{M_v}{RT} R_d D_0 \cdot p_{vsat} \cdot \overrightarrow{\text{grad}hr} \right]$$

1.3.4 Applications numériques

Les valeurs des différentes constantes et expressions scalaires sont indiquées dans le Tableau 39 et le Tableau 39 respectivement.

Tableau 39 : Définition des différentes constantes pour la modélisation du transfert d'humidité

Constantes	Désignation	Valeurs	Unités
ρ_l	Masse volumique de l'eau	1000	kg.m ⁻³
Φ	Porosité	15	%
P_{vsat}	Pression de vapeur saturante	2325,5 (à 20°C)	Pa
R	Constante des gaz parfaits	8,32	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	Température ambiante	293	K
T_0	Température de référence	273	K
M_v	Masse molaire de la vapeur d'eau	18,106.10 ⁻³	kg.mol ⁻¹
K_l	Perméabilité de l'eau	4.10 ⁻²⁰	m ²
η_l	Viscosité dynamique de l'eau liquide	1,002.10 ⁻³	Pa.s
P_{atm}	Pression atmosphérique	101325	Pa

Tableau 40 : Définition des différentes expressions scalaires pour la modélisation du transfert d'humidité

Scalaires	Désignation	Expression
$f(hr)$	Isotherme de sorption	Figure 96[Ranaivomanana,2010]
$k_{rl}(hr)$	Perméabilité relative au liquide	Figure 97[Ranaivomanana,2010]
R_d	Résistance du béton à la diffusion des gaz	$\Phi^{2,74} (1-Sr)^{4,20}$
D_0	Coefficient de diffusion hors milieu poreux	$0,217 \cdot 10^{-4} \times \frac{P_{atm}}{P_v} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,88}$
p_v	Pression de vapeur	$hr \times p_{vsat}$

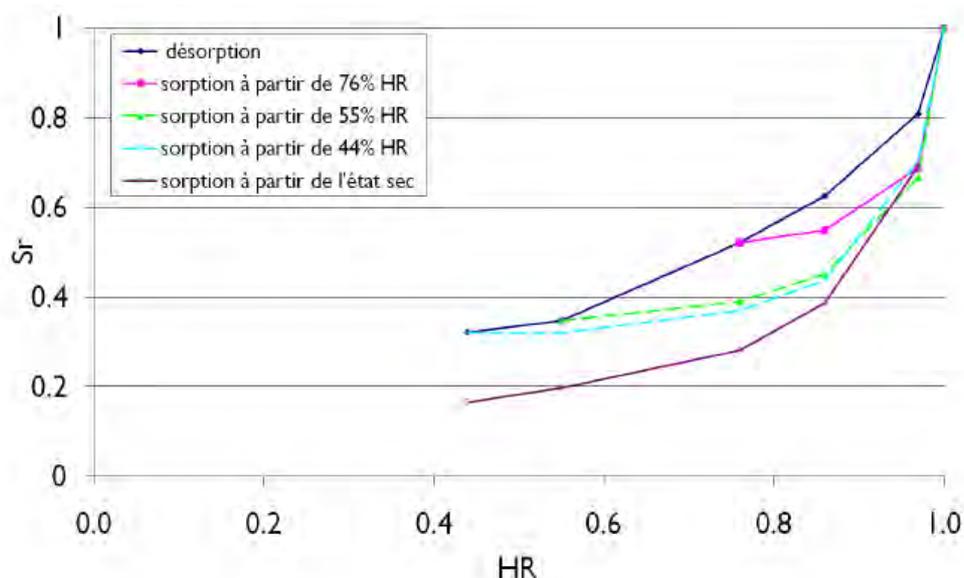


Figure 96. Isotherme de sorption d'eau du béton carbonaté à 20°C [Ranaivomanana, 2010]

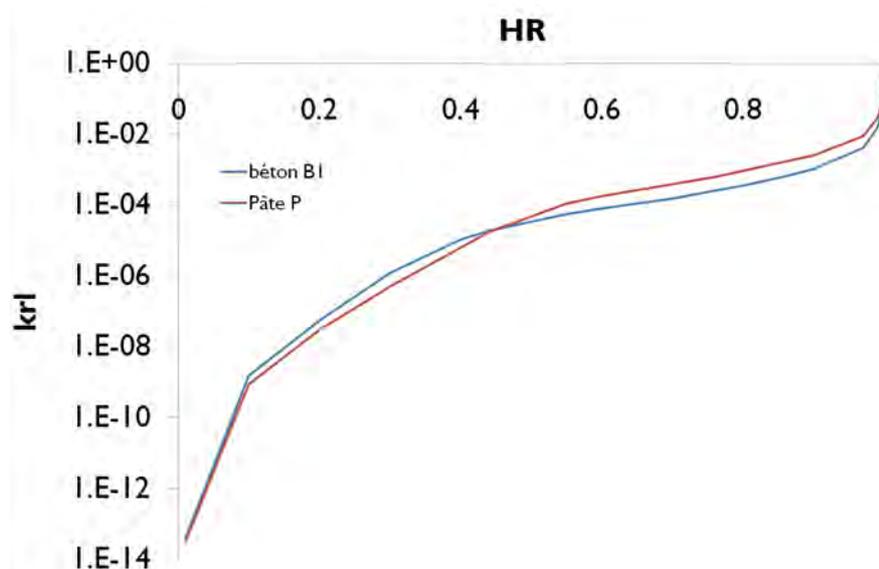


Figure 97. K_{rl} en fonction de HR d'après les résultats du réseau poreux [Ranaivomanana, 2010]

1.3.4.a. Terme capacitif

En appliquant les valeurs numériques, on trouve que pour les domaines de fortes humidités, le déplacement de la vapeur d'eau en fonction de l'humidité relative est négligeable devant celle de l'eau liquide :

$$\rho_l \Phi \frac{\partial f}{\partial hr} \gg \left[\frac{p_{vsat} M_v}{RT} \Phi + \left(1 - f(hr) - hr \frac{\partial f}{\partial h} \right) \right] \quad (89)$$

On décide alors de prendre le terme capacitif égal à la valeur moyenne du flux d'eau liquide :

$$\rho_l \Phi \frac{\partial f}{\partial \text{hr}} \cong 76,820 \quad (90)$$

1.3.4.b. Terme diffusif et convectif (coefficient de diffusion hydrique)

L'allure des courbes représentant le terme diffusif et le terme convectif en fonction de l'humidité relative est donnée sur la Figure 98.

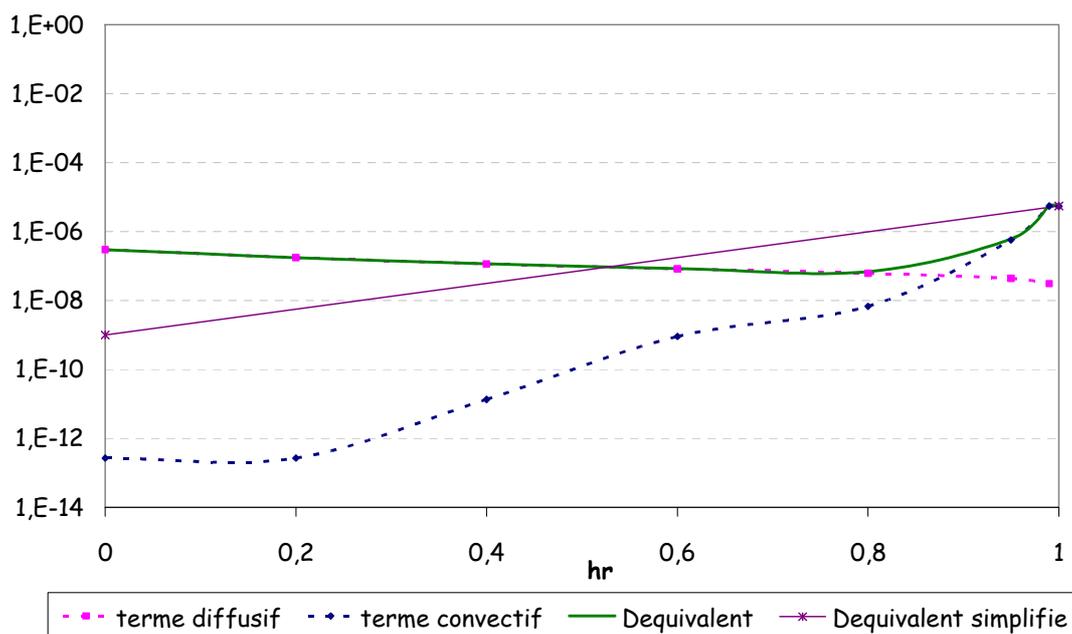


Figure 98. : Flux diffusif et convectif de l'eau en fonction de l'humidité relative

On constate que :

- pour des humidités relatives inférieures à 85%, le terme diffusif est prépondérant ;
- pour des valeurs comprises entre 100% et 85%HR, le transport se fait essentiellement par convection.

Par souci de convergence numérique, on adopte généralement comme fonction équivalente simplifiée de la diffusion hydrique une fonction exponentielle D_w dont l'expression est issue des travaux de Mensi et al. [Mensi et al., 1988] :

$$D_{eq} = D_w = D_w^0 \cdot e^{(\alpha \cdot \text{hr})} \quad (91)$$

Où D_w^0 et α sont des paramètres de calage.

Comme on peut le constater sur la Figure 98, cette formulation paraît légèrement surévaluer le coefficient de transfert équivalent dans la zone de forte humidité et le sous-évaluer dans zone de faible humidité. Ne perdons toutefois pas de vue qu'il s'agit ici d'une échelle logarithmique, et qu'une représentation en échelle vraie ne permettrait pas de voir ces

approximations, la tendance de réduction rapide du coefficient de transfert équivalent étant dans tous les cas bien retranscrite par les différentes modélisations, avec un avantage de taille pour l'approximation proposée par Mensi : la convergence numérique est nettement améliorée par la forme simple de l'équation.

Au final, l'équation de conservation de la masse d'humidité devient :

$$76,820 \frac{\partial hr}{\partial t} = \text{div} \left(D_w^0 \cdot e^{(\alpha \cdot hr)} \cdot \overrightarrow{\text{grad} hr} \right) \quad (92)$$

II Modélisation de la pénétration de la matière active dans le béton

II.1 Modèle considéré

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous voulons modéliser la pénétration de la matière active à 4% par immersion dans une éprouvette de béton de forme cylindrique de rayon R, avec une armature placée à l'axe telle que décrite dans le paragraphe B.VI.2.1. Etant donnée la forme de l'éprouvette, nous avons considéré un modèle axisymétrique de rayon R, où les points sont définis par leur coordonnée radiale r (Figure 99).

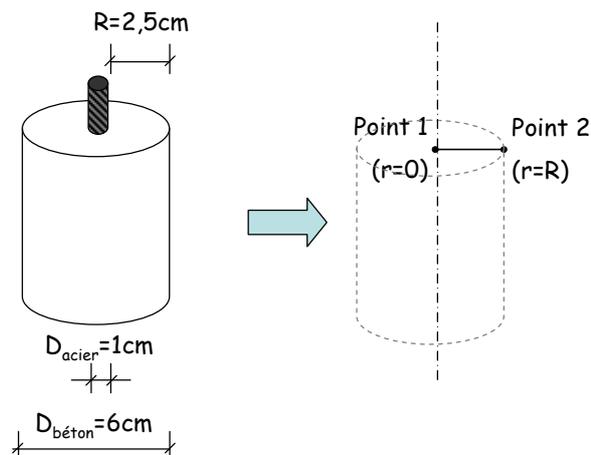


Figure 99. Géométrie utilisée pour la modélisation de la pénétration de la matière active dans le béton

Le maillage utilisé est présenté sur la Figure 100.

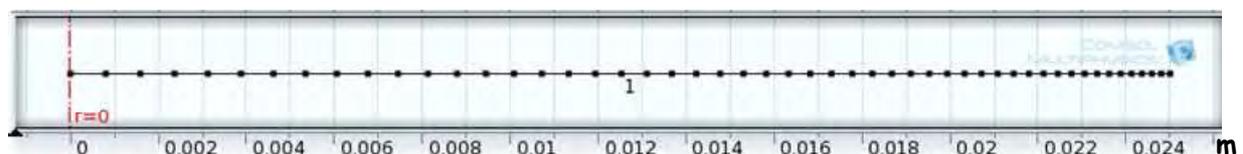


Figure 100. Maillage d'un rayon de l'éprouvette

II.2 Equations constitutives

II.2.1 Conservation de masse de la matière active

La première équation de base est l'équation de conservation de masse de la matière active à 4% qui s'exprime en ces termes :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi.Sr.A) = -\text{div}(\overrightarrow{\Phi}_D^A + \overrightarrow{\Phi}_C^A) + S^A \quad (93)$$

Φ est la porosité du béton, Sr est son degré de saturation et A est la concentration en matière active. Nous utiliserons comme traceur de A le nombre de moles de phosphore qu'il contient. En effet, cette grandeur représentative de la matière active est accessible par mesure ICP.

Le terme de gauche correspond alors à la variation dans le temps de la quantité de matière active à 4% contenue dans la porosité du béton, et qui est donc fonction du niveau de saturation du béton.

Le terme de divergence correspond aux échanges de masse avec le voisinage. Il est constitué de $\overrightarrow{\Phi}_D^A$ et $\overrightarrow{\Phi}_C^A$ qui sont respectivement le flux diffusif et le flux convectif de la matière active à 4% tels que :

$$\overrightarrow{\Phi}_D^A = -D.\overrightarrow{\text{grad}}A \quad (93)$$

$$\overrightarrow{\Phi}_C^A = \overrightarrow{\Phi}_w A \quad (94)$$

Où D est le coefficient de diffusion ionique dans la solution interstitielle du béton.

L'étude de l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés de transfert du matériau cimentaire a montré que ce coefficient de diffusion est fonction de la formation du précipité de phosphate de calcium (cf. §C.IV.3). Nous expliquerons plus loin, dans les études paramétriques, la valeur de D que nous avons adoptée.

$\overrightarrow{\Phi}_w$ est le flux volumique de l'eau liquide dans le béton.

S^A est un terme source qui traduit la possible réaction entre la matière active à 4% et la matrice cimentaire et que nous aborderons ultérieurement.

- Condition initiale

À $t=0$, la concentration initiale en matière active à 4% A_0 dans la porosité du béton est nulle.

- Conditions aux limites

Sur le bord extérieur de l'éprouvette de béton ($r=R$) :

- Lorsque le matériau est mis en contact avec la solution, la concentration en matière active à 4%, A_0 , est égale à la concentration en phosphore total dans la matière active à

4% telle qu'elle a été définie par les mesures ICP, c'est-à-dire $9,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l ou 95 mol/m^3 de solution ;

- Dans le cas contraire, le flux de matière active $\vec{\Phi}^A = 0$.

II.2.2 Conservation de la masse d'eau

La conservation de la masse d'eau dans le matériau saturé se traduit par l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi \cdot Sr) = -\text{div} \vec{\Phi}_w + S^w \quad (95)$$

Où $\vec{\Phi}_w$ est le flux volumique d'eau tel que :

$$\vec{\Phi}_w = -D_w \vec{\text{grad}} Sr \quad (96)$$

D_w est le coefficient de diffusion hydrique équivalent que nous avons déterminé dans le paragraphe §.D.I.3. en adoptant l'approximation proposée par Mensi et al. :

$$D_w = D_w^0 \cdot e^{(\alpha \cdot Sr)} \quad (97)$$

D_w^0 et α des coefficients de calage que nous déterminerons ultérieurement (cf. §.D.II.3).

S^w est la source d'eau. Dans notre cas, $S^w=0$

- Conditions initiales

A $t=0$, le niveau de saturation du béton est égal à Sr_0 (50% ou 75% dans le cas de nos essais).

- Conditions aux limites

Sur le bord extérieur de l'échantillon ($r=R$), la saturation est imposée par une condition aux limites de Dirichlet⁵. La valeur de S_r est définie en fonction des cycles d'imbibition-séchage appliqués sur le matériau dans le paragraphe consacré à l'étude paramétrique.

II.2.3 Réactions secondaires

Dans l'équation de conservation de masse de la matière active à 4%, il y a un terme source S^A qui traduit les réactions de la matière active à 4% avec le béton. Pour avoir la valeur de S^A , nous faisons les hypothèses suivantes.

II.2.3.a. 1^{ère} hypothèse : Dissolution de la matière active en milieu basique

Cette hypothèse est appuyée par les résultats obtenus dans l'étude de la stabilité de la matière active dans un milieu représentatif du béton (§C.III.1.2). Dans le cadre de la modélisation, nous supposons que le pH est suffisamment élevé pour déstabiliser la matière active lorsque le matériau contient de la chaux. Ce qui n'est pas le cas lorsque le matériau est carbonaté, car la chaux se transforme en carbonate de calcium.

Cette réaction de dissolution se traduit par le terme de source S^A pour lequel nous proposons d'adopter une cinétique d'ordre 1 en fonction de la teneur en chaux (CH) et de la teneur en matière active :

$$S^A = K^A \times CH \times A \quad (98)$$

Où K^A est la constante cinétique de la dissolution de la matière active en milieu basique, CH est la concentration en chaux et A est la concentration en matière active.

L'ordre de cinétique de réaction unitaire a été choisi de façon à ce que le produit de réaction soit proportionnel à la concentration de chacun des réactifs et devienne nul dès

⁵ Une condition aux limites de Dirichlet est imposée à une équation différentielle ou à une équation aux dérivées partielles lorsque l'on spécifie les valeurs que la solution doit vérifier sur les frontières/limites du domaine.

que l'un des deux réactifs vient à manquer. Ceci est valable pour toutes les réactions secondaires que nous modélisons dans ce chapitre.

Parallèlement à la dissolution de la matière active, il y a une mise en solution des ions phosphates (P). Compte tenu du fait que cet ion a été choisi comme traceur de la matière active, il vient :

$$\frac{\partial P}{\partial A} = -1 \quad (99)$$

II.2.3.b. 2^{ème} hypothèse : Réaction entre la matière active et la chaux et création d'un précipité de phosphate de calcium

Cette hypothèse est étayée par les résultats des essais réalisés sur les interactions entre la pâte de ciment et la matière active (cf. §C.III.2) et sur les interactions entre la matière active et la chaux (cf. §C.III.3).

Cette réaction se traduit par deux termes de source S^{CH} et S^{PCA} qui expriment respectivement la dissolution de la chaux et la formation du phosphate de calcium (PCA) avec, par mesure de simplification, la même constante cinétique de réaction K^{PCA} et qui mettent en jeu la concentration en chaux (CH) et en phosphates (P).

Les deux réactions ont une cinétique d'ordre 1.

$$S^{CH} = -K^{PCA} \cdot CH \cdot P \quad (100)$$

$$S^{PCA} = K^{PCA} \cdot CH \cdot P \quad (101)$$

La précipitation du phosphate de calcium sous-entend également la réaction des ions phosphates tel que :

$$\frac{\partial P}{\partial PCA} = -1 \quad (102)$$

En tenant compte des deux hypothèses, la transformation des phosphates libres est exprimée par un terme de source de phosphates S^P :

$$S^P = \frac{\partial P}{\partial PCA} S^{PCA} + \frac{\partial P}{\partial A} S^A = -K^A \cdot C \cdot HA - K^{PCA} \cdot CH \cdot P \quad (103)$$

Ces différentes réactions ont donc fait apparaître d'autres composés qui sont la chaux (CH), les phosphates libres (P) et le phosphate de calcium (PCA) que nous allons devoir prendre en compte dans la modélisation numérique comme expliqué dans le paragraphe suivant.

II.2.3.c. 3^{ème} hypothèse : Conservation de la masse de la chaux (CH), des phosphates (P) et du précipité de phosphate de calcium (PCA)

❖ **Chaux CH**

En supposant que les ions calcium n'ont pas le temps de diffuser entre le moment de la dissociation de CH et celui de la précipitation en phosphate de calcium, on peut se passer de la gestion du calcium en phase liquide et ne considérer que le bilan de chaux nécessaire au calcul des termes de source des équations précédentes. La conservation de la masse de chaux dans le béton est exprimée par l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} CH = S^{CH} \quad (104)$$

- Conditions initiales

A $t=0$, la concentration en chaux est égale à la quantité de chaux dans le béton apportée par l'hydratation du ciment.

Pour un dosage moyen en ciment de 375 kg/m^3 de béton, la quantité de calcium dans le béton est d'environ 9300 mol/m^3 de béton. Après l'hydratation du ciment, pour un CEM I, la quantité de chaux représente environ 20% de la quantité totale de calcium [Bary & Sellier, 2004]. D'où une quantité de chaux initiale de l'ordre de 1860 mol par mètre cube de béton. Cette quantité sera prise égale à zéro dans le cas d'un béton préalablement carbonaté, ce qui annulera automatiquement les termes de source des équations 100 et 101.

- Conditions aux limites

Pour $r=R$, on suppose, bien entendu, que le flux de chaux $\overrightarrow{\Phi}_{CH}$ est nul puisqu'il s'agit d'un solide.

❖ **Phosphates libres P**

La conservation de la masse des phosphates dans la solution interstitielle du béton se traduit par la relation :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi.Sr.P) = -\text{div} \overrightarrow{\Phi}_p + S^P \quad (105)$$

Où $\overrightarrow{\Phi}_p$ est le flux volumique d'ions phosphates dans la solution interstitielle tel que :

$$\overrightarrow{\Phi}_p = -D.\overrightarrow{\text{grad}}P \quad (106)$$

D est coefficient de diffusion ionique dans la porosité du béton.

- Conditions initiales

A $t=0$, la concentration initiale en phosphate dans la solution interstitielle est nulle.

- Conditions aux limites

Pour $r=R$, le flux de phosphates $\vec{\Phi}_p = 0$

❖ *Phosphate de calcium PCA*

La conservation de la masse du précipité de phosphate de calcium dans la matrice cimentaire se traduit par la relation :

$$\frac{\partial}{\partial t} \text{PCA} = S^{\text{PCA}} \quad (107)$$

- Conditions initiales

À $t=0$, la concentration en phosphate de calcium est nulle dans la matrice cimentaire.

- Conditions aux limites

Pour $r=R$, le flux de phosphates de calcium est également nul.

II.2.4 Récapitulatif et données numériques

	Equation de conservation de masse	CI	CL (r=R)
Humidité Sr	$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi.Sr) = -\text{div}\left(-D_w^0.e^{(\alpha.Sr)}\overrightarrow{\text{gradSr}}\right)$	Sr ₀	Imposé
Matière active	$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi.Sr.A) = -\text{div}\left(-D.\overrightarrow{\text{gradA}} + \overrightarrow{v_w}A\right) + S^A$ Où $\overrightarrow{\Phi_w} = -D_w^0.e^{(\alpha.Sr)}\overrightarrow{\text{gradSr}}$ Et $S^A = K^A \times CH \times A$	0	(1)
Chaux CH	$\frac{\partial}{\partial t}CH = S^{CH}$ Où $S^{CH} = -K^{PCA} \cdot CH \cdot P$	CH ₀	0
Phosphates libres P	$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi.Sr.P) = -\text{div}\left(-D.\overrightarrow{\text{gradP}}\right) + S^P$ Où $S^P = -K^A \cdot C.H.A - K^{PCA} \cdot CH \cdot P$	0	0
Phosphate de calcium PCA	$\frac{\partial}{\partial t}PCA = S^{PCA}$ Où $S^{PCA} = K^{PCA} \cdot CH \cdot P$	0	0

(1) : la concentration aux limites en matière active est égale à A₀ pendant les phases d'imprégnation, le flux est nul pendant les phases de séchage.

Constantes	Désignation	Valeurs	Unités
Φ	Porosité du béton	0,15	-
Sr ₀	Niveau de saturation initiale de l'éprouvette de béton	0,50	-
K ^A	Constante cinétique de dissolution de la matière active à 4% en milieu basique	10 ^{-10*}	S.I.
A ₀	Concentration en phosphore total dans la matière active à 4%	95	mol/m ³ de béton
CH ₀	Concentration initiale de chaux dans le béton	1860	mol/m ³ de béton
K ^{PCA}	Constante cinétique de dissolution de la chaux et de formation du phosphate de calcium	10 ^{-10*}	S.I.

*Les constantes cinétiques n'étant pas connues, nous leur avons attribué une valeur assez faible afin de limiter l'amplitude des réactions secondaires et de trouver des résultats en accord avec les profils de concentration expérimentaux.

II.3 Calage du modèle de transfert hydrique sur les essais de remontée capillaire

Pour le calage des coefficients D_w^0 et α , nous nous sommes servis des essais d'absorption d'eau effectués sur des éprouvettes de béton (cf. §C.IV.2). D'après ces essais, au bout de 48h, le gain de masse d'eau de l'éprouvette de béton est de 1,6 kg/m² de béton. C'est cette valeur que nous avons essayé de retrouver à partir du modèle considéré.

Il s'agit d'un modèle de dimension 1, représenté par un intervalle de 2,5 cm de longueur où les points sont définis par leur abscisse x (Figure 101).

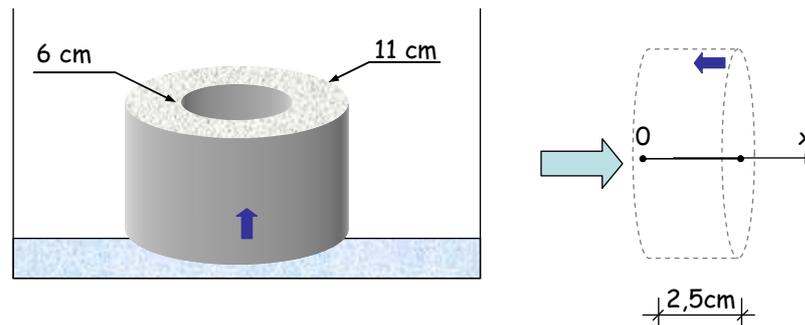


Figure 101. Géométrie du modèle étudié pour le calage du transfert hydrique sur les essais de remontée capillaire

- Conditions initiales

On considère qu'à $t=0$, la valeur initiale de la saturation dans l'éprouvette est $S_{r0}=0,50$.

- Conditions aux limites

Le niveau de saturation sur le bord extérieur de l'échantillon ($x=2,5$ cm) est d'abord égal à S_{r0} ($S_{r0}=0,50$) puis augmente rapidement jusqu'à saturation et reste à saturation pendant 48h. Le gain de masse d'eau obtenu entre 0 et 48 heures (172800 secondes) est présenté sur la Figure 102.

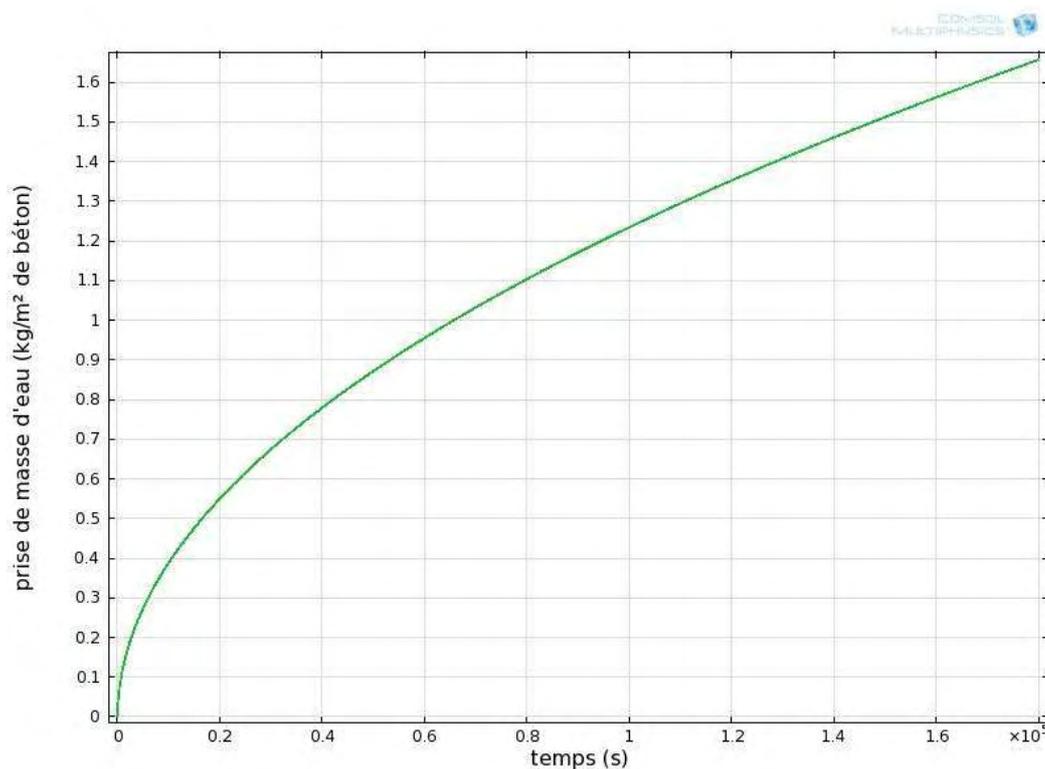


Figure 102. Gain de masse d'eau en fonction du temps d'une éprouvette de béton soumise à l'absorption capillaire

Ce qui nous a permis d'obtenir les valeurs de D_w^0 et α :

$$D_w^0 = 2,78 \cdot 10^{-18} \text{ S.I.} \quad (108)$$

$$\alpha = 20,5 \text{ S.I.} \quad (109)$$

L'équation de conservation de masse de l'humidité devient alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi \cdot Sr) = -\text{div} \left(-2,75 \cdot 10^{-18} \cdot e^{(20,5 \cdot Sr)} \overrightarrow{\text{grad} Sr} \right) \quad (110)$$

La progression du front d'eau dans l'éprouvette est présentée sur la Figure 103 pour des échéances comprises entre 0 et 2 jours (172800 secondes).

On remarque que le front d'eau avance progressivement à l'intérieur de l'éprouvette. Cette dernière est pratiquement saturée au bout de 2 jours.

Notons que le profil en front est dû à la forte non linéarité du coefficient de diffusion hydrique.

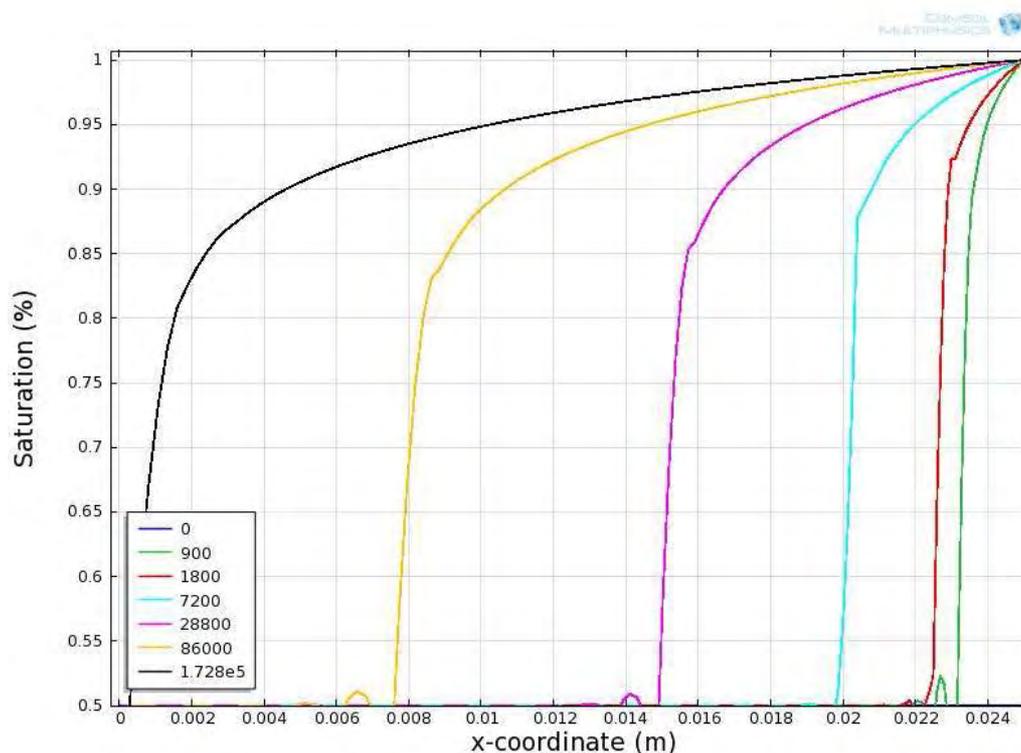


Figure 103. Progression du front d'eau dans une éprouvette de béton soumise à l'absorption capillaire pour différentes échéances en secondes

II.4 Etudes paramétriques de l'imprégnation par la matière active dans les corps d'épreuves cylindrique

Les études paramétriques ont pour but d'analyser l'influence des paramètres suivants :

- En premier lieu, il s'agit d'apprécier l'influence de la présence de chaux (cas sain) ou l'absence de chaux (cas carbonaté) dans les éprouvettes de béton ;
- Dans un deuxième temps, nous avons étudié la variation de la condition aux limites de la saturation en eau imposée sur le bord extérieur de l'éprouvette de béton, en simulant différents cycles d'humidification - séchage ;
- Le dernier paramètre étudié est le taux de saturation initial des éprouvettes. Dans un premier temps nous allons considérer une saturation initiale de 50%.

Nous rappelons que la modélisation de l'imprégnation de la matière active a été réalisée avec la géométrie définie sur la Figure 99 et le maillage présenté sur la Figure 100 où le point 0 représente le centre de l'éprouvette cylindrique.

Dans l'ensemble des simulations suivantes, la durée simulée est de 3 semaines. L'ensemble des équations précédentes constitue un système d'équations aux dérivées partielles résolues simultanément par le logiciel COMSOL Multiphysics.

II.4.1 Béton sain

Un béton sain est caractérisé par la présence de chaux ($CH \neq 0$). Comme nous l'avons mentionné auparavant, la valeur du coefficient de diffusion ionique est fonction de la formation du précipité de phosphate de calcium, donc de la saturation avec la matière active. Les résultats des essais de diffusion (cf. §. C.IV.3) ont montré que dans le béton sain non traité, le coefficient de diffusion ionique $D=3,43 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Après saturation avec la matière active, on a constaté une augmentation du coefficient de diffusion tel que $D=6,21 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

En ce qui concerne le niveau de saturation à l'extrémité de l'éprouvette, nous avons considéré plusieurs cas de figures.

II.4.1.a. 1^{er} cas : Imbibition par immersion prolongée

❖ Hypothèses

Le niveau de saturation pour $r=R$ est d'abord égal à S_{r0} , augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur unitaire et le reste pour toute la durée de la simulation (Figure 104). La solution de saturation contient de la matière active dosée à 4% dont la concentration initiale A_0 est fixée à 95 mol de phosphore par m^3 de solution. Ce cas de figure correspond au protocole que nous avons adopté pour la saturation des éprouvettes utilisées pour la mesure du courant galvanique sur des éprouvettes armées saturées avec de la matière active.

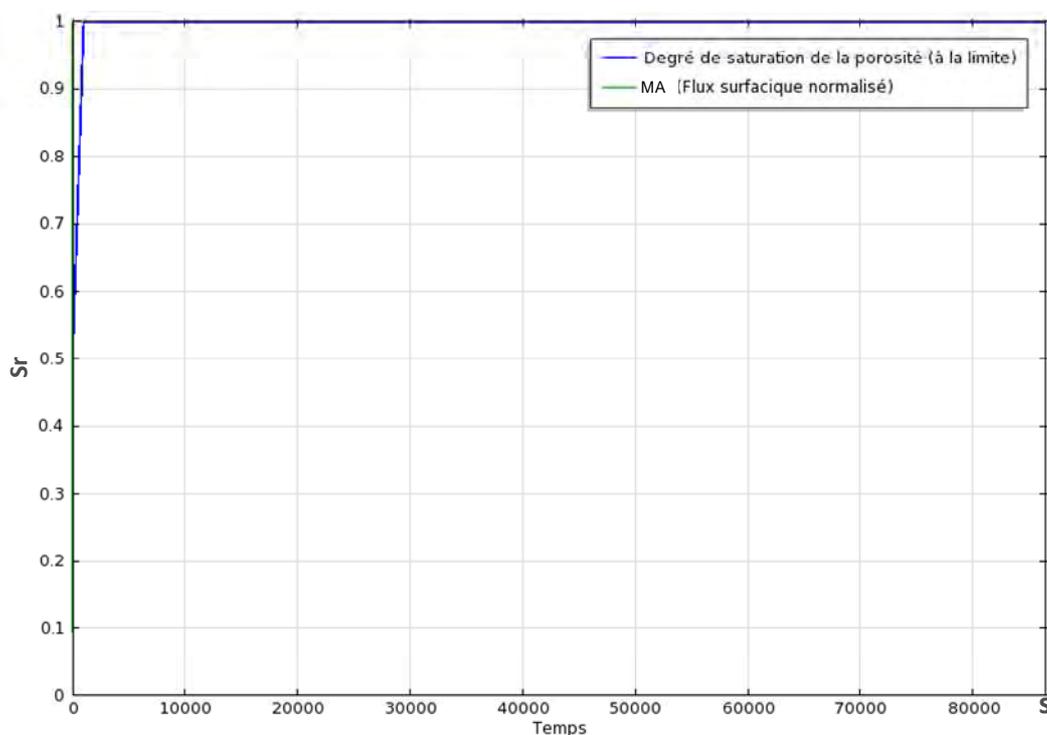


Figure 104. Niveau de saturation en eau et en matière active, pour $r=R$, dans le cas d'une immersion prolongée

❖ Résultats

• Transfert d'humidité

Dans ces conditions, la progression du front d'eau dans l'éprouvette est telle que présentée sur la Figure 105.

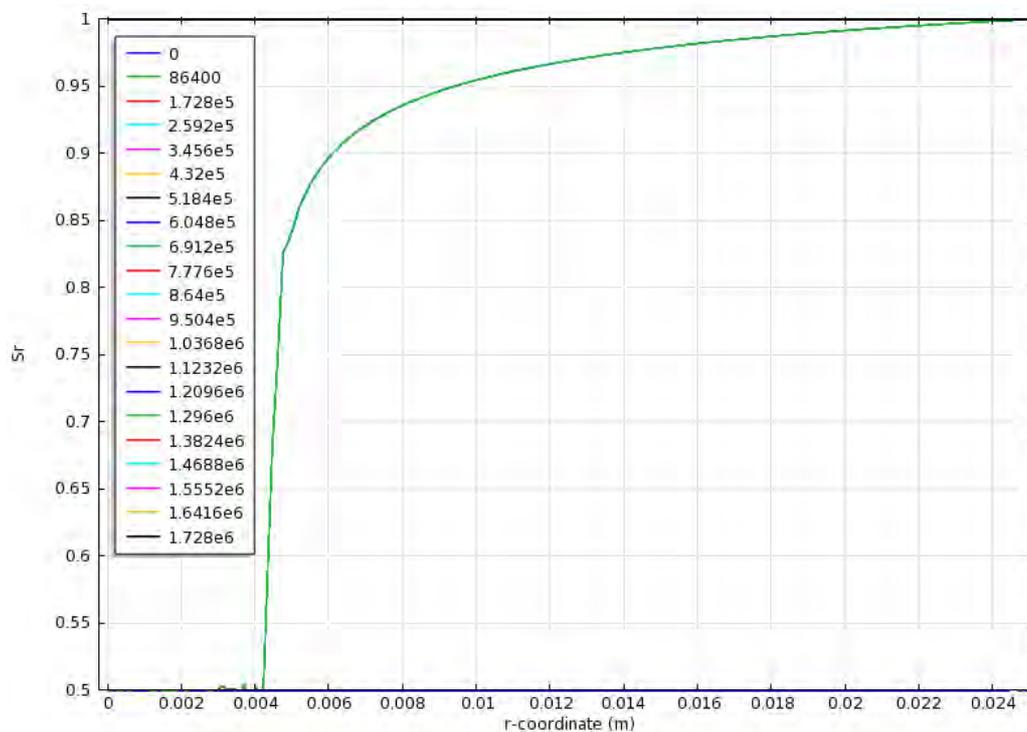


Figure 105. Progression du front d'eau dans une éprouvette de béton soumise à une immersion prolongée, pour différentes échéances en secondes (une échéance = un jour)

On peut voir que la saturation en eau de l'éprouvette augmente rapidement : au bout de 24 h ou 86400 s (courbe verte) le front d'eau atteint presque le point 1 ($r=0$). Au-delà de 24 h, l'éprouvette est totalement saturée. Ensuite, pour toutes les autres échéances $S_r=1$.

• Concentration en matière active

La Figure 106 représente la concentration en matière active dans l'éprouvette saine entre 0 et 20 jours ($1,728 \cdot 10^6$ secondes) d'immersion.

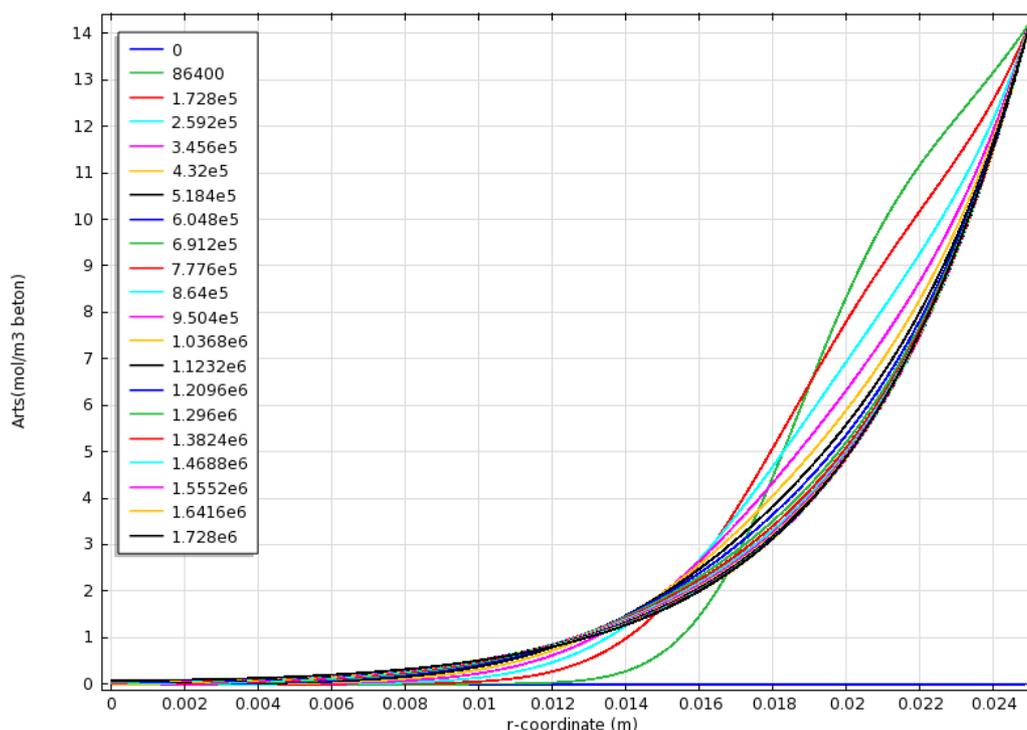


Figure 106. Progression de la concentration en matière active (en mol/m³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton saine soumise à une immersion prolongée, pour différentes échéances

Cette figure nous montre que la matière active pénètre rapidement par convection sur le premier centimètre. Le niveau maximal atteint sur le bord de l'échantillon ($\approx 14 \text{ mol/m}^3$) correspond à la concentration de matière active contenue dans la porosité du béton. Une fois que ce niveau maximal est atteint (au bout de 24 h), la matière active commence à rentrer plus en profondeur dans l'éprouvette, par diffusion. Au bout de 20 jours ($1.728 \cdot 10^6 \text{ s}$), la matière active arrive sur l'armature ($r=0$) en faible quantité (de l'ordre de $0,2 \text{ mol/m}^3$). Ceci est dû au fait que la concentration en matière active tend à diminuer à mesure qu'il rentre dans l'éprouvette étant donné que cette dernière n'est pas totalement sèche au départ ($S_{r_0}=50\%$). Il y a donc un phénomène de dilution de la matière active dans le premier centimètre. Si la condition à la limite est maintenue, une homogénéisation progressive aura lieu, conduisant à un enrichissement progressif en profondeur.

- Réactions secondaires

Les Figure 107, Figure 108, Figure 109 représentent respectivement l'évolution de la quantité de chaux (CH), de phosphates libres (P) et de phosphate de calcium (PCA) dans l'éprouvette de béton sain entre 0 et 20 jours ($1,728 \cdot 10^6$ secondes) d'immersion.

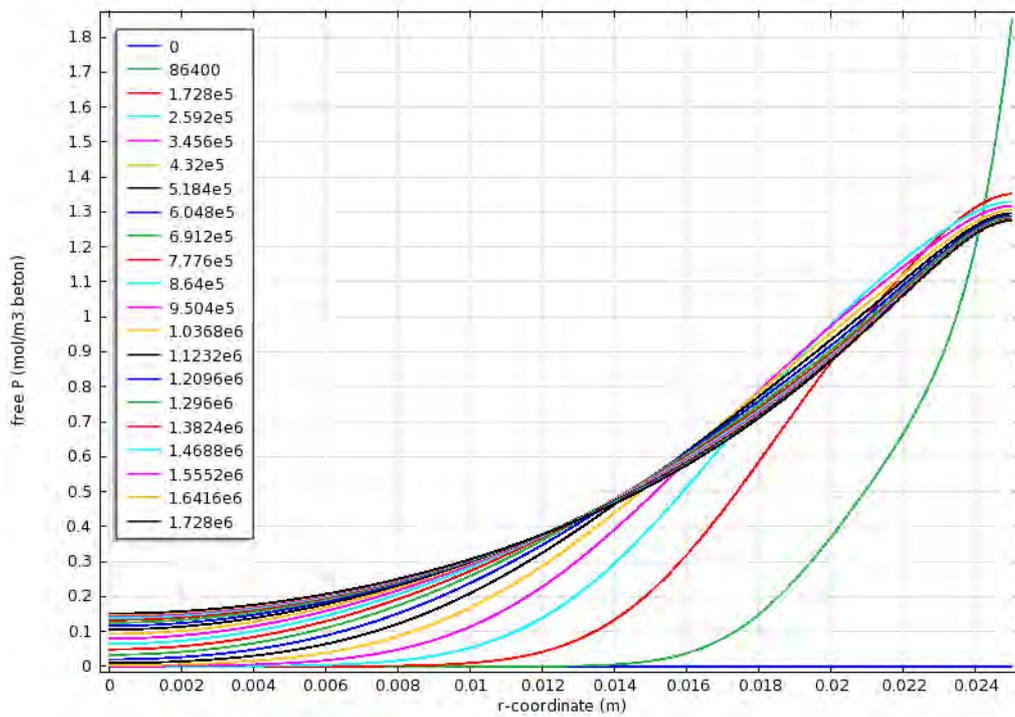


Figure 107. Evolution de la quantité de phosphates libres P (en mol/m³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une immersion prolongée, pour différentes échéances

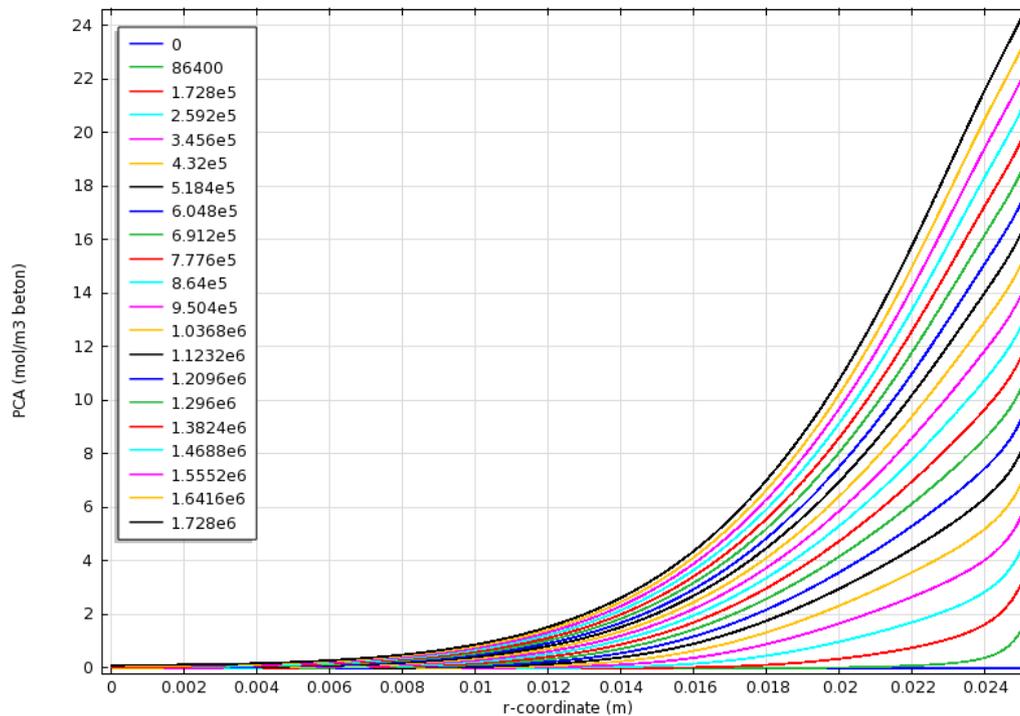


Figure 108. Evolution de la quantité de phosphate de calcium PCA (en mol/m³ de béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une immersion prolongée, pour différentes échéances

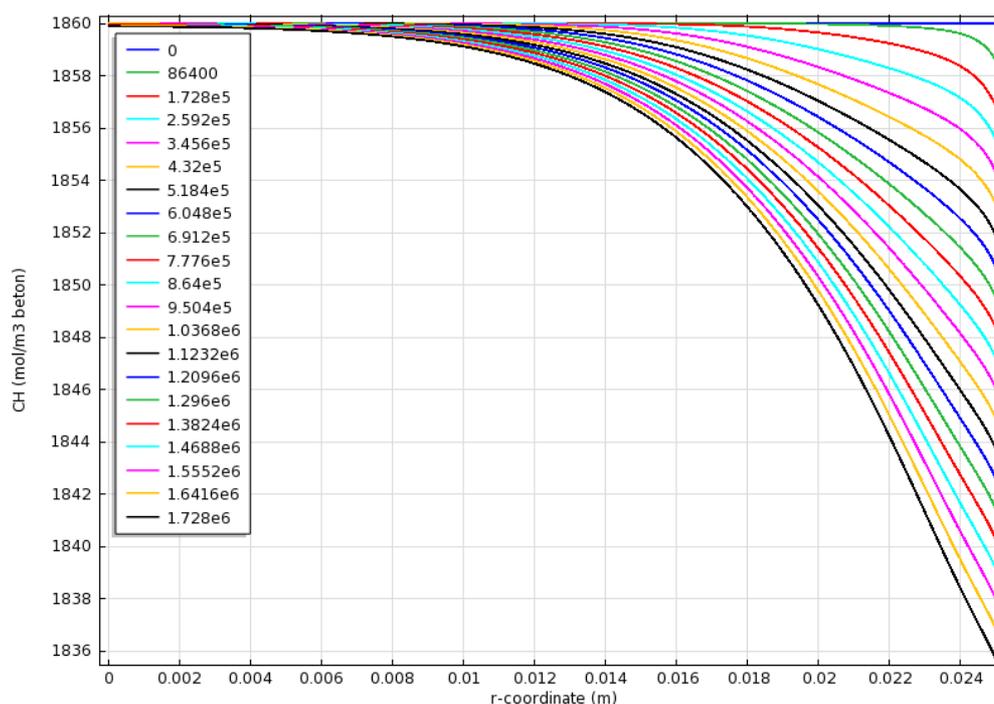


Figure 109. Evolution de la quantité de chaux CH (en mol/m³ de béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une immersion prolongée, pour différentes échéances en secondes

D'après nos hypothèses (cf.§.D.II.2.3), la matière active est partiellement déstabilisée par la basicité contrôlée par la présence de la chaux. Les phosphates libres apparaissent suite à la dissolution de la matière active (Figure 109) et se combinent avec la chaux pour créer du phosphate de calcium (Figure 108). La concentration en chaux est alors affectée par le processus (Figure 109), de manière assez faible compte tenu de la vitesse de réaction adoptée ($K^A=10^{-10}$ S.I.). Notons que si la matière active était moins stable, la réaction serait plus importante et empêcherait d'autant plus la pénétration de la matière active dans le béton sain à cause de la formation du précipité de phosphate de calcium.

II.4.1.b. 2^{ème} cas : Imbibition par un cycle hydrique

❖ Hypothèse

Le niveau de saturation sur le bord extérieur de l'échantillon ($r=R$) est d'abord égal à S_{r0} . Ensuite, l'éprouvette est mise en contact avec la solution contenant de la matière active dosée à 4%. L'humidité augmente alors rapidement jusqu'à saturation de l'extrémité de l'éprouvette ($r=R$). Au bout de 2 heures (7200 s), l'éprouvette n'est plus mise en contact avec la solution. On suppose alors que lorsque le flux d'eau est nul, l'humidité peut ressortir à l'extérieur de l'éprouvette sous forme de vapeur, l'humidité à l'extrémité de l'éprouvette revient alors à son niveau initial S_{r0} . Ce qui n'est pas le cas de la matière active : lorsque le flux d'eau est coupé, le flux de matière active redevient nul (Figure 110).

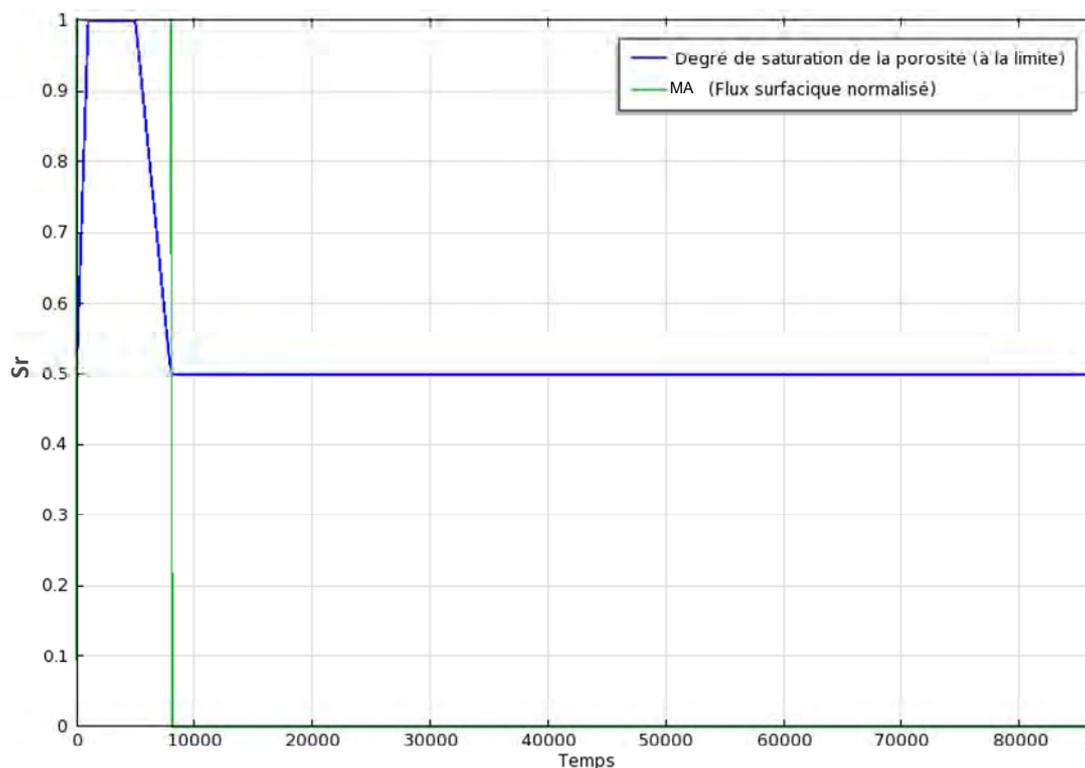


Figure 110. Niveau de saturation en eau et en matière active (MA), pour $r=R$, dans le cas d'une imbibition par un cycle hydrique

Ce cycle correspond à peu près au processus réel d'application de l'inhibiteur à la surface du béton durci. La différence est que dans notre cas, le niveau de saturation initial Sr_0 est bien déterminé.

❖ Résultats

Les résultats de simulations sont présentés en Annexes V (Figure II à Figure VI).

- Humidité

Les résultats de simulation montrent que l'humidité rentre beaucoup moins vite que lorsque l'éprouvette est soumise à une immersion continue. Elle atteint sa valeur maximale ($\approx 0,75$) entre 24 h et 48 h. Au bout de 48 h (172600 s), le niveau de l'humidité commence à diminuer mais le front d'eau continue à rentrer à l'intérieur de l'éprouvette par diffusion jusqu'à une profondeur d'environ 1 cm au bout de 20 jours. La diminution du niveau de saturation en eau a entraîné une discontinuité de l'humidité dans le réseau poreux, ce qui rend encore plus difficile le phénomène de diffusion.

- Concentration en matière active

On constate une diminution de la concentration maximale atteinte sur le bord extérieur de l'éprouvette ($\approx 7 \text{ mol/m}^3$) et de la profondeur de pénétration de la matière active ($\approx 1 \text{ cm}$) par rapport aux valeurs trouvées dans le cas de l'immersion continue. Ceci est normal étant donné que la matière active pénètre par diffusion dans l'éprouvette par le biais de l'humidité qui a également diminué.

- Réactions secondaires

Comme il y a moins de matière active disponible, la cinétique de réaction d'ordre 1 fait qu'il y a également moins de produits de réactions secondaires, c'est-à-dire moins de chaux dissoute, moins de phosphates libres et moins de précipité de phosphate de calcium formé.

II.4.1.c. 3^{ème} cas : Imbibition avec 2 cycles hydriques

❖ Hypothèse

Cette fois-ci, nous avons appliqué deux cycles de saturation de 2 heures chacune, espacées d'une demi-heure, avant de couper définitivement le flux d'eau à l'extrémité de l'éprouvette (Figure 111).

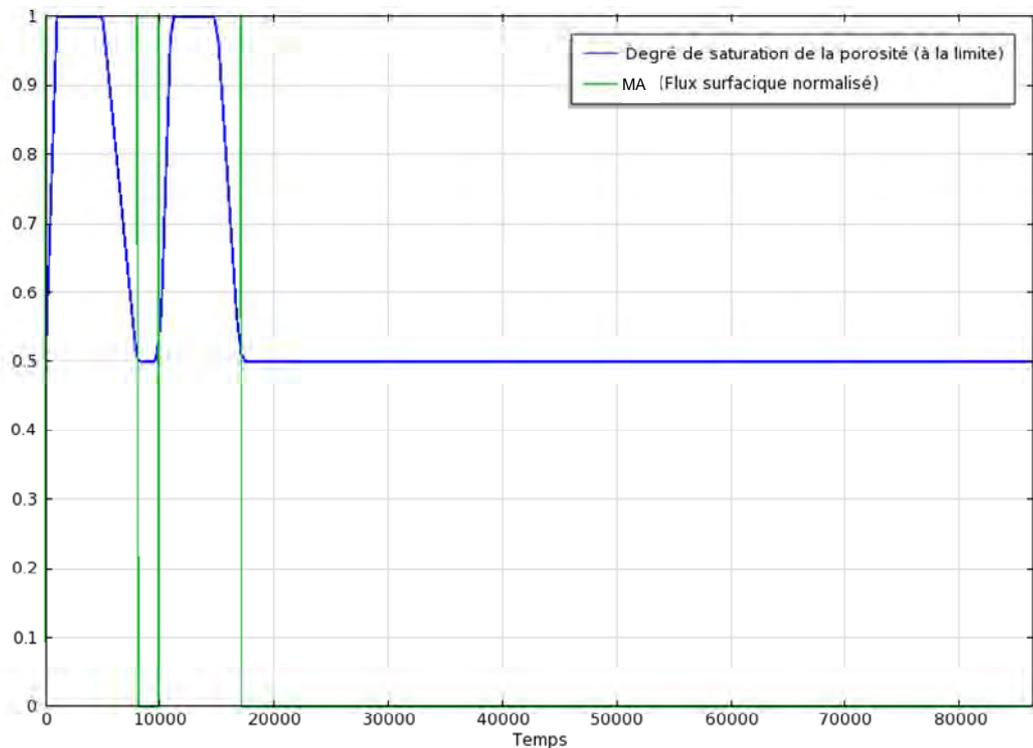


Figure 111. Niveau de saturation en eau et en matière active (MA), pour $r=R$, dans le cas d'une imbibition par deux cycles hydriques

❖ **Résultats**

Les résultats de simulations sont présentés en Annexes V (Figure VII à Figure XI).

- Humidité

Comparé au cas où l'on applique qu'un seul cycle hydrique, le niveau d'humidité maximal atteint est le même ($\approx 0,75$) mais le front d'eau est rentré un peu plus en profondeur ($\approx 1,4$ cm) du fait de l'accroissement de la durée de contact de l'éprouvette avec la solution.

- Concentration en matière active

La concentration maximale atteinte sur le bord extérieur de l'éprouvette est de 10 mol/m^3 . Ce qui a légèrement augmenté par rapport au cas où l'on applique qu'un cycle hydrique. Par contre, la profondeur de pénétration n'a pas augmenté.

- Réactions secondaires

La cinétique des réactions secondaires est sensiblement la même que pour l'application d'un cycle hydrique.

II.4.2 Béton carbonaté

Un béton carbonaté est caractérisé par l'absence de chaux ($\text{CH}=0$). Dans ce cas, toutes les réactions secondaires s'annulent. Par conséquent, le coefficient de diffusion ionique reste constant ($D=2,50 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)

En ce qui concerne le niveau de saturation à l'extrémité de l'éprouvette, nous avons considéré les mêmes cas que pour le béton sain. Les résultats de simulation du transfert hydrique sont alors les mêmes que pour les éprouvettes de béton sain puisqu'ils ne sont pas influencés par la variation de la concentration de chaux vu que la carbonatation n'a pas d'effets très significatifs sur la valeur de la porosité totale.

II.4.2.a. 1^{er} cas : *Imbibition par immersion prolongée*

- Concentration en matière active

La Figure 112 représente l'évolution de la concentration en matière active dans l'éprouvette carbonatée entre 0 et 20 jours ($1,728 \cdot 10^6$ secondes) d'immersion.

D'après cette figure, la matière active pénètre rapidement par convection sur le premier centimètre et atteint la quantité maximale attendue ($\approx 14 \text{ mol/m}^3$) sur le bord de l'échantillon en moins de 24 heures, de la même façon que pour une éprouvette saine. Ensuite, la matière active commence à pénétrer plus en profondeur dans l'éprouvette par diffusion. La concentration en phosphore atteinte au bout de 20 jours ($\approx 0,7 \text{ mol/m}^3$) est supérieure à celle trouvée dans le cas d'une éprouvette saine du fait qu'il n'y a pas de précipité de phosphate de calcium. Cette quantité correspond à un dosage en matière active compris entre 0,2 et 0,3%.

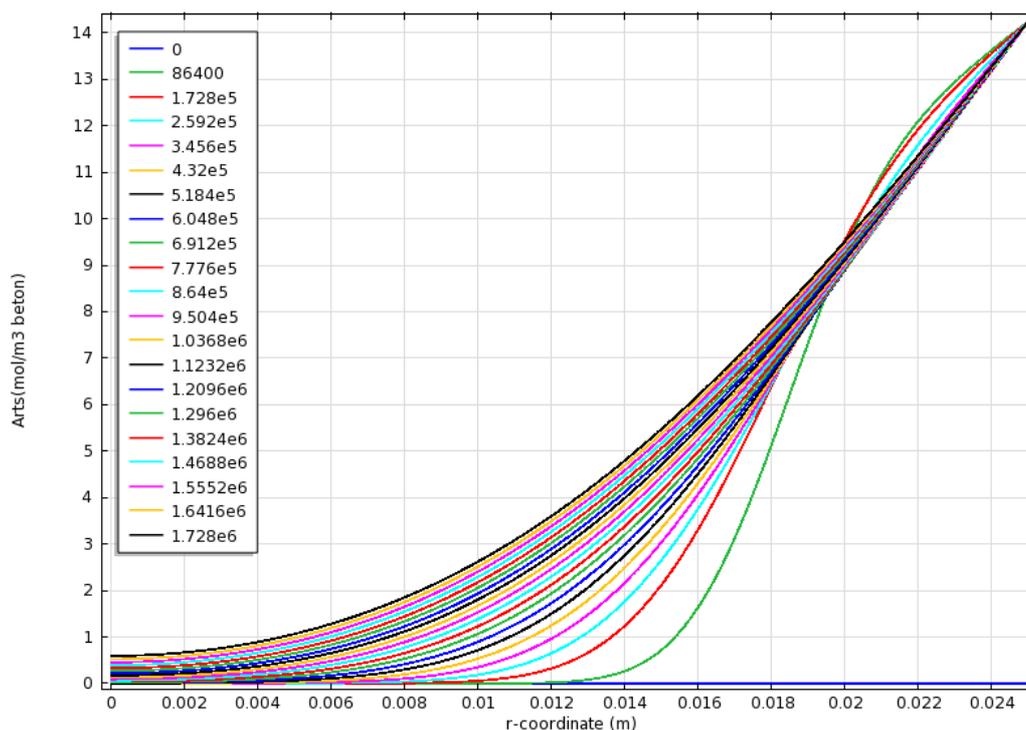


Figure 112. Progression de la concentration en matière active (en mol/m³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton carbonatée soumise à une immersion prolongée, pour différentes échéances

- Réactions secondaires

Etant donné qu'il n'y a pas de réactions secondaires, la quantité de chaux reste égale à 1860 mol/m³ et la quantité de phosphate de calcium reste nulle.

Comme le montre la Figure 113, la concentration en ions phosphates libres continue d'augmenter à mesure que la matière active pénètre par diffusion dans l'éprouvette, du fait de la présence des ions phosphates dans la matière active.

II.4.2.b. 2^{ème} cas : Imbibition par un cycle hydrique

Les résultats de simulations sont présentés en Annexes V (Figure XII et Figure XIII).

- Concentration en matière active

Comme nous l'avons constaté dans le cas du béton sain, la concentration maximale atteinte sur le bord extérieur de l'éprouvette a diminué ($\approx 8,5$ mol/m³) par rapport à la valeur trouvée dans le cas de l'immersion continue. De même, la matière active diffuse beaucoup moins en profondeur.

- Réactions secondaires

Il y a moins de matière active disponible, par conséquent il y a moins de phosphates libres.

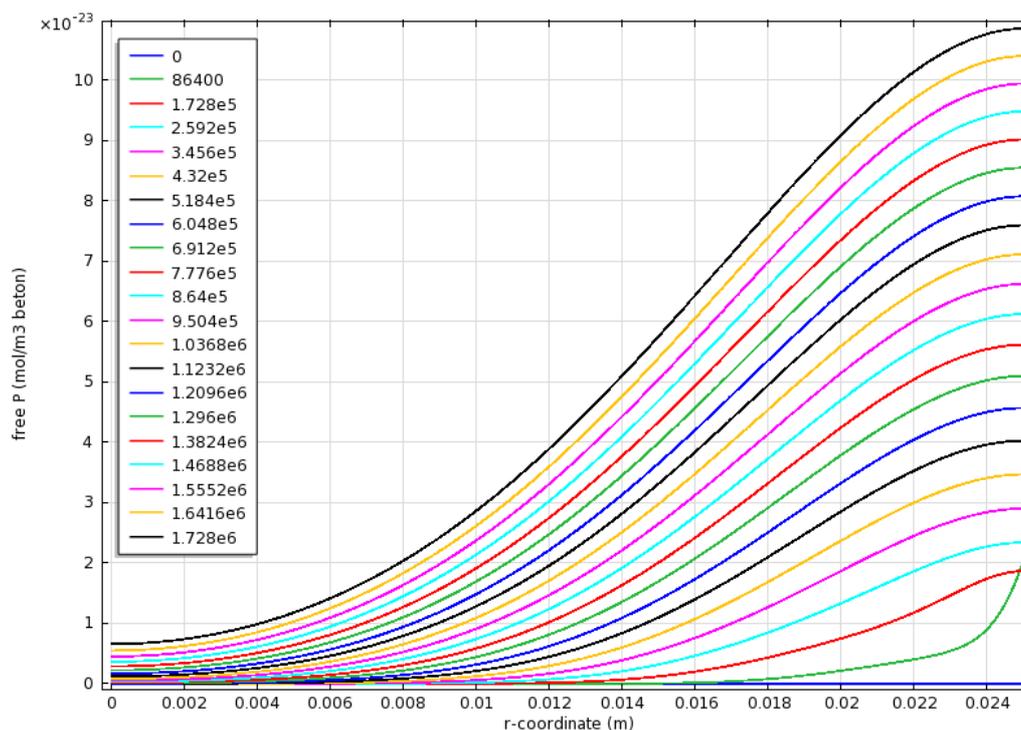


Figure 113. Evolution de la quantité de phosphates libres P (en mol/m³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton carbonaté soumise à une immersion prolongée

II.4.2.c. 3^{ème} cas : Imbibition avec 2 cycles hydriques

Les résultats de simulations sont également présentés en Annexes V (Figure XII et Figure XIII).

- Concentration en matière active

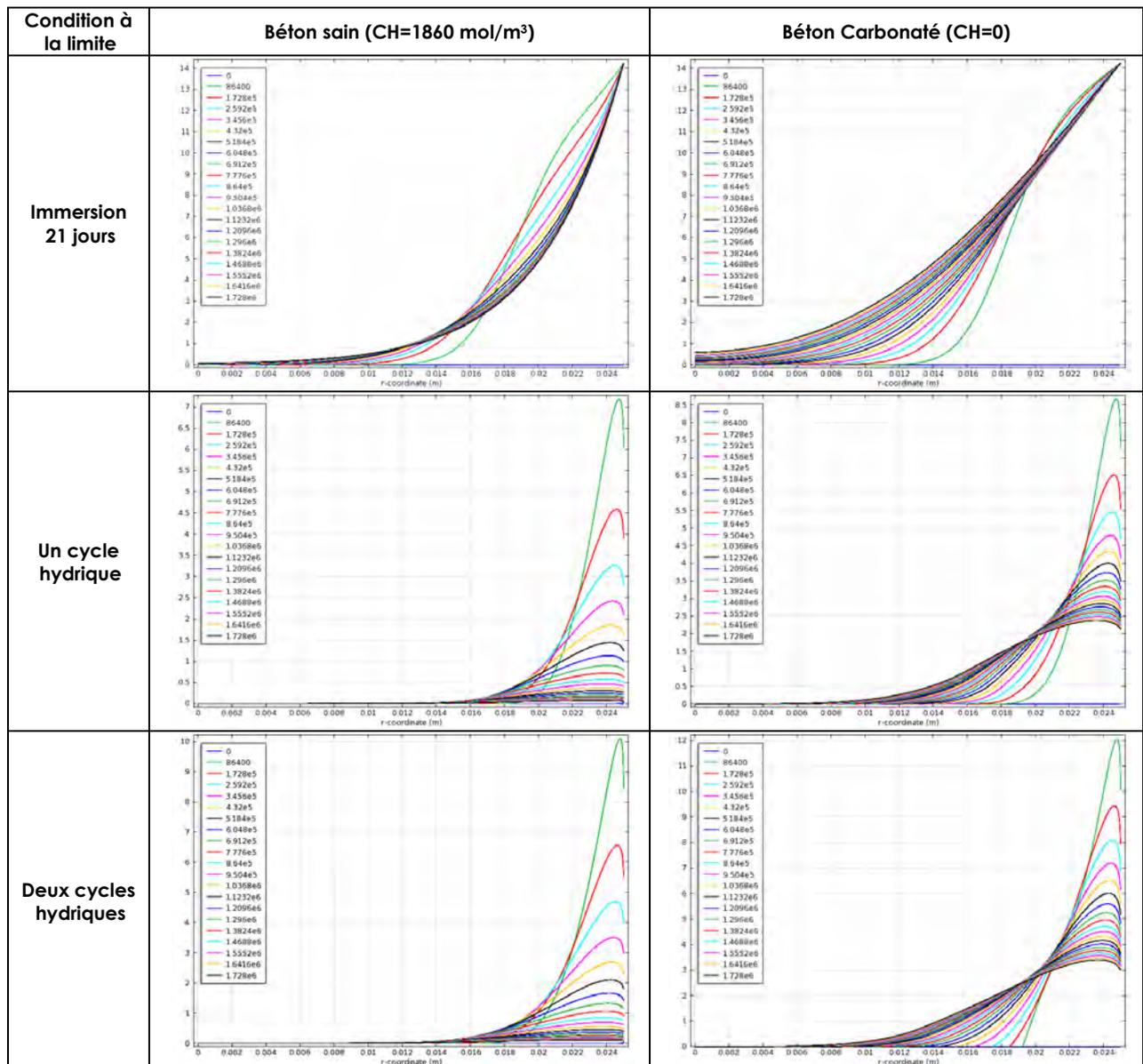
La concentration maximale atteinte sur le bord extérieur de l'éprouvette a légèrement augmenté par rapport au cas où l'on applique qu'un cycle hydrique (12 mol/m³ au lieu de 8,5 mol/m³), mais la profondeur de pénétration n'a pas changé.

- Réactions secondaires

La cinétique de progression des phosphates libres dans l'éprouvette de béton carbonaté est quasiment nulle (de l'ordre de 10⁻²⁴ mol/m³ de béton), c'est la même que lorsqu'on n'applique qu'un cycle hydrique sur un béton carbonaté.

Pour récapituler, nous comparons dans le Tableau 41 les résultats de la simulation de l'évolution de la concentration de matière active pour des échéances comprises entre 0 et 21 jours, dans une éprouvette de béton sain et une éprouvette de béton carbonaté, correspondant à différentes conditions à la limite.

Tableau 41 : Résultats de simulation de l'évolution dans le temps de la concentration de matière active (en mol/m³ de solution interstitielle du béton) dans le cas d'une éprouvette de béton sain et une éprouvette de béton carbonaté ($\Phi=0,15$ et $Sr_0=0,50$), correspondant à différentes conditions à la limite



Ce tableau nous permet de conclure que la matière active rentre mieux dans le béton carbonaté que dans le béton sain. La concentration maximale au niveau de l'acier est obtenue dans le cas d'une immersion continue. Même dans ce cas, la valeur enregistrée reste faible à 21 jours.

II.4.3 Influence du taux de saturation initial S_{r0} sur la pénétration de matière active

Nous avons limité cette dernière étude au béton carbonaté avec deux cycles hydriques. La condition initiale du flux d'humidité et du flux de matière active à l'extrémité de l'éprouvette est présentée sur la Figure 114.

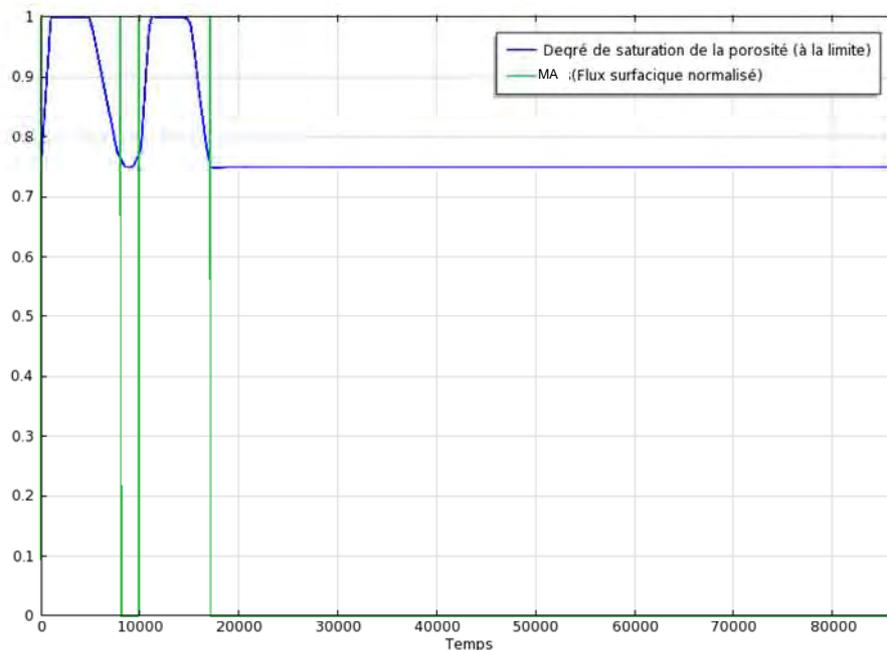


Figure 114. Niveau de saturation en eau et en matière active (MA), pour $r=R$, dans le cas d'une imbibition par deux cycles hydriques pour un niveau de saturation initial de 75%

Le Tableau 42 permet de comparer l'évolution de la concentration de matière active pour des échéances comprises entre 0 et 21 jours, dans une éprouvette de béton carbonaté, correspondant à deux niveaux de saturation initiaux S_{r0} différents : 50% et 75%

Tableau 42 : Evolution dans le temps de la concentration de matière active dans le cas d'une éprouvette de béton carbonaté, soumis à deux cycles hydriques, avec des taux de saturation initiaux S_{r0} différents

Condition à la limite	Béton carbonaté ($S_{r0}=50\%$)	Béton carbonaté ($S_{r0}=75\%$)
Deux cycles hydriques		

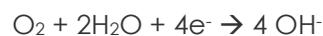
Les résultats de simulation confirment que la quantité de matière active qui pénètre dans l'éprouvette de béton carbonaté est d'autant plus faible lorsque le niveau de saturation initial est élevé du fait d'une dilution plus importante de la matière active.

III Modélisation de l'influence de la matière active sur le courant de corrosion

III.1 Objectifs

Cette section a pour but de synthétiser notre compréhension des phénomènes de corrosion galvanique en présence ou en l'absence de matière active.

Nous supposons dans cette partie, que la concentration en matière active au niveau de l'armature est issue d'un calcul similaire à celui présenté dans le paragraphe précédent. Partant de là, nous souhaitons faire l'inventaire des processus contrôlant le courant galvanique mesuré lors des essais présentés dans le chapitre II et le chapitre III. Ce courant est supposé contrôlé par les processus d'échanges de surface sur les aciers actifs et passif (courbes de Butler-Volmer), mais pas uniquement puisque le transfert de charges de la cathode vers l'anode se fait principalement par des ions hydroxyles issus de la réaction (2):



Il apparaît donc que le courant ne puisse pas excéder une valeur contrôlée par la diffusion des oxygènes en zone non saturée de l'éprouvette semi-émergée et par la diffusion des hydroxyles dans cette même partie et dans l'eau. Dans un premier temps nous allons donc proposer une modélisation explicative de ces processus limitatifs. Dans un second temps nous appliquerons les équations de Butler-Volmer dans le contexte de cet essai. C'est-à-dire en respectant les zones d'échange anodiques et cathodique et en limitant le courant à la valeur issue du modèle de diffusion des ions oxygènes gazeux et hydroxyles.

III.2 Modélisation de la limite diffusive des courants galvaniques

III.2.1 Principe

Avant de modéliser nos essais à partir des courbes idéalisées de Butler-Volmer, nous devons nous assurer que ces courbes sont applicables, c'est-à-dire que la limitation du courant est bien due aux phénomènes d'échange à la surface de l'acier mais pas à la résistance à la diffusion des milieux d'essai (béton non saturé en particulier). Pour cela, nous commencerons par modéliser la production d'hydroxyle et leur diffusion dans les matériaux d'essai en considérant leur géométrie via un maillage tridimensionnel d'un quart de l'essai réel. Ce maillage est autorisé par les symétries du système galvanique modélisé.

Par raison de symétrie, le domaine d'étude est réduit à un quart de l'éprouvette carbonatée contenant l'armature active et la moitié d'une éprouvette saine contenant l'armature passive (Figure 115). Le maillage utilisé est présenté sur la Figure 116.

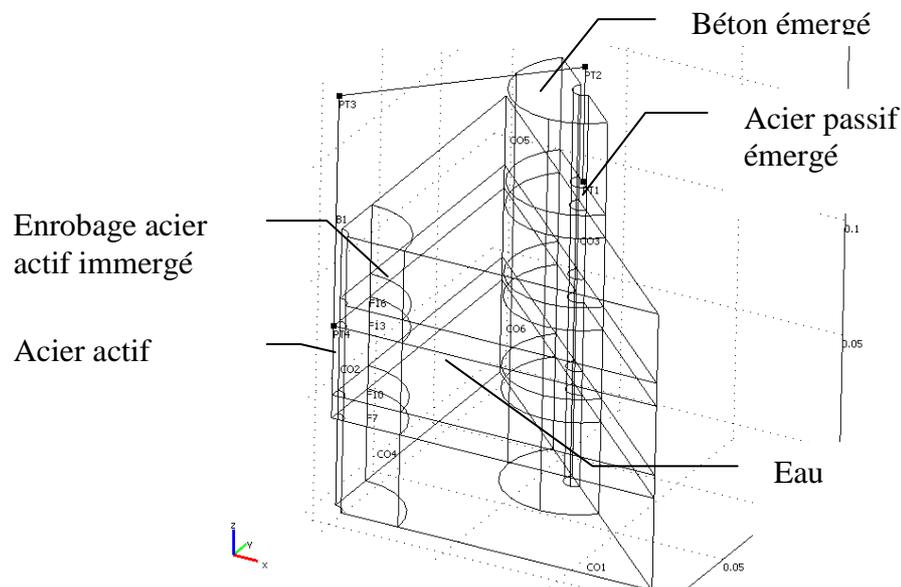


Figure 115. Zones géométrique utilisée pour la modélisation des flux ioniques en corrosion galvanique

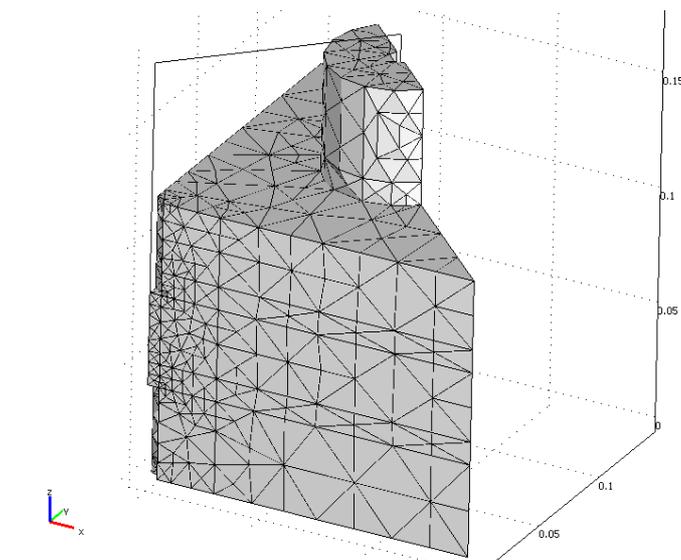


Figure 116. Maillage utilisé pour la modélisation des flux ioniques en corrosion galvanique

III.2.2 Equations constitutives

Les réactions qui interviennent comprennent :

- Le transfert d'humidité dans la partie émergée de l'éprouvette passive ;
- Le transfert de l'oxygène dans la partie émergée de l'éprouvette passive ;
- La réaction de l'oxygène au niveau de l'acier passif ;
- Le transfert des ions hydroxydes de la partie émergée de l'éprouvette passive vers l'armature active.

III.2.2.a. Modélisation du transfert d'humidité hr en milieu non saturé

Selon l'équation (92), la conservation de la masse de l'humidité est simplifiée par la relation de Mensi et al. :

$$76,820 \frac{\partial hr}{\partial t} = \text{div} \left(D_w^0 \cdot e^{(\alpha \cdot hr)} \cdot \overrightarrow{\text{grad} hr} \right)$$

D_w^0 et α sont définis dans le paragraphe D.II.3. L'équation de conservation de l'humidité devient alors :

$$76,820 \frac{\partial hr}{\partial t} = \text{div} \left(2,75 \cdot 10^{-18} \cdot e^{(20,5 \cdot hr)} \cdot \overrightarrow{\text{grad} hr} \right)$$

❖ Conditions initiales

A $t=0$, l'humidité initiale de l'éprouvette hr_0 est égale à l'humidité relative de la pièce hr_{ext} .

❖ Conditions aux limites

Les différentes zones d'application des conditions aux limites de l'humidité sont représentées sur la Figure 117.

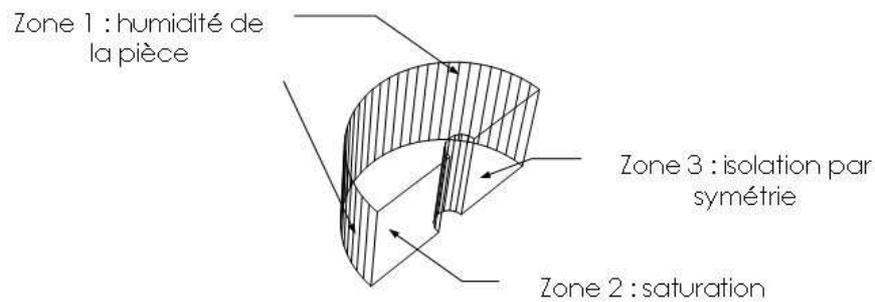


Figure 117. Zones d'application des conditions aux limites de l'humidité sur l'éprouvette de béton émergée

Les conditions aux limites de l'éprouvette émergée sont telles que :

- Sur la zone 1 : l'humidité relative est égale à celle de la pièce, c'est-à-dire hr_{ext} ;
- Sur la zone 2 : la limite en contact avec l'eau est supposée saturée donc $hr=1$;
- Sur la zone 3 : le plan de symétrie est isolé.

III.2.2.b. Modélisation du transfert d'oxygène O_2 en milieu non saturé

C'est le flux d'oxygène entrant dans la partie émergée des éprouvettes de béton saines qui est à l'origine du phénomène de corrosion.

La conservation de la masse d'oxygène se traduit par l'équation :

$$\frac{\partial m_{O_2}}{\partial t} = -\text{div} \vec{w}_{O_2} \quad (111)$$

Où le terme capacitif est défini par :

$$\frac{\partial m_{O_2}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{O_{2air} M_{O_2}}{RT} \Phi(1-S_r) \right] = \frac{\partial}{\partial t} [O_2 \Phi(1-S_r)] \quad (112)$$

O_{2air} est la concentration en oxygène de l'air tel que $O_{2air} = 21\% \frac{P_{atm}}{RT}$, car il y a environ 21% d'oxygène dans l'air ; M_{O_2} est la masse molaire de l'oxygène et O_2 est la concentration en oxygène.

Le flux diffusif de l'oxygène est gouverné par la loi de Fick, tel que :

$$\vec{w}_{O_2} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}O_2} \quad (113)$$

Où $D=R_d D_0$ tel que D_0 est le coefficient de diffusion d'un gaz hors milieu poreux et R_d est la résistance du milieu poreux à la diffusion des gaz (cf. §.D.I.3).

Au bilan, l'équation de conservation devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} [O_2 \Phi(1-S_r)] = -\text{div} \left[-R_d D_0 \cdot \overrightarrow{\text{grad}O_2} \right] \quad (114)$$

$$\Phi(1-S_r) \frac{\partial}{\partial t} O_2 = -\text{div} \left[-R_d D_0 \cdot \overrightarrow{\text{grad}O_2} \right] \quad (115)$$

❖ Conditions aux limites

Les différentes zones de définition des conditions aux limites du flux d'oxygène sont présentées sur la Figure 118.

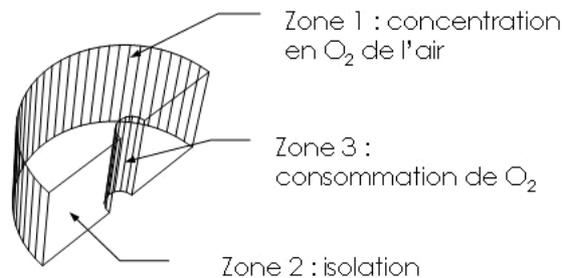


Figure 118. Zones d'application des conditions aux limites du flux d'oxygène sur l'éprouvette de béton émergée

Les conditions aux limites du transfert d'oxygène sont telles que :

- Sur la zone 1 : la concentration en oxygène correspond à celle de l'air O_{2air} ;
- Sur la zone 2 : le plan en contact avec l'eau, par conséquent de l'oxygène, est supposé isolée ;
- Sur la zone 3 : On fait l'hypothèse que tout l'oxygène qui arrive de la partie émergée du béton est consommée à la surface de l'acier à partir de la demi-réaction cathodique de la corrosion, ce qui permet d'imposer que $O_2=0$, et de laisser le logiciel calculer le flux en fonction de la vitesse de transfert en zone non saturée.

III.2.2.c. Modélisation du transfert des ions hydroxydes

Le flux d'hydroxyle se fait dans le sens contraire du courant c'est-à-dire de l'acier passif vers la partie immergée de l'éprouvette saine, traverse l'eau avant d'arriver dans l'éprouvette carbonatée immergée jusqu'à l'acier actif. On différencie l'équation de transfert des ions hydroxydes

- dans l'éprouvette de béton non saturée ;
- dans l'éprouvette de béton saturée ;
- dans l'eau.

Dans tous les cas, l'équation bilan s'écrit :

$$\frac{\partial m_{OH}}{\partial t} = -\text{div} \vec{w}_{OH} \quad (116)$$

Le terme capacitif est donné par l'équation :

$$\frac{\partial m_{OH}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [\Phi S_r OH^-] = \Phi S_r \frac{\partial}{\partial t} OH^- \quad (117)$$

Le flux diffusif des ions hydroxydes dans le béton non saturé est gouverné par la loi de Fick, tel que :

$$\vec{w}_{OH} = -D_{OH} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} OH^- \quad (118)$$

Au bilan, on obtient :

$$\Phi S_r \frac{\partial}{\partial t} OH^- = -\text{div}(-D_{OH} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} OH^-) \quad (119)$$

❖ Dans l'éprouvette de béton non saturée

Le coefficient de diffusion des hydroxydes est tel que :

$$D_{OH} = D_{OH}^{\text{béton}} \cdot R_{d_{OH}} \quad (120)$$

$D_{OH}^{\text{béton}}$ est le coefficient de diffusion des ions hydroxydes dans le béton et $R_{d_{OH}}$ est la résistance du béton à la diffusion des ions hydroxydes.

L'équation de conservation devient :

$$\Phi S_r \frac{\partial}{\partial t} OH^- = -\text{div}(-D_{OH}^{\text{béton}} \cdot R_{d_{OH}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} c_{OH}) \quad (121)$$

❖ *Dans l'éprouvette de béton saturée*

Dans le béton saturé $S_r=1$ et $R_{d_{OH}}=1$ on obtient alors :

$$\Phi \frac{\partial}{\partial t} OH^- = -\text{div}(-D_{OH}^{\text{béton}} \overrightarrow{\text{grad}} OH^-) \quad (122)$$

❖ *Dans l'eau*

Le terme capacitif est donné par l'équation :

$$\frac{\partial m_{OH}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} OH^- \quad (123)$$

Le coefficient de diffusion est égal au coefficient de diffusion des hydroxyles dans l'eau :

$$D_{OH} = D_{OH}^{\text{eau}}$$

L'équation de conservation des hydroxyles s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} OH^- = \text{div}(-D_{OH}^{\text{eau}} \overrightarrow{\text{grad}} OH^-) \quad (124)$$

❖ *Conditions aux limites*

Les différentes zones d'application des conditions aux limites sont représentées sur la Figure 119.

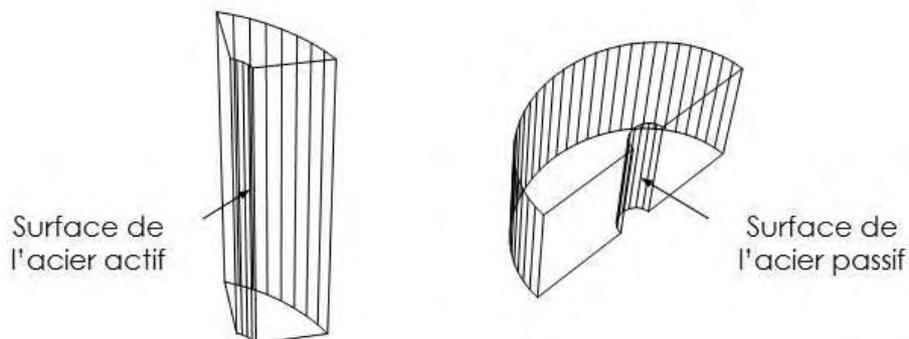


Figure 119. Zones d'application des conditions aux limites du flux d'hydroxyles

- A la surface de l'acier passif (éprouvettes de béton sain)

On fait l'hypothèse que le flux sortant d'ions hydroxyle soit égal au flux entrant d'oxygène. Comme il s'agit d'un flux ionique, le flux d'oxygène est multiplié par le coefficient de stœchiométrie (égal à 4) pour que l'équation (2) soit en équilibre :

$$\left(\vec{\Phi}_{OH^-} \cdot \vec{n} \right)_{\text{imposé}} = \left(\vec{\Phi}_{O_2} \cdot \vec{n} \right)_{\text{calculé}} \times 4 \quad (125)$$

Où $\vec{\Phi}_{OH^-}$ est le flux d'hydrogène sortant, $\vec{\Phi}_{O_2}$ est le flux entrant d'oxygène, \vec{n} est le vecteur normal.

- A la surface de l'acier actif (éprouvette de béton carbonaté)

La concentration en OH⁻ au niveau de l'acier actif est imposée nulle. Cela ne signifie pas qu'elle est nulle dans la réalité mais que le surplus d'ions OH⁻ généré sur l'acier passif est totalement consommé lorsqu'il arrive sur l'acier actif. Il s'agit donc d'une méthode pour imposer une condition à la limite de Dirichlet permettant par conséquent de laisser le logiciel calculer le flux.

III.2.3 Récapitulatif et applications numériques

Tableau 43 : Récapitulatif des équations de conservation de masse pour la modélisation de la limite diffusive des courants galvaniques

		Equations de conservation de la masse	CI	CL
Humidité hr	Béton émergé	$76,820 \frac{\partial hr}{\partial t} = \text{div}\left(2,75 \cdot 10^{-18} \cdot e^{(20,5 \cdot Sr)} \overrightarrow{\text{grad}Sr}\right)$	hr _{ext}	cf. Figure 117
O ₂	Béton émergé	$\Phi(1-S_r) \frac{\partial}{\partial t} O_2 = -\text{div}\left[-R_d D_0 \cdot \overrightarrow{\text{grad}O_2}\right]$	O _{2air}	cf. Figure 118
OH ⁻	Béton émergé	$\Phi S_r \frac{\partial}{\partial t} OH^- = -\text{div}\left(-D_{OH}^{\text{béton}} \cdot R_{d_{OH}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}c_{OH}}\right)$	-	cf. Figure 119
	Béton saturé	$\Phi \frac{\partial}{\partial t} OH^- = -\text{div}\left(-D_{OH}^{\text{béton}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}OH^-}\right)$	-	
	Eau	$\frac{\partial}{\partial t} OH^- = -\text{div}\left(-D_{OH}^{\text{eau}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}OH^-}\right)$	-	

Tableau 44 : Définition des différentes constantes pour la modélisation du transfert d'humidité

Constantes	Désignation	Valeurs	Unités
hr _{ext}	Humidité relative de la pièce de réalisation de l'essai	75	%
O _{2air}	Concentration en oxygène de l'air	8,74	mol.m ⁻³
Φ	Porosité	15	%
D _{OH} ^{béton}	Coefficient de diffusion des hydroxyles dans le béton	6.10 ⁻¹¹	m ² /s
D _{OH} ^{eau}	Coefficient de diffusion des hydroxyles dans l'eau	5,3.10 ⁻⁹	m ² /s

Tableau 45 : Définition des différentes expressions scalaires pour la modélisation du transfert d'humidité

R _d	Résistance du béton à la diffusion des gaz	$\Phi^{2,74} (1-S_r)^{4,20}$
D ₀	Coefficient de diffusion hors milieu poreux	$0,217 \cdot 10^{-4} \times \frac{P_{\text{atm}}}{P_v} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,88}$
p _v	Pression de vapeur	hr x p _v sat
R _{dOH}	Résistance du béton à la diffusion des ions OH ⁻	S _r ^{7/3}

Les autres constantes ou expressions scalaires sont déjà définies dans le paragraphe D.I.3.4.

III.2.4 Résultats

Le but de la modélisation est de quantifier le flux de courant en fonction des conditions aux limites hydriques de la zone de béton émergée.

La Figure 120 donne un aperçu des différents résultats :

- En coupe et en couleurs : on peut voir la répartition de l'humidité relative dans l'éprouvette de béton émergée : à la surface en contact avec l'eau, le niveau de saturation est égal à 1 et à l'extrémité de l'éprouvette elle est égale à l'humidité relative de la pièce qui est de l'ordre de 75%;
- Les flèches représentent le flux d'oxygène qui entre dans l'éprouvette de béton émergé jusqu'à la partie émergée de l'acier passif ;
- Les tubes de courant représentent le flux de courant allant de la partie émergée de l'acier passif vers l'acier actif.

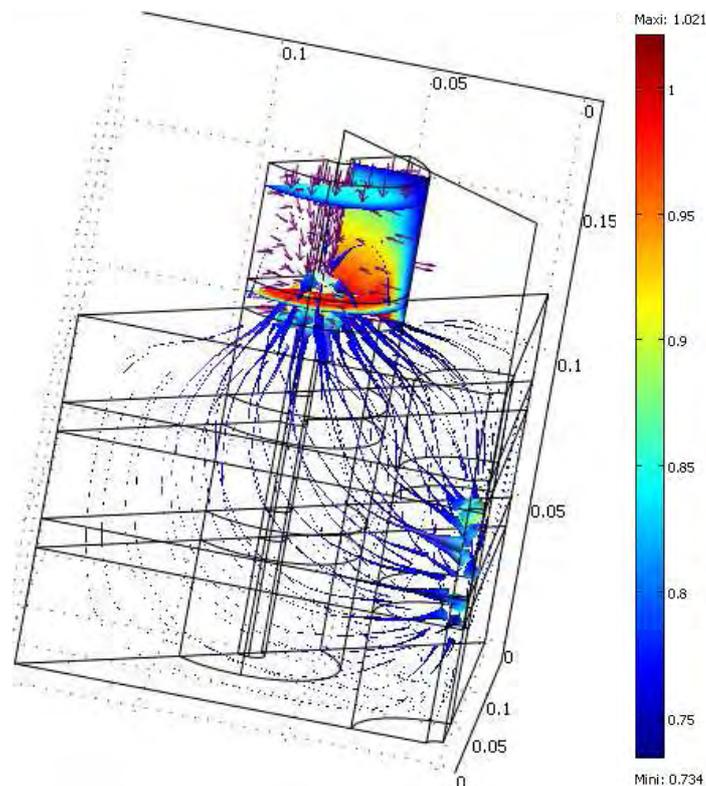


Figure 120. Résultats de simulation du transfert d'humidité (coupe en couleurs) et de la diffusion de l'oxygène (flèches) et des ions hydroxydes (tubes de courant)

Nous avons fait une étude paramétrique de l'effet de l'humidité relative ambiante autour de l'éprouvette sur la limitation du courant.

Le courant de corrosion est calculé par la relation :

$$I = \left[\int_{S_a} \vec{\Phi}_{\text{OH}^-} \cdot \vec{n} \cdot dS_a \right] \times F \times 4 \quad (126)$$

Où $\vec{\Phi}_{\text{OH}^-}$ est le flux d'hydroxydes sortant de l'acier passif et S_a est la surface de l'acier actif calculée automatiquement par le logiciel à partir de la géométrie maillée.

Comme il s'agit d'un flux ionique, le résultat de l'intégration est multiplié par la constante de Faraday F pour avoir l'intensité du courant et par 4 pour prendre en compte la symétrie du problème.

Les résultats sont présentés sur la Figure 121.

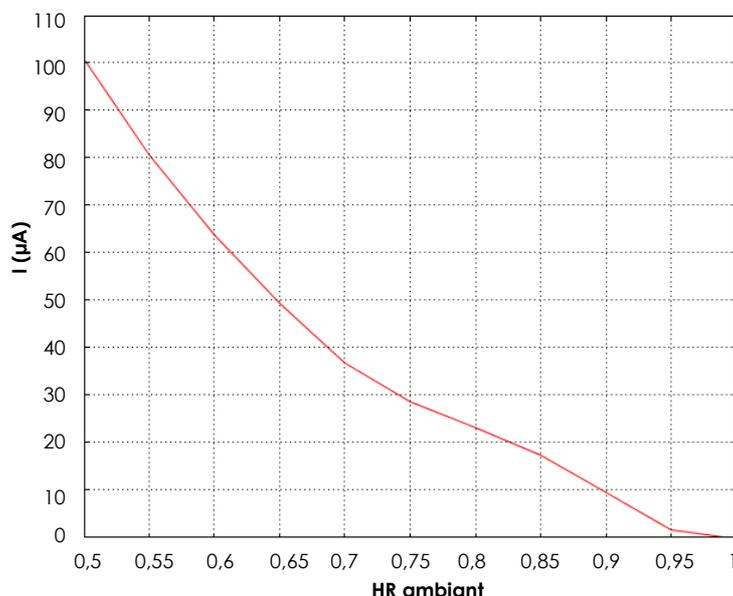


Figure 121. Limitation du courant (μA) en fonction de l'humidité relative de l'ambiance des essais

Cette figure nous montre que le courant de corrosion est fortement limité par l'humidité relative ambiante. Par exemple, pour une humidité relative dans la pièce où a lieu l'essai de l'ordre de 70%, le courant maximal est de l'ordre de 40 μA . Notons à ce niveau qu'une légère variation de la forme de l'isotherme hydrique ou de la porosité de l'éprouvette dans la zone émergée peut conduire à de fortes variations du courant. Une variation de l'humidité relative dans la pièce (ou de la température, ce qui revient quasiment au même) aura également des conséquences significatives sur le courant galvanique maximal possible.

III.3 Etude théorique de la corrosion galvanique intégrant la limite diffusive

Nous proposons une analyse des résultats de l'essai de corrosion galvanique mis en œuvre dans la troisième partie de cette thèse (cf. §C.V.2.1). Ce travail a pour but de tester nos hypothèses de modélisation en comparant les résultats obtenus aux résultats expérimentaux.

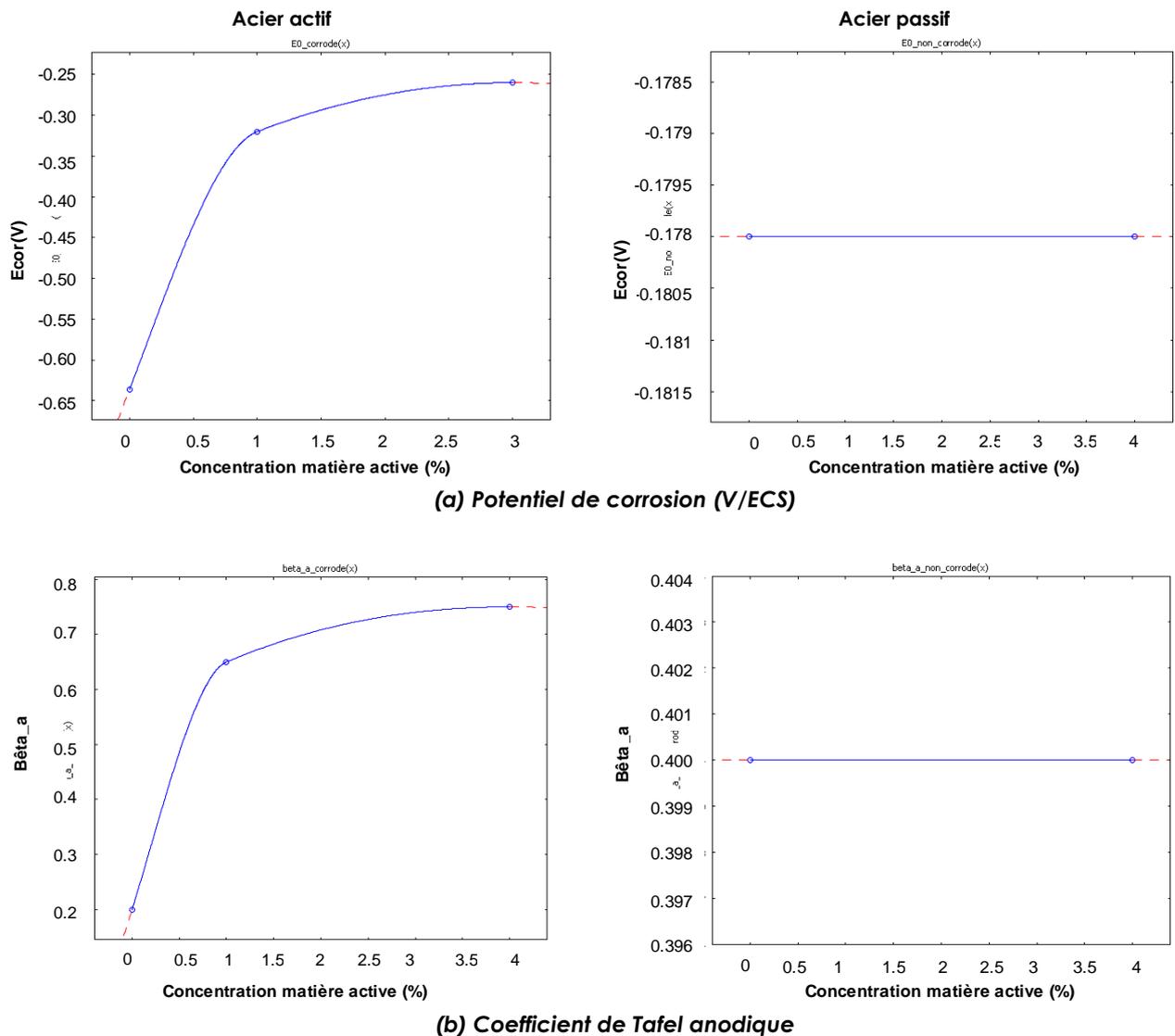
Le paragraphe est divisé en 3 parties :

- Dans un premier temps, nous allons modéliser l'influence de la matière active sur les coefficients de Tafel et le courant de corrosion, en milieux passif et actif ;

- A partir de ces résultats, nous allons modéliser les courbes de Butler-Volmer en intégrant les résultats de l'étude précédente concernant la limite diffusive sur le courant, d'abord pour les éprouvettes sans matière active ;
- Dans la troisième partie, nous allons faire la même opération sur les éprouvettes de béton saturées avec différentes concentrations en matière active.

III.3.1 Modélisation de l'influence de la matière active sur la corrosion

Nous avons calé les courbes ci-dessous donnant les coefficients de l'équation de Butler-Volmer en fonction de la concentration en matière active, à partir des résultats issus des courbes de polarisation obtenues à partir de l'immersion d'acier en solution (sans béton) (cf. §. C.V.1). Nous pouvons alors exprimer les différents paramètres en fonction de la concentration en matière active au contact de l'acier et selon que l'armature soit active ou passive (Figure 122 a à d).



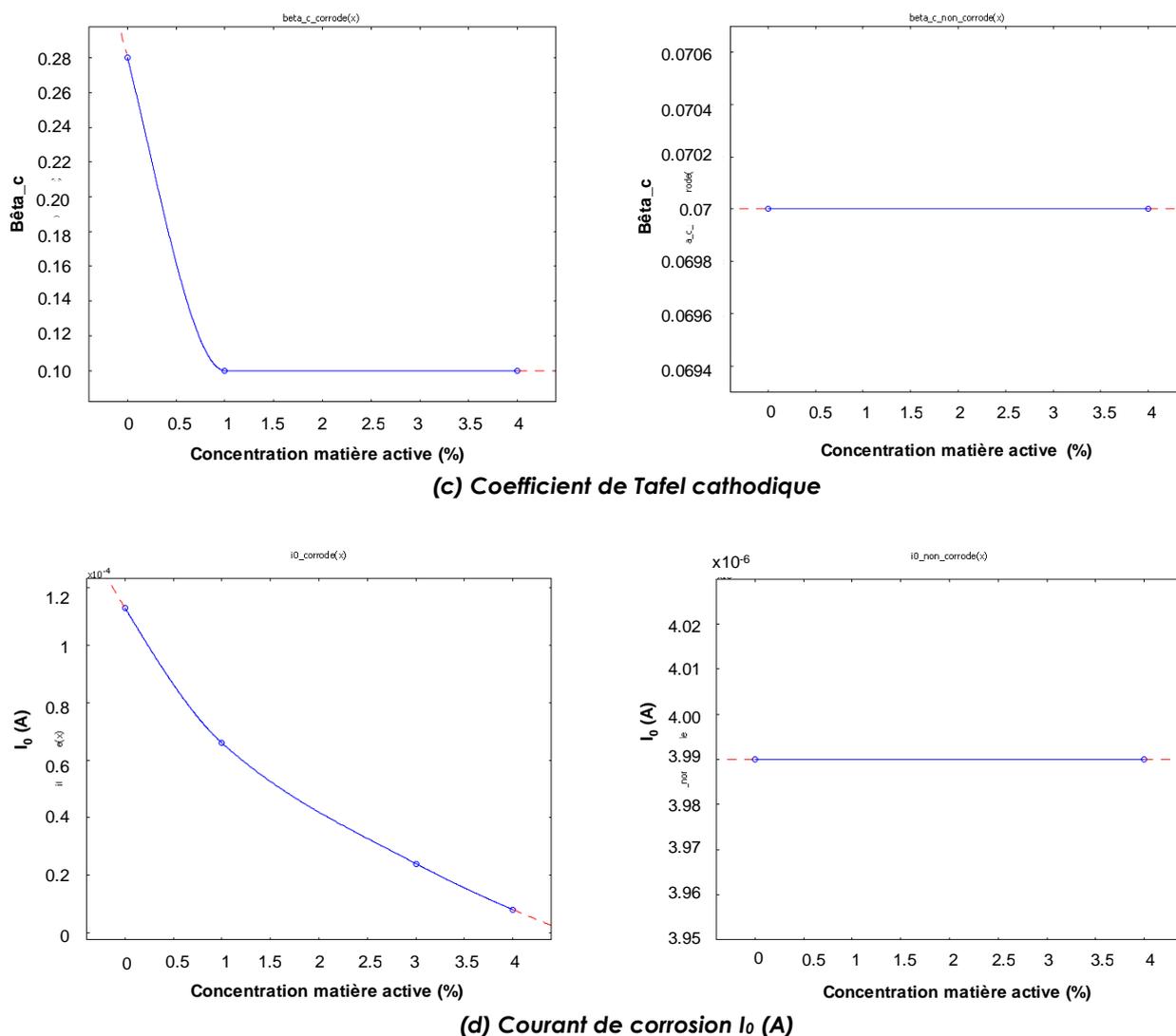


Figure 122. Valeurs du potentiel de corrosion (a), du coefficient de Tafel anodique (b), du coefficient de Tafel cathodique (c) et du courant de corrosion (d), en fonction de la concentration en matière active pour des aciers actifs (à gauche) et passif (à droite)

On peut constater à l'aide de ces courbes que lorsque l'acier est passif, l'ajout de matière active ne modifie pas les valeurs des différents paramètres. Par contre, lorsque l'acier est actif, les différents paramètres changent rapidement avec l'ajout de matière active. Notre concentration expérimentale basse en matière active a été prise à 1%, 2%, 3% et 4%. Les courbes (a) à (d) sont obtenues par simple interpolation polynomiale des résultats expérimentaux. On notera la variation rapide des coefficients pour de faibles teneurs en matière active. Ce résultat est d'autant plus important que la quantité de matière active arrivant effectivement au niveau des armatures est faible (cf. modélisation de la pénétration de la matière active §.D.II). Il pourrait expliquer l'efficacité du produit même en configuration de pénétration défavorable (saturation initiale élevée du béton, matériau non carbonaté, cycle d'imprégnation court, etc).

III.3.2 Détermination de la vitesse de corrosion en l'absence de matière active

III.3.2.a. Equations constitutives

La cinétique de corrosion est appréhendée grâce aux équations de Butler-Volmer (cf. §. A.I.3.2.a) que nous définissons ci-dessous pour l'acier actif et l'acier passif, respectivement :

Pour l'acier actif :

$$I_{\text{actif}} = I_{0_{\text{actif}}} \left[\exp\left(\frac{\log 10}{\beta_{\alpha_{\text{actif}}}} (E - E_{\text{cor}_{\text{actif}}})\right) - \exp\left(-\frac{\log 10}{\beta_{\text{c}_{\text{actif}}}} (E - E_{\text{cor}_{\text{actif}}})\right) \right]$$

Pour l'acier passif :

$$I_{\text{passif}} = I_{0_{\text{passif}}} \left[\exp\left(\frac{\log 10}{\beta_{\alpha_{\text{passif}}}} (E - E_{\text{cor}_{\text{passif}}})\right) - \exp\left(-\frac{\log 10}{\beta_{\text{c}_{\text{passif}}}} (E - E_{\text{cor}_{\text{passif}}})\right) \right]$$

Pour avoir l'intensité du courant réel, ces termes sont multipliés par les surfaces d'échange anodique S_a et cathodique S_c respectivement.

$$S_a = \pi \cdot D_a \cdot L_a \cdot \Phi$$

$$S_c = \pi \cdot D_c \cdot L_c \cdot \Phi$$

Où D_a et D_c sont les diamètres des armatures, L_a est la longueur exposée de l'anode, L_c est la longueur émergée de la cathode, Φ est la porosité du béton.

La porosité a été introduite dans le calcul pour considérer que les échanges ioniques ont majoritairement lieu dans la porosité accessible à l'eau du béton. Cette dernière hypothèse suppose que cette porosité soit saturée, ce qui est vrai pour l'anode mais quelque peu approximatif pour la partie émergée de la cathode, bien que si l'on regarde le profil d'humidité sur la Figure 120, on puisse admettre cette simplification.

III.3.2.b. Applications numériques

Les différents paramètres utilisés dans cette modélisation sont récapitulés dans le Tableau 46.

Tableau 46 : Valeurs des différents paramètres pour le traçage des courbes de polarisation pour des barres d'acier non traitées avec la matière active

Barres d'acier non traitées		Acier actif	Acier passif
Potentiel de corrosion	$E_{\text{cor}} \text{ (V)}$	-0,62	-0,18
Coefficient de Tafel anodique	β_{α}	0,20	0,40
Coefficient de Tafel cathodique	β_{c}	0,27	0,07
Courant de corrosion	$I_0 \text{ (A)}$	$0,8 \cdot 10^{-4} / 1,335 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6} / 1,335 \cdot 10^{-3}$
Surface d'échange	$S \text{ (m}^2\text{)}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$3,77 \cdot 10^{-5}$

A partir de ces valeurs, nous avons tracé les courbes du potentiel en fonction du courant pour des barres d'acier non traitées avec la matière active (Figure 123).

Le courant de corrosion I_{cor} est l'intensité du courant à l'équilibre pour laquelle $|I_{cor}| = |I_{actif}| = |I_{passif}|$.

D'après les résultats de la modélisation, le courant de corrosion $I_{cor} = 154 \mu A$ et le potentiel correspondant est $E_{cor} = -0,399 V$.

Puisque cette valeur du courant maximal est supérieure à celle obtenue par la diffusion ionique (cf. modélisation précédente §. D.II), le courant maximal est alors celui qui est limité par le flux ionique : environ $40 \mu A$ pour une humidité relative de l'ordre de 70% dans la pièce où l'essai est réalisé. Si cet état hydrique se rapproche de 100%, ce courant admissible décroît très vite comme le montre la Figure 121. A titre d'exemple, à 95%HR le courant admissible n'est plus que de quelques micro ampères.

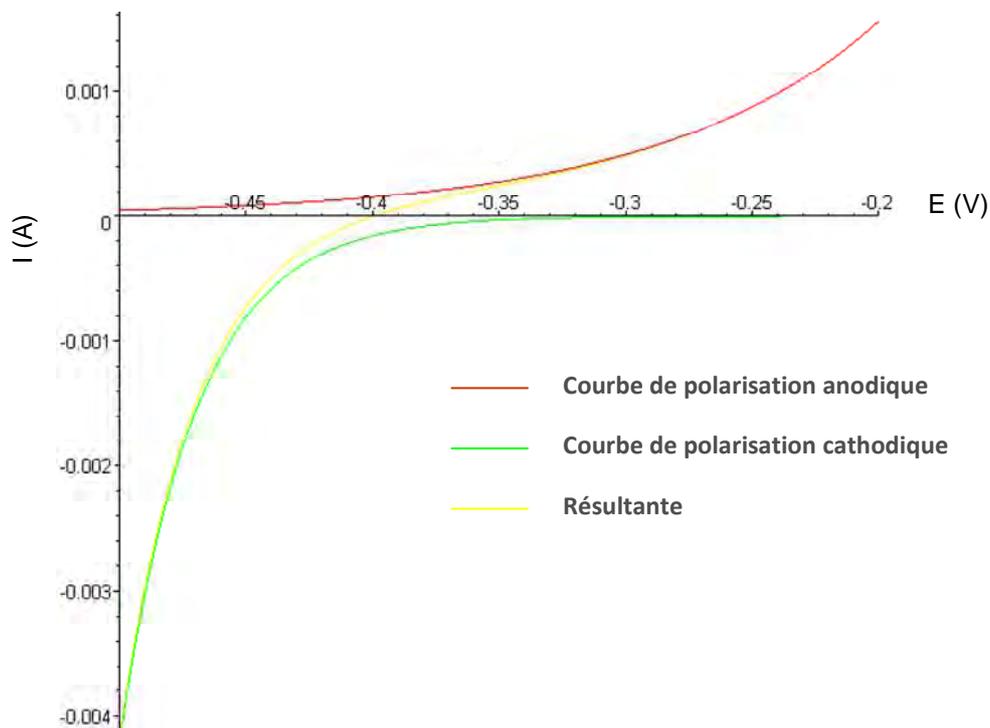


Figure 123. Courbe de polarisation représentant le courant de corrosion de barres d'acier non traitées avec la matière active

III.3.3 Détermination de la vitesse de corrosion en présence de matière active

Nous avons commencé par une concentration de 2% au niveau de l'acier d'armature

III.3.3.a. Matière active dosé à 2%

La démarche est la même que pour les barres d'acier non traitées avec la matière active. Il n'y a que les valeurs des différents paramètres définis par les courbes de la figure qui ont changé (Tableau 47).

Tableau 47 : Valeurs des différents paramètres pour le traçage des courbes de polarisation pour des barres d'acier traitées avec la matière active à 2%

Barres d'acier traitées avec matière active à 2%		Acier actif	Acier passif
Potentiel de corrosion	E_{cor} (V)	-0,27	-0,18
Coefficient de Tafel anodique	β_a	0,70	0,40
Coefficient de Tafel cathodique	β_c	0,1	0,07
Courant de corrosion	I_0 (A)	$0,4 \cdot 10^{-4} / 1,335 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6} / 1,335 \cdot 10^{-3}$
Surface d'échange	S (m ²)	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$3,77 \cdot 10^{-5}$

La Figure 124 montre la courbe de polarisation ainsi obtenue après prise en compte des surfaces d'échanges.

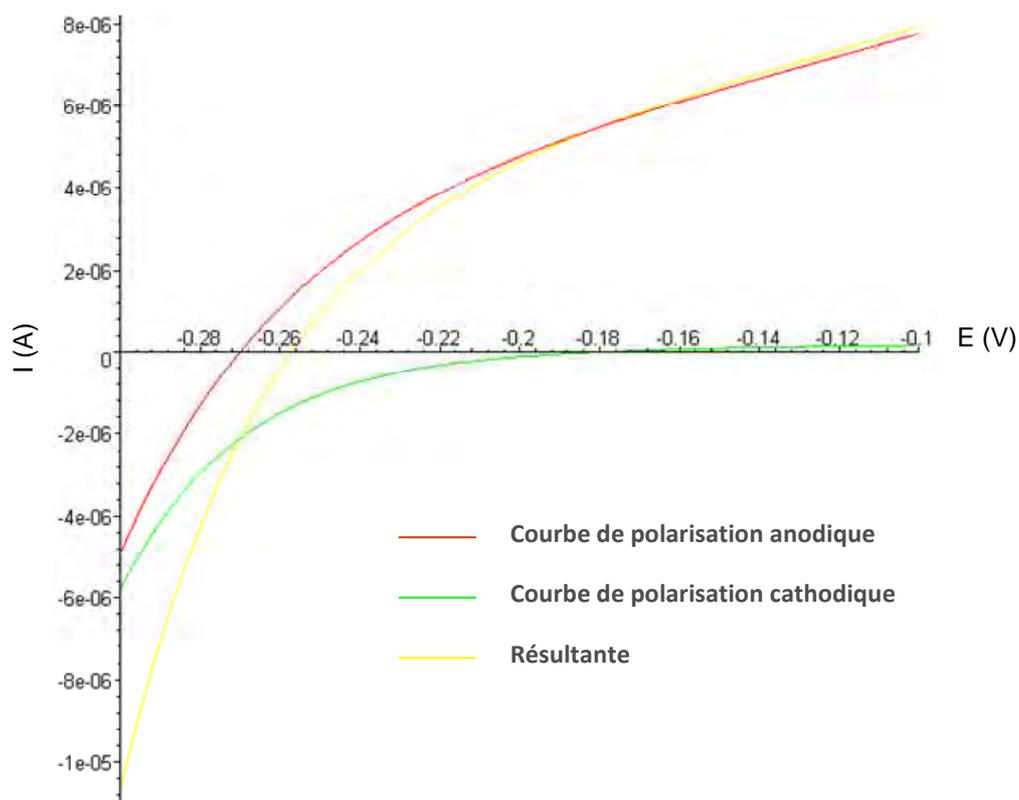


Figure 124. Courbe de polarisation représentant le courant de corrosion de barres d'acier traitées avec la matière active à 2%

A partir de cette figure, on peut définir la valeur de $I_{cor} = 1,35 \mu\text{A}$ et $E_{cor} = -0,257 \text{ V}$.

Le courant total de corrosion galvanique à l'équilibre est donc théoriquement de $1,35 \mu\text{A}$, ce qui reste inférieur au courant maximal admissible du fait des vitesses de diffusion de l'oxygène. La théorie de Butler-Volmer est donc théoriquement applicable.

Ce courant, du fait de la présence de la matière active, est nettement inférieur au précédent. Il est toutefois plus faible que celui mesuré sur les essais (de l'ordre de $10 \mu\text{A}$) (cf. §.C.V.2.1), peut être en raison de l'hypothèse optimiste sur la concentration en matière active au niveau de l'armature, qui comme nous l'avons vu au chapitre précédent est bien inférieure au 2%. Une concentration de 2% au niveau de l'armature correspond à l'homogénéisation à très long terme après immersion prolongée.

Nous avons alors considéré des concentrations en matière active plus faibles.

III.3.3.b. Matière active dosé à 1% et à 0,5%

Les valeurs numériques considérées et les courbes de polarisation correspondantes sont présentées en Annexes V (Tableau XV ; Figure XIV et Figure XV).

Les valeurs de I_{cor} et E_{cor} obtenus sont présentés dans le Tableau 48.

Tableau 48 : Intensité de corrosion (μA) et potentiel de corrosion (V) pour des barres d'acier traitées avec de la matière active dosé à 1% et à 0,5%

	Matière active À 1%	Matière active À 0,5%
$I_{\text{cor}} (\mu\text{A})$	4,5	19,2
$E_{\text{cor}} (\text{V})$	-0,292	-0,336

Considérant ces résultats, on constate que la concentration au niveau de l'armature doit être à terme entre 0,5 et 1%, ce qui rend compatible nos mesures de coefficients de Tafel et nos mesures de courant de corrosion galvanique.

IV Conclusion de la modélisation

Finalement, en l'absence de matière active, le courant de corrosion est important et par conséquent régi par les flux ioniques du système non saturé. Par contre en présence de matière active, les courants sont moindres et deviennent moins dépendants des flux ioniques autorisés par l'état de saturation.

Notons que si la surface cathodique émergée avait été plus importante, le courant autorisé en l'absence de matière active aurait dû être de l'ordre de 150 μA , (et non 40 du fait de la limitation des flux d'oxygène), ce qui aurait amplifié le rôle positif de la matière active, y compris aux faibles concentrations.

Les flux ioniques étant dépendants du degré de saturation, lui-même fonction des caractéristiques du réseau poreux, il reste délicat de prévoir précisément l'amplitude des courants sur un tel matériau. Le caractère aléatoire du réseau poreux restera sans doute l'un des principaux obstacles à cette prédiction. La prise en compte probabiliste de cet aspect peut toutefois permettre de garantir un niveau de risque de corrosion acceptable compte tenu de ces incertitudes. Cet aspect peut constituer une voie de recherche pertinente pour la maîtrise statistique des cinétiques de corrosion.

La modélisation de l'imprégnation montre que le flux de matière active arrive à l'armature d'autant plus facilement que le matériau est carbonaté, notamment en raison de la meilleure stabilité de la matière active, ce qui limite sa réaction avec la chaux et autorise d'autant sa progression. Le degré de saturation initial du béton ainsi que la durée et le nombre de cycles d'imprégnation jouent également un rôle important.

Pour conclure, les travaux présentés dans ce dernier chapitre peuvent être résumés de la façon suivante : un premier modèle a permis de calculer la concentration en matière active sur une armature en prenant en compte les propriétés de transfert de la matière active dans le béton d'enrobage ainsi que ses possibles réactions avec la chaux. Dans un second temps, un calcul du flux d'ions hydroxydes a été réalisé pour cerner la limite diffusive du courant de corrosion. Enfin, les courbes de Butler-Volmer peuvent être utilisées en considérant les surfaces d'échange, les limites diffusives du courant de corrosion et la concentration réelle en matière active au niveau de l'armature.

Notons que la forte linéarité des coefficients de l'équation de Butler-Volmer en fonction de la teneur en matière active compense, en quelques sortes, la difficulté de la matière active à pénétrer jusqu'à l'acier. En effet, une très faible concentration provoque des variations significatives du courant comme nous l'avons vu dans notre dernière application.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier un inhibiteur de corrosion commercialisé par la société PAREX LANKO.

Il s'agit d'un inhibiteur de corrosion destiné à être appliqué à la surface du béton durci dans le but d'éviter ou de réduire la corrosion de l'acier d'armature dans le cas où la corrosion est induite par la carbonatation de la matrice cimentaire. L'inhibiteur de corrosion est composé de matière active, dosée à 4% mélangée avec deux biocides.

Quatre axes principaux ont été pris en compte dans cette étude :

- L'étude de la composition de l'inhibiteur, sa stabilité dans le milieu très basique du béton sain ou carbonaté, et les interactions avec ce dernier ;
- L'étude de l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés de transfert du béton ;
- Le dosage de la quantité d'inhibiteur ayant pénétré dans le béton ;
- L'efficacité de l'inhibiteur vis-à-vis de la corrosion.

L'étude de la composition de la matière active a permis de déceler la présence de sodium et d'une faible quantité de lithium, au niveau des cations. Les biocides sont également constitués de sodium. En ce qui concerne les anions, l'analyse par chromatographie a montré que l'inhibiteur en question est constitué des deux isomères alpha et beta du glycérophosphate, mais également d'ions phosphates et de deux composants D₁ et D₂, qui sont des diesters glycérophosphoriques issus de la synthèse incomplète du glycérophosphate. Etant donné que ces composants ne sont pas disponibles à l'état pur, il n'a pas été possible de doser directement leur quantité à partir des analyses par chromatographie ionique. Pour ce qui est des biocides, ils sont constitués de chlorures.

En se basant sur le fait que tous les composants ioniques de la matière active sont monophosphoriques et en faisant l'hypothèse que la quantité de phosphore reste toujours constante indépendamment des réactions de la matière active vis-à-vis de la variation du pH du milieu, il a été possible par la suite de calculer les taux de conversion qui permettent d'exprimer la concentration des composés D₁ et D₂, en mol/l, en fonction de la surface respective de leur pic sur le chromatogramme de la matière active ou du inhibiteur de corrosion.

L'étude de la stabilité de la matière active de l'inhibiteur de corrosion en fonction du pH a permis de conclure que lorsque le pH est inférieur à 3 ou supérieur à 12, les diesters D₁ et D₂ subissent une hydrolyse qui fait diminuer leur concentration au profit de celle des isomères α et β du glycérophosphate. Toutefois, malgré l'apparition de ces réactions internes entre les différents composés glycérophosphoriques, la quantité en phosphore de la matière active est globalement stable quelle que soit la valeur du pH.

L'étude de la stabilité de l'inhibiteur en présence de chaux a montré que des réactions apparaissent entre les différents composés de la matière active lorsqu'on ajoute de la chaux. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus en faisant varier le pH.

L'étude de l'interaction entre la matière active de l'inhibiteur et la pâte de ciment, avec un rapport solution sur solide proche de 2, a montré qu'en présence de pâte de ciment saine, la matière active réagit avec la portlandite pour former un gel amorphe à base de phosphate de calcium, ayant un rapport $\text{Ca/P} \approx 1.94$. Ce précipité ne se forme pas en présence de pâte de ciment carbonatée.

Les essais de dosage de la matière active dans la matrice cimentaire ont permis de voir que dans les éprouvettes totalement sèches puis saturées avec la matière active à 4%, la matière active à 4% est bien rentrée dans la porosité du mortier. Ces essais ont également montré que la quantité de phosphore obtenue par addition de tous les composés phosphoriques de la matière active est sensiblement la même que celle obtenue par les mesures ICP. Ceci montre la validité des taux de conversion calculés pour les pics de D_1 et D_2 .

Par contre, sur les éprouvettes partiellement saturées soumises à l'absorption de la matière active à 4%, seules les mesures par ICP ont montré une pénétration de la matière active à 4% dans le premier centimètre directement en contact avec la solution. Dans le deuxième centimètre, aucune des deux méthodes n'a pu clairement déceler la présence de la matière active.

La modélisation de la pénétration de la matière active dans le béton a permis d'expliquer ces résultats. Dans la modélisation, nous avons supposé que la matière active pénètre dans l'éprouvette de béton par convection et par diffusion. Mais la partie convective est moins efficace qu'on ne pourrait le penser a priori en raison de la dilution de la matière active dans l'eau déjà présente dans le béton avant le début de l'imprégnation. Le niveau maximal atteint sur le bord de l'échantillon correspond à la concentration de matière active contenue dans la porosité du béton. Une fois que ce niveau maximal est atteint, la matière active commence à rentrer plus en profondeur dans l'éprouvette, par diffusion. Ainsi, l'eau pénètre rapidement jusqu'au niveau de l'armature mais en entraînant avec elle de la matière active de plus en plus diluée. Si l'on souhaite voir augmenter la quantité de matière active au niveau de l'armature, il faudrait maintenir plus longtemps la condition en matière active au bord de l'éprouvette et laisser agir le processus diffusif ; une homogénéisation progressive aura lieu, conduisant à un enrichissement progressif en profondeur. La concentration maximale au niveau de l'acier est obtenue dans le cas où l'extrémité de l'éprouvette est soumise à une immersion continue et qu'il s'agit d'une éprouvette de béton carbonaté. Même dans ce cas, la valeur enregistrée reste faible. Cette quantité est d'autant plus faible dans le béton sain, en raison de la décomposition de la matière active en présence de la chaux et qui entraîne la formation d'un précipité de phosphate de calcium.

Ces phénomènes expliquent que la concentration en matière active que nous avons trouvée expérimentalement soit très faible, que ce soit sur les éprouvettes de béton sain ou les éprouvettes de béton carbonaté.

L'étude de l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés de transfert du béton a montré que lorsque le matériau est sec, la matière active n'a aucun effet sur la porosité du béton, qu'il soit sain ou carbonaté. Dans le cas contraire, la saturation avec la matière active entraîne une augmentation du coefficient de diffusion des ions en présence de béton sain. On attribue cette hausse à une modification de la microporosité par la formation du précipité de phosphate de calcium. La perméabilité et la porosité accessible à l'eau restent inchangées. Etant donné que les phénomènes de transfert diffusifs et convectifs ne font pas tous intervenir la même gamme de pores, il est probable que le mode d'action de la matière active sur la matrice saine ne consiste qu'à un léger déplacement des modes associés à la micro et à la nanoporosité, sans pour autant affecter les pores capillaires.

Dans le cas du béton carbonaté, l'effet de la saturation avec la matière active est sans influence significative sur les différents paramètres de transfert étudiés.

En ce qui concerne l'efficacité vis-à-vis de la corrosion de l'armature du béton, le tracé des courbes de polarisation à partir des essais en solution a montré le caractère anodique de l'inhibition de la corrosion par la matière active et l'inhibiteur de corrosion, du fait du déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs plus positives. Sur des éprouvettes de béton armé, la mesure du courant galvanique entre une éprouvette carbonatée et deux éprouvettes saines a montré une nette diminution du courant de corrosion après saturation des éprouvettes avec la matière active (dosé à 4%) ou l'inhibiteur de corrosion. La modélisation de l'influence de la matière active sur le courant de corrosion a montré que cette diminution est effective à partir d'une concentration assez faible atteinte au niveau de l'acier (inférieure à 1%). De plus, le tracé des coefficients des courbes de Butler-Volmer en fonction de la teneur en matière active montre une variation rapide de ces derniers pour les faibles concentrations en matière active. Au final, même si peu de matière active arrive à court terme au niveau de l'anode, elle présente une efficacité suffisante pour modifier sensiblement le courant de corrosion. La modélisation a aussi permis de montrer que, d'un point de vue expérimental, nous aurions obtenu une modification encore plus significative si nous avions davantage émergé la cathode pour accroître le flux incident d'oxygène.

Dans l'ensemble, ce travail de thèse nous a permis de comprendre le mode de pénétration de cet inhibiteur à base de glycérophosphates dans le béton et son mode d'action vis-à-vis de la corrosion des armatures, malgré sa composition relativement complexe. L'analyse des différents phénomènes gérant le courant de corrosion en présence d'un inhibiteur nous a également permis de constater combien il peut être difficile de prédire de tels phénomènes

tant les coefficients des lois de transfert sont non linéaires, difficiles à appréhender expérimentalement et par conséquent délicats à modéliser. Ainsi, compte tenu de la nature aléatoire du réseau poreux du béton à l'échelle à laquelle nous avons travaillé, il serait intéressant de proposer les modélisations des phénomènes dans un cadre probabiliste.

En perspective à ce travail, il serait également utile de travailler sur la nature du précipité de phosphate de calcium formé en présence de pâte de ciment saine en utilisant des méthodes plus précises telles que la spectrométrie d'absorption infrarouge et l'analyse thermogravimétrique. Il serait également intéressant d'évaluer de façon plus directe la cinétique des réactions de décomposition de la matière active, en présence de chaux et de formation du précipité de phosphate de calcium.

En ce qui concerne les processus électrochimiques, la modélisation a permis de savoir que le courant de corrosion, en l'absence de matière active est essentiellement limité par les flux ioniques et l'humidité relative ambiante. Il serait donc intéressant de faire des mesures complémentaires de courant galvanique en augmentant la hauteur des éprouvettes de béton sain émergé et de contrôler rigoureusement les conditions thermo-hydriques de la pièce. Enfin, une meilleure connaissance de l'effet de la matière active aux très faibles concentrations (<1%) permettrait de mieux cerner l'évolution des coefficients des courbes de Butler-Volmer dans ce domaine et d'accroître ainsi la capacité prédictive des modèles.

Références bibliographiques

- A -

- [Abbas et al., 1999] : Abbas A., Carcassès M., Ollivier J.P., Gas permeability of concrete in relation to its degree of saturation, *Materials and Structures*, vol.32, 3-8, 1999
- [AFGC, 1997] : Association Française de Génie Civil, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, *Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM « Durabilité des Bétons »*
- [AFGC, 2003] : Association Française de Génie Civil - Centre Française de l'Anticorrosion (CEFRACOR), Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion, *Documents Scientifiques et Techniques*, Nov. 2003
- [AFGC, 2004] : Association Française de Génie Civil, Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages – Indicateurs de durabilité, *Documents Scientifiques et Techniques*, Juil. 2004
- [Al Hajjar, 2008]: Al Hajjar H., Applicabilité et efficacité d'une protection galvanique aux aciers de précontrainte, *Thèse de doctorat en Génie Civil, Université Paul Sabatier*, 2008
- [Alonso & Andrade, 1990]: Alonso C., Andrade C., Effect of nitrite as corrosion inhibitor in contaminated and chloride-free carbonated mortars, *ACI Mater. J.*, 1990, 87, 130-137, 1990
- [Alonso et al., 1992] : Alonso C., Andrade C., Argiz C., Malric B., Preliminary testing of $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as a curative corrosion inhibitor for steel reinforcements in concrete, *Cement Concrete Research*, 22, 869-881, 1992
- [Alonso et al., 1996] : Alonso C., Andrade C., Argiz C., Malric B., $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol, 26, N°3, 405-415, 1985
- [Andrade et al. 1985] : Andrade C., Alonso C., Gonzalez J.A., *Cem. Concr. Aggregates*, 1986, 8, 110-116, 1985

[Ann et al., 2006] : Ann K.Y., Jung H.S., Kim H.S., Kim S.S., Moon H.Y., Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete, *Cement and Concrete Research* 36 (2006) , 530 – 535

[Annen & Malric, 1996]: Annen P., Malric B., Surface applied inhibitor in rehabilitation of the Peney Bridge, Geneva (CH), *Bridge Management 3* (E. Harding, G. A. R. Parke and M. J. Ryall, eds). E&F Spon, London, 1996, 437

[Axe 'Génie des Procédés'] : Axe 'Génie des Procédés' Ecole des Mines de Saint-Etienne, Méthodes instrumentales d'analyses et de caractérisation - Chromatographie ionique

- B -

[BAEL] : Règles BAEL 91 modifiées 99, éd. Eyrolles, 2000

[Bailly, 1941] : Bailly M.-C., Recherches sur la transposition et l'hydrolyse des monoesters orthophosphoriques du glycérol, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1941

[Bailly, 1921] : Bailly O., Sur l'action de l'épichlorhydine sur le phosphate monoacide de sodium en solution aqueuse et sur la stabilité d'un diéther monoglycéromonophosphorique, *Bulletin de la Société Chimique de France*, n°29, 274-279, 1921

[Bailly & Gaumé, 1926] : Bailly O., Gaumé J., Sur la synthèse et l'hydrolyse d'un diéther glycéromonophosphorique : l'acide $\alpha\beta$ diglycéromonophosphorique et sur la constitution de l'acide orthophosphorique, *Compte rendu*, 183, 67-69, 1926

[Banu, 2005] : Banu M., Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramiques et ciments, Thèse de doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, Institut National Polytechnique, Toulouse, 2005

[Baron & Ollivier, 1992] : Baron J., Ollivier J.P., Durabilité des bétons, Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées, 1992

[Bary & Sellier, 2004] : Bary B., Sellier A., Coupled moisture—carbon dioxide—calcium transfer model for carbonation of concrete, *Cement and Concrete Research* 34, 1859–1872, 2004

[Bavarian & Reiner] : Bavarian B., Reiner L., Corrosion Protection of Steel Rebar in Concrete By Migrating Corrosion Inhibitors, California, USA

[Benetti et al., 2002] : Benetti F., Bolzoni F., Ormellese M., Pedferri M.P., Organic compounds as mixed-in corrosion inhibitors for reinforced concrete structures, Milan, Italy

[Berke & Rosenberg, 1990] : Berke N., Rosenberg A., Calcium nitrite corrosion inhibitor in concrete, *Admixtures for Concrete Improvement and Properties* (E. Vazquez, ed.). Chapman and Hall, 1990, 251-268

[Berke et al., 1993] : Berke N.S., Hicks M.C., Tourney P.G., Evaluation of concrete corrosion inhibitors, *Proceedings of the 12th international corrosion congress (ICC)*. Houston, Texas, USA; 1993, 74-78, 1993

[Briesemann, 1971] : Briesemann D., *Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete*, Civil Engineering Departement, Munich Technical University, Munich (D), 1971

[Brown et al., 2001] : Brown M.C., Weyers R.E., Sprinkel M.M., Effect of corrosion-inhibiting admixtures on material properties of concrete, *ACI Materials Journal*, vol. 98, n°3, may-june,

[Büchler, 2005] : Büchler M., *Corrosion inhibitors for reinforced concrete*, in *Corrosion reinforced concrete structures* by H. Böhni, Formerly Swiss Federal Institute of Technology, 190-214, 2005

- C -

[Cabrini & Pastore, 2002] : Cabrini M., Pastore T., Effect of chemical substances on localized corrosion of steel in alkaline environments and concrete, *15th International Corrosion Congress*, Granada (Spain), September 22-27, 2002

[Cairns & Melville, 2003] : Cairns J., Melville C., The effect of concrete surface treatments on electrical measurements of corrosion activity, *Construction and Building Materials*, 17, 301-309, 2003

[Carpio Perez, 1991] : Carpio Perez J.J., *Etude de la dépassivation et de la repassivation des armatures métalliques dans les bétons*, Thèse de doctorat, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées - Université Paris 6

- [Caudron & Pradeau] Caudron E., Pradeau D., Chromatographie ionique minérale - Phase stationnaire et méthodes de séparation, Techniques de l'Ingénieur
- [Cazalbou et al., 2004] : Cazalbou S., Eichert D., Drouet C., Combes C., Rey C., Minéralisations biologiques à base de phosphate de calcium, Comptes rendus Palevol, 3, 563–572
- [Chambers et al., 2003] : Chambers Brian D., Taylor S. Ray, Lane D. Stephen, An evaluation of new inhibitors for rebar corrosion in concrete - Final report, Virginia Transportation Research Council
- [Chaussadent et al., 2006] : Chaussadent T., Nobel-Pujol V., Farcas F., Mabilie I., Fiaud C., Effectiveness conditions of sodium monofluorophosphate as a corrosion inhibitor for concrete reinforcements, Cement and Concrete Research, 36, 556 – 561
- [Cigna et al., 1994] : Cigna R., Familiari G., Gianetti F., Proverbio E., Influence of calcium nitrite on the reinforcement corrosion in concrete mixtures containing different cements, Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete. Sheffield Academic Press, Sheffield, 878-892, 1994
- [Clayden & Greeves, 2002] : Clayden J., Greeves N., Chimie organique, éd. De Boeck
- [Cohen, 1976] : Cohen M., The breakdown and repair of inhibitive films in neutral solutions, Corrosion-NACE, vol.32, n°12, 1976
- [Colleparidi et al., 1990] : Colleparidi M., Fratesi R., Moriconi G., Coppola L., Corradetti C., Use of nitrite salts as corrosion inhibitor admixture in reinforced concrete structures immersed in sea-water, Admixtures for Concrete Improvement and Properties (E. Vazquez, ed.), Chapman and Hall, 279-288, 1990
- [Craig & Wood, 1970] : Craig R. J., Wood L. E., Effectiveness of Corrosion Inhibitors and Their Influence on the Physical Properties of Portland Cement Mortars, Highway Research Record, No. 328, 77,1970
- D -
- [De Schutter & Luo, 2004] : De Schutter G., Luo L., Effect of corrosion inhibiting admixtures on concrete properties, Construction and Building Materials, 18, 483–489, 2004

- [Dekoster, 2003] : Dekoster M., Etude du comportement mécanique des structures en béton armé dégradé par la corrosion, Thèse de doctorat, Université de Lille 1
- [Delaby, 1939] : Delaby R., Dérivés des triols - Esters phosphoriques, Traité de chimie organique, Tome VI sous la direction de Grignard V., Dupond G. et Loquin R., éd. Masson et Cie, 482-495, 1939
- [Dhouibi et al., 2003] : Dhouibi L., Triki E., Salta M., Rodrigues P., Raharinaivo A., Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite, *Materials & Structures*, 36, 530–540, 2003
- [Douche et al., 2005] : Douche Portanguen A., Prince W., Lutz T., Arliguie G., Detection or quantitative analysis of a corrosion inhibitor, the sodium monofluorophosphate, in concrete, *Cement & Concrete Composites*, 27, 679–687, 2005
- [Douche et al., 2005 bis] : Douche Portanguen A., Prince W., Malric B., Arliguie G., Study of interactions between sodium monofluorophosphate and hardened cement paste and their consequences on concrete transfer properties, *Cement and Concrete Research*, 35, 1714– 1723, 2005
- [Douche, 2005] : Douche Portanguen A., Etude des interactions entre la matrice cimentaire du béton et un inhibiteur de corrosion : le monofluorophosphate de sodium (MFP), Thèse de doctorat en Génie Civil, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions
- [Duprat et al., 1985] : Duprat M., Lafont M. C., Moran F., Rocher S., Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieux neutres aérés par les monofluorophosphates, *Revue française des Science de l'eau*, 4, 1-15, 1985
- E -
- [Elsener, 2001] : Elsener B., Corrosion inhibitors for steel in concrete_State of the art report, Maney Publishing, 2001
- [Elsener et al., 1999] : Elsener B., Büchler M., Stalder F., Böhni H., Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete: Part 1 – Prevention of corrosion, *Corrosion*, 55,(12), 1155–1163, 1999
- [Eydelnant et al., 1993] : Eydelnant A., Miksik B., Gelner L., Migrating corrosion inhibitors for reinforced concrete, *ConChem I.*, 1993,1, 3842, 1993

- F -

[Falbe & Regitz, 1996] : Falbe J., Regitz M., Rompp Lexikon Chemie, Stuttgart, 1996

[Fiaud] Fiaud Christian, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques

[Fleury & LeDizet] : Fleury P., Le Dizet L., Préparation de l' α -glycérophosphate de sodium et du β -glycérophosphate de sodium à partir du glycérophosphate de sodium commercial (Note de laboratoire)

- G -

[Gaidis, 2004] : Gaidis James M., Chemistry of corrosion inhibitors, Cement & Concrete Composites, 26, 181–189, 2004

[Gassner et al., 2001] : Gassner P., Malric B. , Hunkeler F., Elsener B., Korrosionsbekämpfung im Stahlbeton durch Inhibitoren auf MFP Basis, 2001

[GCI 714] : GCI 714, Durabilité et réparation du béton - Chap 2: La durabilité du béton, Université de Sherbrooke, Canada, http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci714/PDF/Chap2_6.pdf

- H -

[Hausmann, 1967] : Hausmann D.A., Steel corrosion in concrete: How does it occur?, Materials protection, 6, 19-23, 1967

[Hélie] : Hélie M., Matériaux métalliques - Phénomènes de corrosion, Université d'Evry - Val d'Essonne

[Hyvert et al., 2010] : Hyvert N., Sellier A., Duprat F., Rougeau P., Fransisco P., Dependency of C–S–H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation, Cement and Concrete Research 40 (2010) 1582–1589

- J -

[Jamil et al., 2004] : Jamil H.E., Shrir A., Boulif R., Bastos C., Montemor M.F., Herreira M.G.S., Electrochemical behaviour of amino-alcohol based inhibitor used to control corrosion of reinforcing steel, Electrochim Acta., 49, 2753–2760, 2004

[Johannesson et al., 2006] : Johannesson B., K. Yamada , L-O. Nilsson, Y. Hosokawa, Multi-species ionic diffusion in concrete with account to interaction between ions in the pore solution and the cement hydrates, *Materials and Structures* (2007) 40:651–665

[John et al., 1981] : John D.J., Searson P.C., Dawson J.L., Use of AC impedance Technique in studies on steel in concrete in immersed conditions. *British Corrosion Journal*, vol. 16, n°2, pp. 102-106, 1981

- K -

[King & Pyman, 1921] : King Harold, Pyman Frank Lee, The constitution of the glycerylphosphates. The synthesis of α - and β -glycerylphosphates, *Journal of Chemical Society of London*, 1238-1259, 1921

[Klinkerberg, 1941] : Klinkerberg L., The permeability of porous media to liquids and gases, *American Petroleum Institute, Drilling and Production Practices*, 200-213, 1941

[Koichi & Takao, 2003] : Koichi S., Takao I., Present state of corrosion inhibitors in Japan, *Cement & Concrete Composites*, 25, 117–122, 2003

[Kollek] : Kollek J.J., The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cembureau method—a recommendation, *Materials and Structures*, 22, n°3, 225-230

[Kondratova et al., 2003] : Kondratova I.L., Montes P, Bremner T.W., Natural marine exposure results for reinforced concrete slabs with corrosion inhibitors, *Cem Concrete Composite*, 25, 2003

[Koudelka et al., 1982] : Koudelka M., Sanchez J., Augustynski J., On the nature of surface films formed on iron in aggressive and inhibiting polyphosphate solutions, *Université de Genève, Suisse*

- L -

[Landolt, 1993] : Landolt Dieter, *Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des matériaux - Tome 12 - Presses polytechniques et universitaires romandes*, 1993

[LeGeros et al., 1969] : LeGeros R.Z., Trautz O.R., Klein E., LeGeros G.P., Two types of carbonate substitutions in the apatite structure, *Cellular and molecular life sciences*. 25, n°1, 5-7, 1969

[Li et al., 2000] : Li Z., Ma B., Peng J., Qi M., The microstructure and sulfate resistance mechanism of high-performance concrete containing CNI, *Cement Concrete Composites*, 22, 2000

[Loulizi et al., 2000] : Loulizi A., Al-Qadi I.L., Diefenderfer B.K., Effects of nitrite-based corrosion inhibitor on concrete's rapid chloride permeability values and its dielectric properties, *ACI Materials Journal*, 97(4), 465–471, 2000

[Luo et al., 2008] : Luo L., Ye G. & De Schutter G., Effect of corrosion inhibitors on cement paste pore structure, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers – Construction Materials*, 73-84, 2008

[Luo & De Schutter, 2008] : Luo L., De Schutter G., Influence of corrosion inhibitors on concrete transport properties, *Materials and Structures*, 41, 1571–1579, 2008

[Lutz, 2004] : Lutz Theophil, Produit pour le traitement de structures en béton armé, WO 2004/089844 A1

- M -

[Maeder, 1996] : Maeder U., A new class of corrosion inhibitors for reinforced concrete, *Proceedings of the CANMET/ACI international conference on concrete in marine environment*, Canada: St. Andrews by the Sea

[Malik et al., 2004] : Malik A.U., Andijani I., Al-Moaili F., Ozair G., Studies on the performance of migratory corrosion inhibitors in protection of rebar concrete in Gulf seawater environment, *Cement & Concrete Composites*, 26, 235–242, 2004

[Marchand et al., 2002] : Marchand J., Samson E., Maltais Y., Beaudoin J.J., Theoretical analysis of the effect of weak sodium sulfate solutions on the durability of concrete, *Cement & Concrete Composites*, 24, 317–329, 2002

[Mayne & Menter, 1954] : Mayne J.E.O., Menter J.W., The mechanism of inhibition of the corrosion of iron by solutions of sodium phosphate, borate and carbonate, *Journal of the chemical society (1924-1965)*, 103-107, 1954

[McCarthy et al., 2004] : McCarthy M.J., Giannakou A., Jones M.R., Comparative performance of chloride attenuating and corrosion inhibiting systems for reinforced concrete, *Materials Structure*, 37, 671–679, 2004

- [Mensi et al., 1988] : Mensi, R.; Acker, P.; and Attolou, A., "Séchage du béton: analyse et modélisation," *Material and Structures*, V. 21, No. 121, pp. 3-12, 1988
- [Metha, 1986] : Metha P.K., *Concrete Structures, Properties and Materials*, Prentice Hall, New Jersey, 449, 1986
- [Monticelli et al., 1993] : Monticelli C., Frignani A., Brunoro G., Trabanelli G., Zucchi F., Tassinari M., Corrosion inhibition of steel in alkaline chloride solutions, *Corrosion Science*, 35, n°5-8, 1483-1489, 1993
- [Monticelli e al., 2000] : Monticelli C., Frignani A., Trabanelli G., A study on corrosion inhibitors for concrete application, *Cement and Concrete Research*, 30, 635-642, 2000
- [Monticelli et al., 2002] : Monticelli C., Frignani A., Trabanelli G., Corrosion inhibition of steel in chloride-containing alkaline solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, 527-535, 2002
- N -
- [Ngala et al., 2002] : Ngala V.T., Page C.L., Page M.M., Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 1: calcium nitrite, *Corrosion Science*, 44, 2073-2087, 2002
- [Ngala et al., 2003] : Ngala V.T., Page C.L., Page MM., Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 2: Sodium monofluorophosphate, *Corrosion Science*, 45, 1523-1537, 2003
- [Nmai et al., 1992] : Nmai C.K., Farrington S.A. & Bobrowski G.S., Organic based corrosion-inhibiting admixture for reinforced concrete, *Concrete international*,
- [Nmai, 2004] : Nmai C.K., Multi-functional organic corrosion inhibitor, *Cement & Concrete Composites*, 26, 199-207, 2004
- [Nobel-Pujol, 2004] : Nobel-Pujol V., Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton, Thèse de doctorat ès Génie des Procédés et Haute Technologie, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Université Paris 6, 2004

[Norme 1] : Norme EN-196-1: Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances mécaniques

[Norme 2] : Norme NF-A-35-016-1: Aciers pour l'armature et la précontrainte du béton - Méthodes d'essai - Partie 1 : barres, fils machine et fils pour béton armé

[Norme 3] : Norme NF EN 12 350-2 : Essai pour béton frais, Partie 2 : Essai d'affaissement, P 18-439

[Norme 4] : Norme NF EN 12 390-3 : Essai pour béton durci, Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes, P 18-455

[Norme 5] : ISO 8044 : Corrosion des métaux et alliages - Termes principaux et définitions

[Norme 6] : ASTM C8 76-91, "Standard Test Method for Half cell potentials of reinforcing steel in concrete", Annual Book of ASTM Standards, vol. 04.02, 1991

[Nugue, 2002] : Nugue F., Recherche d'une méthode rapide de détermination du coefficient de diffusion en milieu cimentaire saturé, Thèse de doctorat ès Génie Civil, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions- INSA Toulouse, 2002

- O -

[Ormellese et al., 2006] : Ormellese M., Berra M., Bolzoni F., Pastore T., Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures, Cement and Concrete Research 36, 536 – 547, 2006

- P -

[Page & Ngala, 2000] : Page C.L., Ngala V.T. & Page M.M., Corrosion inhibitors in concrete repair systems, Magazine of concrete research, 52, n°1, feb, 2000

[Palmer & Malric, 2000] : Palmer R., Malric B., Surface applied inhibitors: conditions for application and control of penetration, International congress on advanced materials, their processes and applications. Munich, Germany, 2000

[Papavinasam, 2000] : Papavinasam S., Corrosion inhibitors , in Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd edition, 1089-1105, Ontario Canada, 2000

[PAREXLANKO] : PAREXLANKO, Mortiers spéciaux, Documentation technique

[Pourbaix, 1963] : Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, éd. Gauthiers-Villars & Cie, 1963

- R -

[Raharinaivo, 1996] : Raharinaivo A., Action des monofluorophosphates sur la corrosion des armatures dans le béton - Synthèse d'études, Réf: DT/OAM/AR 81-96, mai 96

[Raharinaivo et al., 1997] Raharinaivo A., Bouzanne M., Malric B., Influence of concrete ageing on the effectiveness of MFP for mitigating the corrosion of embedded steel, Proceeding EUROCORR '97, Trondheim, Norway, Vol. 1, 585-590, 1997

[Raharinaivo & Malric, 1998] : Raharinaivo A., Malric B., Performance of monofluorophosphate for inhibiting corrosion of steel in reinforced concrete structures, Proc. Int. Cong. Corrosion and Protection of Concrete Structures, Orlando, Dec. 1998

[Raharinaivo, 2001] : Raharinaivo A., La recommandation RILEM sur la localisation des zones de corrosion métallique par cartographie de potentiel, Séminaire CEFRACOR électrochimie et béton armé. Paris

[Ranaivomanana, 2010] : Ranaivomanana F., Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation, Thèse de doctorat ès Génie Civil, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2010

[Randles, 1941] : Randles J.E., "Kinetics of rapid electrode reactions." Discuss. Faraday Soc. 1 (1947) 11

[RILEM] : RILEM TC 154-EMC, Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, Materials and Structures, 37, 623-643, 2004

- S -

[Rosenberg & Gaidis, 1979] : Rosenberg A.M., Gaidis J.M., The mechanism of nitrite inhibition of chloride attack on reinforcing steel in alkaline aqueous environments, Mater. Perform., 18 (11), 45, 1979

- [Sagoe-Crenstil et al., 1993] : Sagoe-Crenstil K.K., Yilmaz V.T. & Glasser F.P., Corrosion inhibition of steel in concrete by carboxylic acids, *Cement and concrete research*, vol. 23, 1380-1388, 1993
- [Samson & Marchand, 2007] : Samson E., Marchand J., Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials, *Computers and Structures* 85, 1740–1756, 2007
- [Schiessl & Morsch] : Schiessl P., Morsch N., Effectiveness and harmlessness of calcium nitrite as a corrosion inhibitor, *Proc. Int. Cong. on The Role of Admixtures in High Performance Concrete* 0. G. Cabrera
- [Schmalz & Schmalz, 1993] : Schmalz P., Malric B., Korrosionsbekämpfung im Stahlbeton durch Inhibitoren auf MFP Basis, von Brücken, *SIADokumentation D 099*, Switzerland, 65, 1993
- [Seibert, 1998] : Seibert P.J., Galvanic corrosion aspects of stainless and black steel reinforcement in concrete, PhD thesis, Queen's University, Canada
- [Skrtic, 2003] : Skrtic D., Amorphous Calcium Phosphate-Based Bioactive Polymeric Composites for Mineralized Tissue Regeneration, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 108, 167-182, 2003
- [Soylev & Richardson, 2008] : Soylev T.A., Richardson M.G., Corrosion inhibitors for steel in concrete_State of the art report, *Construction and Building Materials*, 22, 609–622, 2008
- [Stern & Geary, 1957] : Stern M., Geary A., A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *Journal of the Electrochemical Society*, 104 (1) 56-63, 1957
- T -
- [Tadic et al., 2001] : Tadic D., Peters F., Eppeler M., Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites, *Biomaterials*, 23, 2553–2559, 2001
- [Taylor et al., 1996] : Taylor S.R., Mason S.E., Cella P.A., Clemena G.G., An investigation of new inhibitors to mitigate rebar corrosion in concrete - Final report, Virginia Transportation Research Council, 1996
- [Trabanelli et al., 2005] : Trabanelli G., Monticelli C., Grassi V., Frignani A., Electrochemical study on inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete, *Cement and Concrete Research*, 35, 1804– 1813, 2005

[Transport Québec, 1997] : Transport Québec, Direction du laboratoire des chaussées, Performance des inhibiteurs, Bulletin d'information technique, vol. 2, n° 7, 1997

[Treadaway & Russel, 1968] : Treadaway K. W., Russel A. D., Highways and Public Works, 36-40, 1968

[Tritthart, 2003] : Tritthart J., Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete, Cement and Concrete Research, 33, 829-834, 2003

[Truc et al., 2000] : Truc O., Ollivier J.P., Carcassès M., A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test, Cement and Concrete Research, 30, 217-226, 2000

[Truc et al., 2000] : Truc O., Ollivier J.P., Nilsson Lars-Olof, Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test, Cement and Concrete Research, 30, 1581-1592, 2000

[Tullmin et al., 1995] : Tullmin M., Mammoliti L., Sohdi R., Hansson C. M., Hope B. B., The passivation of reinforcing steel exposed to synthetic pore solution and the effect of calcium nitrite inhibitor, Cem. Concr. Aggregates, 17, 134-144, 1995

[Tuutti, 1982] : Tuutti, Corrosion of steel in concrete, CBI Research Report n°4.82, Swedish Cement and Concrete, Research Institute, Stockholm, Sweden, 1982

- V -

[Voute et al., 1996] : Voute C.H., Elsener B., Böhni H., Internal Report IBWK ETH Zurich,

[Vu, 2011] : Vu N. T., Contribution à l'étude de la corrosion par carbonatation du béton armé : approche expérimentale et probabiliste, Thèse de doctorat ès Génie Civil, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA Toulouse, 2011

- W -

[Wenger, 1986] : Wenger F., Etude de la corrosion de l'acier doux dans le béton, par des méthodes électrochimiques. Application au contrôle des ouvrages de génie civil, Thèse d'Etat, Université Paris Sud

[Wombacher et al., 2004] : Wombacher F., Maeder U., Marazzani B., Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors, Cement & Concrete Composites, 26, 209-216, 2004

ANNEXES

I. Protection contre la corrosion des armatures du béton

I.1 Amélioration de la formulation et de la mise en œuvre du béton

Les premières mesures de protection concernent la composition et la mise en œuvre du béton afin de limiter le coefficient de perméabilité et de diffusion du béton et d'éviter la pénétration des agents agressifs.

I.1.1 Epaisseur de l'enrobage

Une épaisseur d'enrobage insuffisante est la principale origine structurelle de la corrosion [BAEL 99]. L'épaisseur d'enrobage prescrite doit être respectée afin de retarder au maximum l'accès des agents agressifs aux armatures.

I.1.2 Rapport E/C

Il est important de minimiser la valeur du rapport E/C car plus celui-ci est élevé, plus la taille et la proportion volumétrique des pores capillaires augmentent et plus les paramètres comme la porosité ou la perméabilité sont grands.

I.1.3 Ajouts minéraux

L'utilisation d'ajouts minéraux tels que cendres volantes, fumées de silice, laitier ou pouzzolane rend le béton plus compact et entraîne une diminution des coefficients de perméabilité et de diffusion du béton mais ils ont tendance à baisser l'alcalinité.

I.1.4 Taux d'humidité

Le taux d'humidité ou taux de saturation doit être restreint afin de limiter la conductivité, la résistivité du béton. Pour cela un système de drainage approprié doit par exemple être mis en place afin de favoriser l'écoulement et d'éviter l'accumulation d'eau.

I.1.5 Mise en œuvre

Une mise en place appropriée du béton (bonne vibration) permet d'avoir une densité convenable au voisinage des armatures.

I.1.6 Degré d'hydratation

Ce paramètre est important dans la mesure où la concentration en chlorures libres est élevée pendant les premières heures de l'hydratation et décroît dans le temps. D'où la nécessité d'une cure adéquate.

I.2 Revêtements organiques

Ce type de protection, appliquée sur les armatures, forme une barrière plus ou moins étanche entre le métal et le milieu. En effet, une fois « secs », les revêtements organiques ne réagissent pratiquement plus avec l'oxygène. Ils se divisent en trois familles :

- les peintures et vernis ;
- les bitumes ;
- les revêtements polymériques.

I.2.1 Les peintures et vernis

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Ce sont les pigments qui assurent l'inhibition de la corrosion. En général, l'application d'une peinture consiste en un traitement multicouche d'une épaisseur totale de 100 à 200 µm comprenant :

- une couche primaire adhérente au métal qui contient les pigments destinés à retarder l'oxydation du matériau (épaisseur 10 à 40 µm) ;
- des couches intermédiaires qui renforcent la protection, augmentent l'étanchéité et diminuent les irrégularités ;
- une couche de finition pour l'étanchéité.

I.2.2 Les bitumes

Ce type de protection est destiné aux structures souterraines. Ils se présentent en général sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques de dégradation mécanique.

I.2.3 Les revêtements polymériques

Ils comprennent les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE,...), les caoutchoucs (naturel ou synthétique), et les thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyesters,...). L'application par poudre est particulièrement répandue pour les thermoplastes,

soit par immersion dans un lit de poudre agité, soit par projection au pistolet. L'objet ainsi recouvert subit ensuite un recuit entraînant la transformation de la poudre en un revêtement polymérique compact.

Les produits thermodurcissables, notamment les revêtements époxydes, sont ceux qu'on rencontre le plus dans le domaine du Génie Civil. Ils se présentent souvent sous forme de solution contenant un mélange de résine et de durcisseur. Ils se distinguent des peintures et vernis par le fait qu'ils produisent en général des couches plus épaisses.

L'utilisation des époxydes est limitée par le fait que la présence de défauts sur le recouvrement représente une brèche par laquelle les agents agressifs peuvent pénétrer, et où la corrosion s'intensifiera [Sagues et al. 1994]. Il est alors très important de faire une bonne préparation de la surface avant l'application du revêtement, d'appliquer une couche suffisamment épaisse et de faire attention à la manutention des barres. [Al Hajjar 2008 ; GCI714].

I.3 Revêtements métalliques

Ce type de protection qui consiste à protéger l'acier par un autre métal est notamment utilisé contre la corrosion atmosphérique de l'acier.

On distingue deux types de revêtements : les revêtements anodiques et les revêtements cathodiques.

I.3.1 Les revêtements anodiques

Le métal protecteur est dans ce cas moins noble que le métal à protéger. Le procédé le plus connu est la galvanisation pour lequel le revêtement utilisé est le zinc. Cette technique passive l'acier, même en présence de défauts d'application, car le zinc, plus anodique que l'acier, se corrodera au profit de l'acier. De plus, une diminution du pH, allant jusqu'à une valeur de 9, due à la carbonatation ou à la pénétration des chlorures ne dépassera pas le zinc qui reste passif pour ces valeurs de pH et sera protégé par la formation d'hydrozincate de calcium au contact de la solution interstitielle. Toutefois, le revêtement de zinc doit être suffisamment épais (entre 100 et 200 μm) afin d'éviter la constitution d'une couche intermédiaire d'alliage Zn-Fe moins protectrice. D'autre part, le dégagement d'hydrogène à la surface de l'armature lors de la réaction entre le zinc superficiel et la solution interstitielle du béton frais provoque une diminution de l'adhérence entre l'armature galvanisée et le béton. Une protection supplémentaire consiste à ne pas utiliser des éléments galvanisés et non galvanisés dans une même structure. [Al Hajjar 2008]

I.3.2 Les revêtements cathodiques

Dans ce cas, le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du

revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

I.4 Armatures en acier inoxydable

Ce sont des alliages de fer contenant au moins 11% en masse de chromium (Cr) [Sedriks 1996, cité par Seibert 1998]. Cet ajout de chromium crée un film passif naturel sur la surface du métal, constituant une autoprotection dans une grande variété d'environnements et offrant à l'armature une résistance à la corrosion. Les armatures en acier inoxydable montrent une grande résistance vis-à-vis de la corrosion, que celle-ci soit induite par la carbonatation du béton ou par pénétration des ions chlorures.

I.5 Traitement à la surface du béton

Ces traitements sont utilisés pour empêcher la pénétration de l'eau, de l'oxygène, du dioxyde de carbone et des ions chlorures au sein du béton, réduisant ainsi le risque de corrosion des armatures. Par contre, ils ne protègent pas de la corrosion si les agents agressifs sont piégés à l'intérieur du béton. Ces revêtements imperméables, en général à base de silicone, sont appliqués comme un film liquide qui se solidifie sur place, ou comme une toile qui est posée à la surface du béton. Les systèmes liquides sont généralement plus faciles à appliquer et sont moins coûteux que les toiles, même s'il est plus difficile de contrôler leur qualité. La performance des revêtements ne dépend pas seulement du type de matériau utilisé, mais également de la qualité de la fabrication, des conditions météorologiques au moment de l'installation, des détails de conception, et de l'environnement [ACI 222R-96, cf. Seibert]. En général, les revêtements étanches ont une espérance de vie moyenne d'environ 15 ans avant que le remplacement ne soit nécessaire [Broomfield 1997 cité par Seibert 1998].

I.6 Techniques électrochimiques

La corrosion de l'acier survient lorsque les électrons se déplacent de l'anode vers la cathode à travers un conducteur électrique et lorsque l'oxygène et l'humidité sont présents dans l'électrolyte. Ces méthodes consistent à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion.

I.6.1 Protection cathodique

Le processus de protection cathodique consiste à protéger la structure, où la corrosion a été initiée, en abaissant le potentiel d'électrode de l'armature jusqu'à ce que sa réaction d'oxydation devienne négligeable. Lorsqu'on abaisse le potentiel d'électrode, l'acier se convertit en cathode (chargé négativement) et peut ainsi repousser les ions chlorures. Cet

abaissement du potentiel est obtenu par passage d'un courant entre la surface à protéger (cathode) et une électrode auxiliaire (anode).

Il existe deux types de protection cathodique :

- l'anode sacrificielle : on établit un courant d'origine galvanique par couplage avec un métal moins noble (potentiel électrochimique plus élevé) en créant ainsi une pile de corrosion à grande échelle dans laquelle le métal à protéger constitue la cathode, l'anode seule étant le siège d'une réaction de corrosion ;
- le système à courant imposé : un générateur de courant continu impose une différence de potentiel entre la structure et une anode qui sera non attaquable.

1.6.2 Déchloration

La technique d'extraction électrochimique des ions chlore, ou déchloration, consiste à faire passer un courant électrique continu entre une anode placée à la surface du béton et l'acier qui représente la cathode. Ce courant provoque le déplacement des ions chlore chargés négativement vers l'anode extérieure. Lorsque les ions chlore arrivent à la surface du béton, ils passent dans l'électrolyte et peuvent donc être enlevés définitivement du béton [Al Hajjar, 2008]. Le niveau actuel de courant appliqué lors d'un traitement d'extraction est de 1 à 5 A/m². Cette technique, contrairement à la protection cathodique, est temporaire avec une période d'application de 4 à 5 semaines.

1.6.3 Réalcalinisation

La technique de réalcalinisation est basée sur le même principe que la technique d'extraction des ions chlore : elle consiste aussi à appliquer un courant électrique continu entre une anode temporaire placée sur la surface du béton et l'acier. La méthode de réalcalinisation est utilisée lorsque l'initiation de la corrosion se fait par la carbonatation du béton d'enrobage. L'objectif de cette technique est de redonner au béton carbonaté la valeur de pH qui permet la repassivation des aciers.

La technique consiste à appliquer une solution basique ou alcaline sur le parement pour qu'elle pénètre à l'intérieur du béton. La formation des OH⁻ à la surface de l'acier augmente le pH dans cette zone. Un électrolyte à base de carbonate de sodium est largement utilisé lors d'une application de cette technique. La pénétration de cet électrolyte à l'intérieur du béton peut être faite par diffusion, absorption capillaire et électro-osmose.

Les techniques électrochimiques ont pour inconvénient d'être coûteuses et de nécessiter l'expertise d'un technicien pour leur conception et leur entretien.

II. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton

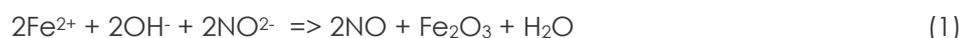
II.1 Le nitrite de calcium

C'est le premier inhibiteur de corrosion utilisé dans le domaine de la construction.

II.1.1 Mode d'action

Le nitrite agit en tant qu'inhibiteur anodique ou passivant. Son effet sur l'amélioration de la passivation est lié à sa capacité à oxyder les ions ferreux en ions ferriques, insolubles dans des solutions alcalines, et à bloquer le transport des ions ferreux dans l'électrolyte [Elsener, 2001].

En réalité, les ions nitrites entrent en compétition avec les ions chlorures pour former avec les ions ferreux de l'anode un film d'oxyde ferrique, selon les réactions :



D'après Soylev, ces réactions sont beaucoup plus rapides que la formation de chlorure de fer en présence des ions chlorures par la réaction (31) et les produits de réactions sont plus stables [Soylev 2008].

Les ions nitrites ne sont pas incorporés dans le film passif, mais réagissent avec les produits de corrosion anodique [Elsener, 2001]. En effet, une étude analytique de la surface XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) en présence de nitrite de calcium a permis de mettre en évidence la présence de Fe III dans le film passif et l'absence d'azote [Tullmin et al., 1995 cité par Elsener 2001].

II.1.2 Efficacité

Comme il s'agit d'un inhibiteur anodique l'efficacité du nitrite de calcium dépend largement de la concentration utilisée et de celle des ions corrosifs tels que les chlorures. Si la quantité en inhibiteur est insuffisante, il peut y avoir formation de corrosion par piqûres [Taylor 1996] d'autant plus que le nitrite de calcium est soluble dans l'eau [Chambers 2003].

- Pour assurer une protection totale, le rapport $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ doit être compris entre 0,8 et 1 pour [Ormellese 2006], au moins égal à 0,8 pour [Rosenberg et Gaidis 1979 cités par Elsener 2001], compris entre 0,7 et 1 pour [Andrade et al. 1986] ou même supérieure à 1,5 pour [Berke et Rosenberg 1990 cités par Elsener 2001].
- Avec des essais en solution, un dosage en nitrite de calcium compris entre 0,1 et 0,3 % a permis de repassiver l'acier corrodé en présence d'une concentration en chlorures comprise entre 1 et 2%. Au-delà de cette concentration, le nitrite de calcium n'est plus efficace vis-à-vis de la corrosion [Soylev 2008].

Mais le risque de corrosion par piqûre peut dépendre également de plusieurs facteurs reliés à la qualité du béton, l'état initial de la surface de l'acier et les conditions d'exposition [Elsener 2001].

- Dans le béton contenant des chlorures, un dosage en nitrite de calcium compris entre 2 et 4%, ajouté au béton à l'état frais, permet de retarder l'initiation la corrosion [Soylev 2008]. D'après [Elsener 2001], une concentration en nitrite de calcium au dessus de 30 l.m⁻³ d'une solution de nitrite de calcium à 30% doit être rajoutée au béton pour agir contre les chlorures, par exemple dans le cas des tabliers de ponts. Si la concentration est inférieure à celle recommandée, le nitrite de calcium permettrait de réduire la zone corrodée ainsi que la vitesse de corrosion même si l'inhibition n'est pas complète. A plus forte dose, on observe une prolongation de la durée de dépassivation des barres d'armature exposées à l'eau de mer mais même dosé à 4%, le nitrite de calcium ne peut prévenir l'initiation de la corrosion [Hartt et al. 1989 cité par Elsener 2001]. D'autres références rapportent un retardement de l'initiation de la corrosion sur des éprouvettes en béton fabriquées en laboratoire avec d'autres types de ciment [Cigna et al., 1994 cité par Elsener 2001].
- Dans le matériau carbonaté, d'autres études en laboratoire montrent que le nitrite de calcium agit comme un bon inhibiteur de corrosion sur des solutions simulant la solution interstitielle ou sur des éprouvettes de mortier carbonaté. Dans ce cas, le dosage recommandé est de 3% par rapport au poids du ciment. Par contre, on ne dénote qu'une faible inhibition de la corrosion lorsque le béton est à la fois carbonaté et contaminé par les chlorures [Alonso et al., 1990 cité par Elsener 2001].
- Au niveau de son utilisation en tant que traitement curatif de la corrosion, le nitrite de calcium a été introduit dans des éprouvettes de béton armé modérément pré-corrodées au moyen de bassins, suivi par l'application d'un recouvrement. Des réductions significatives du taux global de corrosion de barres enfouies à une profondeur de 12 mm ont été atteintes, à condition que la teneur initiale en chlorure soit relativement faible : inférieure à 0,6% pour le béton non carbonaté et très faible pour le béton carbonaté [Page 2000]. Une autre étude montre que lorsque le nitrite de calcium est appliqué à la surface du béton, il n'est efficace que si le béton est uniquement carbonaté ou pollué par des chlorures mais pas les deux à la fois [Ngala 2002].
- En ce qui concerne l'efficacité à long terme, des études ont montré que dans un mortier ou un béton de basse qualité, le nitrite de calcium est lessivé à la même vitesse que les chlorures. En revanche, lorsqu'il est combiné à un béton de bonne qualité ($w/c < 0,5$), son efficacité à long terme a été enregistrée aux Etats-Unis, au Japon et dans le Moyen-Orient [Elsener 2001].

II.1.3 Pénétrabilité dans le béton

Des dosages par chromatographie ionique sur des corps d'épreuve fabriqués en laboratoire ont montré que le nitrite de calcium, appliqué à la surface du béton non carbonaté mais pollué par des chlorures, pénètre au-delà d'une profondeur de 10 mm. Cette valeur est 8 fois plus élevée que celle trouvée in situ ou en laboratoire sur béton carbonaté. D'autres auteurs ont trouvé des profondeurs de pénétration jusqu'à 50 mm de l'interface entre le mortier de réparation et le matériau originel [Soylev 2008].

II.1.4 Influence sur les propriétés de la matrice cimentaire

- L'utilisation du nitrite de calcium entraîne une légère hausse de la résistance à la compression du béton au jeune âge et à 28 jours et une légère diminution à 900 jours [Ann 2006]. D'autres auteurs [Craig et al. 1970 ; Briesemann 1971 ; Collepari et al. 1990 ; Treadaway et al. 1968 cités par Elsener 2001] rapportent que lorsqu'on rajoute le nitrite de calcium à une concentration située entre 2 et 6 % dans le béton, la résistance à la compression tend à diminuer plus ou moins considérablement.
- En ce qui concerne le temps de prise, l'utilisation du nitrite de calcium avec un ciment Portland ordinaire de 450 kg/m³ entraîne une augmentation du temps de prise alors qu'avec un autre type de ciment, on observe plutôt une diminution [Andrade et al., 1986 cité par Elsener 2001]. Une accélération du temps de prise de la pâte de ciment qui a également été notée par [Ann, 2006]. Ceci implique l'utilisation d'un retardateur de prise et souvent d'un réducteur d'eau qui entraîne une augmentation de la résistance à la compression du matériau durci [Berke et al. 1990 cité par Elsener 2001].
- Au niveau de la durabilité, l'ajout de nitrite de calcium entraîne une augmentation de la pénétrabilité des chlorures [Loulizi 2000 ; Kondratova 2003 cités par Soylev 2008] mais une diminution de la quantité de chlorures qui diffusent à la profondeur des armatures [Brown 2001] ainsi qu'une réduction de la quantité totale de chlorures d'au moins 50% [Mc Carthy 2004 cité par Soylev 2008]. D'autre part, le nitrite de calcium augmente le risque de dégradation par la RAG (Réaction Alkali-Granulats) [Collepari et al. 1990 cité par Elsener 2001]. Lorsque le nitrite de calcium est incorporé dans des mélanges, on observe une augmentation des cristaux de portlandite et d'ettringite entraînant des dégradations par attaque sulfatique [Li 2000 cité par Soylev 2008].
- Certains auteurs ont étudié d'autres paramètres. Par exemple, on n'observe pas d'effets notables du nitrite de calcium sur la maniabilité du béton frais [Soylev 2008]. La solution interstitielle présente un pH inférieur à celui du béton témoin car la présence de nitrite de calcium entraîne la réaction d'une partie des ions calcium avec les ions hydroxydes dans la solution pour former du Ca(OH)₂ d'où la diminution du pH [Li 2000 cité par Soylev 2008].

II.1.5 Toxicité

Les nitrites sont connus pour leur toxicité [Page et al. 2000]. En effet, le nitrite de calcium dissout dans l'eau forme les ions NO^- qui sont considérés comme très toxique car ils peuvent oxyder les hémoglobines du sang en méthémoglobine contenant des ions Fe^{II} qui ne sont pas capables de transporter l'oxygène [Falbe et Regitz cités par Elsener 2001]. A cet effet, le nitrite de calcium est interdit en Allemagne pour son utilisation en tant qu'inhibiteur de corrosion sur des structures enterrées ou des réservoirs en béton armé à cause d'une importante lixiviation des ions nitrites [Schiessl et al. cités par Elsener 2001].

II.2 Inhibiteurs organiques à base d'amines ou d'alkanolamines ou d'ester

II.2.1 Mode d'action

Les principaux inhibiteurs de corrosion à base de AMA sont l'éthanolamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ et le diméthyléthanolamine $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ou DMEA .

Partant de leur nature organique, les inhibiteurs à base d'alkanolamines (AMA) sont des inhibiteurs mixtes : ils forment une couche qui recouvre la totalité des surfaces cathodique et anodique [Maeder 1996 cité par Soylev 2008]. Selon certains auteurs, ce type d'inhibiteurs agit principalement sur la réaction anodique en augmentant le potentiel de corrosion [Jamil et al. 2004 cité par Soylev] alors que d'autres affirment qu'ils agissent surtout sur la réaction cathodique en bloquant les sites où l'oxygène récupère des électrons et se réduit en ion hydroxyle [Gaidis 2004].

Les AMA et les DMEA agiraient sur la corrosion en déplaçant, grâce à leur forte liaison, des espèces ioniques présentes à la surface d'acier oxydé, en particulier les chlorures. Ensuite, ils s'adsorbent au métal, par la présence d'une paire d'électrons libres d'azote, afin de former un film passif stable [Maeder 1996 ; Jamil et al. 2004]. L'épaisseur et la composition de ce film protecteur dépendent de la concentration en inhibiteur [Jamil et al. 2004].

II.2.2 Efficacité

Dans des solutions simulant le béton carbonaté, les inhibiteurs à base d'AMA sont efficaces pour maintenir un potentiel relativement bas en valeur absolue (-120 et -95 mV/ECS) pour des concentrations de 1 et 10% respectivement, par rapport au témoin sans inhibiteur (-720 mV/ECS). Toutefois, la perte de masse est identique avec ou sans inhibiteur. Cette faible efficacité est attribuée à la forte alcalinité de l'hydroxylamine qui est toutefois négligeable devant celle du mortier [Elsener et al. 1999 cité par Soylev 2008].

D'autres inhibiteurs sont à base de mélange d'amine et d'ester. Dans ce cas, ils entraînent à la fois la formation d'une couche protectrice, par la présence de l'amine, ainsi que l'obstruction des pores du béton, par la présence d'ester. En effet, les esters ont un effet

hydrofuge. En présence de la solution interstitielle alcaline du béton, ils s'hydrolysent pour former un acide carboxylique et son alcool correspondant, selon la réaction :



Dans le béton, l'acide carboxylique se transforme rapidement en sel de calcium insoluble. Ce sont les acides et leurs sels insolubles qui sont à l'origine de la couche hydrophobe au niveau des pores [Nmai, 2004]. Les propriétés d'absorption et la formation de forte liaison chimique par les groupes carboxyles (RCOO^-) avec les ions Fe^{2+} ont également un effet bouche pores [Trabanelli 2005 ; Soylev 2008].

Les inhibiteurs à base d'amine destinés à être appliqués à la surface du béton possèdent également deux composants : le composant principal est un alkanolamine volatile ajouté à un acide, souvent associé au phosphore, qui forme ensuite un sel avec l'alkanolamine [Tritthart 2003 ; Soylev 2008].

II.2.3 Pénétrabilité dans le béton

Le transport des inhibiteurs migrant à base d'alkanolamine volatile et d'acide dans le béton dépend du niveau d'humidité. Quand le béton est très sec, le transport se fait par capillarité. Ceci est difficilement réalisable lorsque le béton est carbonaté ou contaminé par des chlorures. Dans ces cas, l'inhibiteur reste d'abord pas très loin de la surface, ensuite l'alkanolamine est transporté à l'intérieur du béton principalement par diffusion [Sagoe-Crenstil 1993 ; Soylev 2008].

Toutefois, il existe quelques obstacles à la pénétration de ces inhibiteurs à l'intérieur du béton. En effet, l'acide associé à l'amine forme un sel de calcium insoluble qui retarde sa pénétration dans le béton. Or, d'une part, l'inhibiteur n'est efficace que si les deux composants pénètrent en même temps [Elsener 2001 ; Soylev 2008] et d'autre part, l'acide forme un gel qui bloque les pores du béton et empêche la pénétration de l'AMA [Tritthart 2003]. La pénétration des inhibiteurs à base d'AMA sont alors plus faciles dans les bétons carbonatés du à la forte solubilité de composé phosphorique en présence d'un pH faible et du fait qu'aucun gel de calcium ne bouche les pores.

II.2.4 Influence sur les propriétés du béton

Les résultats obtenus par les différents auteurs sont souvent contradictoires.

En ce qui concerne la quantité d'air entraîné, on n'observe pas de grandes différences avec l'ajout d'inhibiteur à base d'amine et d'ester ou de AMA [Brown et al. 2001, De Schutter 2004]. Alors que d'autres études rapportent une légère augmentation de la quantité d'air entraîné en présence de DMEA [Mc Carthy et al. 2004 cité par Soylev 2008] et de AMA [Wombacher et al. 2004 cité par Soylev 2008]. Une autre étude montre une légère diminution

de la quantité d'air entraîné en présence d'inhibiteur à base d'amine et d'ester [Eydelnant et al. 1993 cité par Elsener 2001].

Ces inhibiteurs sont compatibles avec les adjuvants entraîneurs d'air mais requièrent pour certains une quantité plus importante tel que c'est le cas de l'amine-ester [Brown et al. 2001 ; Nmai et al. 1992] et du DMEA [Berke et al. 1993 cité par Soylev 2008].

En ce qui concerne la maniabilité, les inhibiteurs à base d'amine-ester n'ont pas d'effet significatif ni sur la valeur de l'affaissement ni sur l'écoulement [De Schutter 2004]. Les inhibiteurs à base de AMA entraînent, quant à eux, une augmentation de la maniabilité [De Schutter 2004] et de l'écoulement [Berke et al. 1993 cité par Soylev 2008].

L'utilisation de AMA n'a aucun effet sur l'hydratation du ciment. Alors que les inhibiteurs à base d'amine-ester provoquent un léger retard du début de prise. L'utilisation de AMA, d'amine-ester et d'inhibiteurs organiques entraîne un retard de l'early'hydratation au jeune âge du ciment [Brown et al. 2001].

II.2.5 Toxicité

Les inhibiteurs migrant à base d'amine sont des composés basiques et sont classés comme étant des produits irritants. Ils ne doivent pas contaminer l'eau ni la terre [Elsener 2001].

II.3 Le monofluorophosphate (MFP)

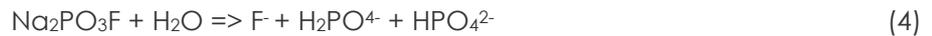
II.3.1 Mode d'action

Le MFP, de formule chimique PO_3F^{2-} , est un composé minéral, se présentant sous forme d'une poudre blanche. Il trouve principalement son application dans la fabrication de pâte de dentifrice.

Pour son utilisation en tant qu'inhibiteur de corrosion, le cation le plus souvent associé au MFP est le sodium donnant lieu au monofluorophosphate de sodium de formule $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$. Le MFP de sodium est utilisé en solution soit en tant qu'ajout dans l'eau de gâchage du béton soit par application à la surface des structures en béton armé [Douche 2005], avec une concentration comprise entre 10 et 20% [Chaussadent 2006]. Toutefois, l'utilisation du MFP en tant qu'adjuvant est limitée par le fait qu'il réagisse avec le béton frais [Elsener 2001].

En ce qui concerne son mode d'action, des essais électrochimiques conduits sur des solutions aérées à pH 7 avec différents cations sodium, de potassium et de zinc montrent que le monofluorophosphate, ajouté en faible concentration, agit principalement en tant qu'inhibiteur cathodique [Duprat et al., 1985 cité par Elsener 2001][Cohen 1976 cité par Alonso et al. 1996].

A pH basique ou neutre, le MFP s'hydrolyse pour former de l'orthophosphate et du fluorure selon la réaction :



Le MFP peut ainsi diffuser dans le béton sous forme d'ion PO_3F^{2-} mais également, après hydrolyse, séparément sous forme de fluorure F^- ou d'orthophosphates PO_4^{3-} .

Son action inhibitrice peut alors être amenée par la formation d'ions orthophosphates qui va entraîner la formation d'une couche passive constituée de Fe_3O_4 , de Fe_2O_3 ou de FePO_4 hydraté [Alonso 1996]. Pour d'autres, l'effet des phosphates est double : lorsque le rapport chlorures/inhibiteur est faible le phosphate de sodium agit sur la réaction cathodique, pour des proportions élevées son action devient mixte [Dhouibi et al. 2003 cité par Soylev 2008]. Le mécanisme d'inhibition par les phosphates implique un comportement anodique [Alonso et al. 1996]. Toutefois, les ions F^- , PO_3F^{2-} et OH^- sont aussi potentiellement inhibiteurs [Ngala et al. 2003 ; Palmer 2000 cités par Soylev 2008].

Certaines études [Chaussadent 2006 ; Alonso et al. 1992 ; Voute et al., 1996 cités par Elsener 2001] ont montré que le MFP réagit avec l'ion calcium dans les solutions contenant du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour former des précipités insolubles de phosphate de calcium et de fluorure de calcium. De ce fait, la substance active, représentée par les ions PO_3F^{2-} disparaît de la solution porale, quelle que soit sa concentration initiale [Elsener 2001 ; Ngala 2003 ; Chaussadent 2006]. Ceci entraîne un accroissement de la quantité d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans la solution interstitielle. L'origine de l'inhibition de la corrosion pourrait alors être l'augmentation du rapport $[\text{OH}^-]/[\text{Cl}^-]$ [Page 2000].

Dans les solutions alcalines, en l'absence d'ions calcium, le MFP ne réagit pas [Voute et al., 1996]. Dans les structures anciennes en béton, également, le MFP se trouve être particulièrement stable et l'apparition de phosphates insolubles n'est observée que dans la région proche de la surface, même 4 ans après l'application du MFP [Raharinaivo 1997 cité par Elsener 2001].

II.3.2 Efficacité

- En présence de chlorures, l'efficacité du MFP est assez controversée. D'après Soylev, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration initiale et le rapport MFP/Cl- minimal doit être compris entre 1 et 1,5 [Soylev 2008].
- Des essais menés sur des solutions saturées en portlandite et contenant 0,5M de chlorures montrent que l'addition de MFP tend à augmenter le potentiel de corrosion par piqûre. Ce n'est que lorsque la concentration en MFP atteint 0,5M qu'il contribue à éviter l'initiation de la corrosion par piqûre. Le suivi du potentiel de corrosion et du courant de

corrosion (obtenu par l'intermédiaire de R_p) par immersion dans les mêmes solutions ne montre aucun effet inhibiteur même lorsque la concentration atteint 0,5M. Ceci est confirmé par des tests en solution où le taux de corrosion (par méthode gravimétrique) d'éprouvettes d'acier immergées dans des solutions aérées de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est nettement plus élevé que ce qu'on retrouve dans la même solution avec la même quantité de chlorures et de MFP mais en l'absence d'ions calcium.

- Des essais menés sur de petites éprouvettes de mortier, contenant 0,5M de NaCl et différentes quantités de MFP montrent que seulement une concentration de 0,5M de MFP conduit à une réduction de la corrosion. Toutefois, une concentration plus faible n'entraîne pas la formation de corrosion par piqûre. Sur des éprouvettes pré-corrodées, des concentrations de 0,1M et 0,5M de MFP provoquent une augmentation du potentiel de corrosion et une diminution du taux de corrosion, de façon similaire pour les deux concentrations.
- En ce qui concerne son efficacité vis-à-vis de la corrosion induite par carbonatation, dans le cadre d'une étude en laboratoire, des solutions saturées en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ont été carbonatées en bullant du CO_2 jusqu'à obtention d'un pH égal à 7 [Schmalz 1993 cité par Elsener 2001]. En présence de MFP, on a remarqué que le processus de carbonatation est retardé indiquant soit un léger effet tampon de l'inhibiteur soit la décomposition de l'inhibiteur avec l'augmentation de concentration de NaOH, comme indiqué précédemment. Dans les solutions en présence de MFP, les valeurs du potentiel de corrosion tendent vers des valeurs plus positives et on remarque une diminution du courant de corrosion même si ce dernier reste au dessus de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, loin de l'état de passivation. Il faut remarquer que cette étude a été faite sur des bétons de 1cm d'enrobage. Pour une épaisseur normale de l'enrobage, aucune réduction significative de la corrosion n'a été notée [Page et al. 2000]. Alors que d'après Alonso et al. [Alonso et al. 1996], une action inhibitrice plus importante du MFP a été observée lorsque la corrosion est uniquement induite par carbonatation. Ils rajoutent qu'une succession de plusieurs cycles d'immersion – séchage serait la méthode appropriée pour permettre la pénétration du MFP jusqu'aux armatures.
- Par rapport à son efficacité à long terme, le principal problème du MFP est sa pénétrabilité dans le matériau. A partir des études sur sites réalisées en Suisse [Schmalz 1993, Gassner et al. 2001 cités par Elsener 2001] la profondeur maximale atteinte (25 mm) a été enregistrée dans les zones qui n'ont pas subi de réchauffement préalable mais des applications répétées de MFP. Les mesures de potentiel montrent un déplacement progressif vers les valeurs plus négatives qui coïncide avec une diminution de la résistivité du béton après application du MFP. Sur un deuxième site, un parapet de pont carbonaté, aucun effet du MFP n'a été retrouvé du fait que celui-ci n'a pas pénétré en quantité suffisante jusqu'aux armatures qui se trouvent dans un béton dense et de bonne qualité.

Sur un autre champ d'application (bâtiments et balcons en béton à Genève), le MFP a été appliqué en 10 passes sur une surface propre et préalablement séchée. Il a ainsi pu pénétrer sur une profondeur allant jusqu'à 40 à 60 mm au bout de quelques jours ou semaines [Annen 1996, Palmer 2000 cités par Elsener 2001].

II.3.3 Pénétrabilité dans le béton

- Dans un béton jeune, la pénétrabilité du MFP en solution est insuffisante voire impossible du fait que les ions inhibiteurs PO_3F^{2-} ne sont pas présents en quantité suffisante dans la solution interstitielle à cause de la réaction du MFP avec les ions calcium, telle que nous l'avons expliquée ci-dessus. Toutefois, d'autres études montrent que dans les structures réelles, le MFP pénètre assez loin jusqu'à l'armature, malgré l'absence d'une forte carbonatation [Alonso 1996, Raharinaivo 1996 cités par Douche 2005].
- Les solutions de MFP pénètrent mieux dans le béton carbonaté [Ngala 2003, Raharinaivo 1998 cité par Elsener 2001, Chaussadent 2006].
- En ce qui concerne le mode de pénétration du MFP, lorsque le béton est saturé il se fait uniquement par diffusion, dans le cas contraire, la pénétration se fait par absorption capillaire [Alonso 1996, Raharinaivo 1998].

II.3.4 Influence sur les propriétés du béton

Lorsque le MFP est mélangé dans le béton frais, il entraîne un retard du temps de prise et il peut être transformé en composés solubles [Monticelli 2000]. Il a été également montré que l'application du MFP en surface entraîne une diminution de l'attaque de gel-dégel [Schmalz 1993].

D'autre part, l'imprégnation avec le MFP réduit légèrement la résistance à la traction par fendage du béton [Raharinaivo 1996] et diminue la perméabilité [Douche 2005].

II.3.5 Toxicité

Le MFP est une substance inorganique non toxique utilisée en tant que composante de produits pour le nettoyage des dents.

III. Protocoles expérimentaux

III.1 Procédure de coulage

III.1.1 Mortier

Le coulage du mortier se fait selon les prescriptions de la norme NF EN 196-1 [Norme 1] sur les mortiers normalisés :

- En premier lieu, introduction de l'eau ensuite du ciment dans la cuve du malaxeur ;
- Mise en marche du malaxeur à vitesse lente ;
- Après 30 secondes de malaxage, introduction du sable pendant les 30 secondes suivantes ;
- Mise en marche du malaxeur à sa vitesse rapide pendant 30 secondes supplémentaires ;
- Arrêt du malaxeur pendant 1 minute 30 secondes : pendant les 15 premières secondes, raclage du mortier adhérant aux parois et au fond du récipient ;
- Reprise du malaxage à grande vitesse pendant 60 secondes.

III.1.2 Béton

Le gâchage du béton se fait selon la procédure suivante :

- Introduction des gravillons, ensuite du ciment et finalement du sable ;
- Malaxage à sec et à vitesse lente pendant 2 minutes ;
- Introduction progressive de l'eau ;
- Malaxage à vitesse lente pendant une minute puis à vitesse rapide pendant deux minutes.

Ensuite, on vide le malaxeur et on remplit les moules en deux couches. La vibration de chaque couche se fait par une table vibrante.

III.2 Caractéristiques des matériaux durcis

III.2.1 Résistance à la compression

L'essai consiste à charger les matériaux progressivement jusqu'à rupture dans une machine pour essai de compression. La résistance à la compression est calculée à partir de la charge maximale atteinte, selon l'équation :

$$f_c = \frac{F}{A_c} \quad (5)$$

Où f_c est la résistance en compression en mégapascals ;

F est la charge maximale en Newton ;

A_c est l'aire de la section de l'éprouvette sur laquelle la charge de compression est appliquée.

III.2.2 Porosité accessible à l'eau

Les éprouvettes sont d'abord saturées avec de l'eau de robinet dans un dessiccateur. La saturation se fait en trois temps :

- D'abord, on place les éprouvettes dans un dessiccateur et on fait le vide pendant au moins 4 h.
- Ensuite, on introduit progressivement l'eau : en 2 ou 3 étapes à environ 10 minutes d'intervalles.
- Finalement, la pression doit être maintenue à environ 25 mbars pendant une vingtaine d'heures.

A l'issue de la saturation, on procède à une pesée hydrostatique et une pesée dans l'air des éprouvettes.

Finalement, on sèche l'éprouvette dans une étuve à $105 \pm 5^\circ\text{C}$ jusqu'à masse constante.

III.3 Caractérisation chimique

III.3.1 Analyse des ions par chromatographie ionique

III.3.1.a Principe

Le schéma de principe est représenté sur la Figure I.

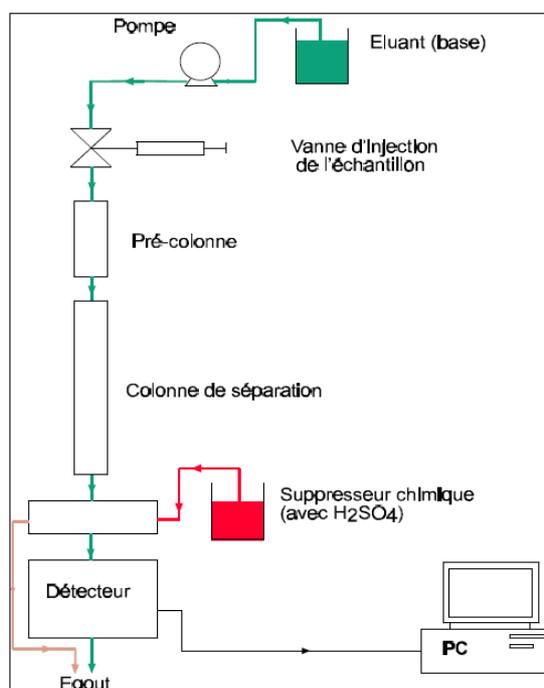


Figure I. Schéma de principe de la chromatographie ionique

Le principe de séparation de la chromatographie ionique est basé sur l'échange d'ions sur résine. Les ions sont entraînés par un courant de phase mobile ou éluant le long d'une phase stationnaire ou colonne. Selon que l'interaction électrostatique entre la résine de la colonne et les ions à séparer est plus ou moins forte, la séparation se fera plus ou moins facilement. La séparation obtenue est due aux différences de temps de rétention entre les différents ions de la solution.

Il existe plusieurs modes de détection mais majoritairement, elle se fait par conductimétrie.

III.3.1.b Phase stationnaire ou colonne

En raison de son rôle fondamental sur le pouvoir séparatif, la phase stationnaire constitue l'élément clé du système chromatographique. Les phases stationnaires utilisées en CI sont des résines échangeuses d'ions synthétiques, constituées de matériaux polymériques de masse molaire élevée contenant de nombreux groupements fonctionnels ionisés. Une phase stationnaire peut contenir, soit des groupements fonctionnels anioniques (pour les échanges de cations), soit cationiques (pour les échanges d'anions) permettant la rétention des espèces dont on désire obtenir la séparation. Avec une phase stationnaire comprenant des

cations, les anions progressent dans la colonne à des vitesses différentes selon leur charge, leur taille, leur polarisabilité alors que les cations ne sont pas retenus.

En fonction de la nature de l'ion fixé, on distingue :

- des échangeurs de cations : les groupements fonctionnels sont donc des groupements anioniques. Les plus fréquemment mis en œuvre sont de type acide sulfonique, en raison de leur caractère d'acide fort ;
- des échangeurs d'anions : les groupements fonctionnels sont donc des groupements cationiques ;
- des échangeurs mixtes ou amphotères qui sont à la fois échangeurs de cations (acide sulfonique) et échangeurs d'anions (ammonium quaternaire) : ces phases stationnaires sont à l'origine de séparations simultanées d'anions et de cations.

Les groupements sulfoniques et ammonium quaternaire sont dits forts car leur capacité d'échange est constante et indépendante du pH. Les groupements dits faibles ne sont pas ionisés à certains pH et n'assurent donc plus leur rôle d'échangeur.

III.3.1.c Phase mobile ou éluant

L'éluant aussi est différent selon le type d'analyse et l'instrumentation. Il peut se présenter sous forme de liquide, de gaz ou de fluide supercritique⁶ mais il est constitué majoritairement de solutions aqueuses contenant un ou plusieurs électrolytes. La force de l'éluant en chromatographie ionique est déterminée par son potentiel ionique. Plus un éluant contient des ions, plus l'ion d'intérêt va être élué rapidement.

La composition chimique de la phase mobile peut être fonction de la détection employée. En Cl, la détection conductimétrique représente la majeure partie des applications. Elle peut

⁶ On parle de fluide supercritique lorsqu'un fluide est chauffé au-delà de sa température critique et lorsqu'il est comprimé au-dessus de sa pression critique.

se faire sans suppression d'ions mais bien souvent ces performances analytiques sont accrues par la mise en place d'un dispositif de suppression ionique

- Pour la détection des anions : si la détection nécessite un supprimeur ionique, la détermination des anions requiert un éluant composé d'une solution diluée d'acide faible ou de sels d'acide faible. Pour la méthode sans suppression ionique, on utilise soit des acides organiques soit les sels correspondants.
- Pour la détection des cations : pour une détection nécessitant un supprimeur ionique, on utilise des solutions aqueuses diluées d'acides forts (HNO_3 , HCl) ou des solutions de sels de bases faibles (argent, baryum, plomb, zinc...). Pour la méthode sans suppression ionique, des solutions d'acide nitrique ($\sim 10^{-3}$ M) ou d'acide chlorhydrique sont habituellement employées pour la détermination des alcalins et de l'ion ammonium.

III.3.2 Détermination de la quantité de phosphore total par ICP

III.3.2.a Définition et principe

La spectrométrie par torche à plasma est un type de source plasma dans lequel l'énergie est fournie par les courants électriques qui sont produites par induction électromagnétique, c'est à dire, par des champs magnétiques variables dans le temps. Le plasma contient une concentration suffisante d'ions et d'électrons pour rendre le gaz électriquement conducteur. La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme (ou torche) extrêmement chaude.

En ce qui concerne la préparation des échantillons, la voie la plus fréquemment employée est celle de la dissolution, en général dans un acide. La solution est injectée dans le plasma sous la forme d'un fin aérosol, généré par un dispositif pneumatique (nébuliseur), ultrasonique ou physico-chimique (électrospray). Depuis quelques années, l'ablation laser permet l'échantillonnage direct de solides, avec une bonne résolution spatiale.

Quelle que soit la préparation, les atomes sont ensuite injectés dans l'analyseur, puis détectés. Les deux principales techniques utilisées sont la spectrométrie d'émission optique et la spectrométrie de masse.

III.3.2.b ICP-MS (ICP – Mass Spectrometry)

Cette méthode est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions (ionisation) et d'un spectromètre de masse responsable de la séparation en masse, détection de ces ions.

Pour le couplage à la spectrométrie de masse, les ions du plasma sont extraits à travers une série de cônes dans un spectromètre de masse, habituellement un quadripôle. Les ions sont séparés sur la base de leur rapport masse-charge et un détecteur reçoit un signal d'ion

proportionnel à la concentration. La concentration d'un échantillon peut être déterminée par un étalonnage avec des matériaux de référence certifiés tels que les multi-éléments. L'ICP—MS est devenue incontournable pour l'analyse simultanée des éléments en trace. La précision varie d'un élément à l'autre en fonction du potentiel d'ionisation et des matrices étudiées, l'incertitude moyenne "de routine" étant inférieure à 3 %.

III.3.2.c ICP-AES (ICP – Atomic Emission Spectrometry)

La spectrométrie d'émission optique est une technique d'émission par spectrophotométrie, qui exploite le fait que les électrons excités émettent de l'énergie à une longueur d'onde donnée à leur retour à l'état fondamental après excitation par plasma d'argon à haute température. La lumière émise par le plasma est en ce cas analysée par un ou plusieurs monochromateurs. Dans la chambre optique, après que la lumière soit séparée en ses différentes longueurs d'onde (couleurs), l'intensité lumineuse est mesurée avec un tube photomultiplicateur pour chacun des éléments impliqués.

L'intensité de chaque élément est alors comparée aux intensités déjà mesurés des concentrations connues correspondant à l'élément analysé, et la concentration est ensuite calculée par interpolation le long de la droite d'étalonnage.

III.3.3 Analyses aux DRX

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ ("deux-thêta") du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme».

La source de rayons X est un tube sous vide, ou «tube de Coolidge», muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur) ; on travaille en monochromatique.

IV. Résultats

IV.1 Etude de la stabilité de l'inhibiteur de corrosion

IV.1.1 Stabilité de la matière active en fonction du pH

IV.1.1.a Stabilité de la matière active en milieu acide

Tableau I : Résultats des attaques à l'acide nitrique de la matière active

Durée de chauffe	Surface pic 1 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Surface pic 2 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	α_{GP}		β_{GP}		PO_4^{3-}	
			mg/l	mol/l	mg/l	mol/l	mg/l	mol/l
0	61,18	42,07	4594,28	$1,74\cdot 10^{-2}$	2171,54	$0,82\cdot 10^{-2}$	1012,60	$10,7\cdot 10^{-3}$
15	8,91	50,50	18639,03	$7,05\cdot 10^{-2}$	2759,758	$1,04\cdot 10^{-2}$	134,84	$1,42\cdot 10^{-3}$
30	10,33	43,49	18616,21	$7,04\cdot 10^{-2}$	2839,574	$1,07\cdot 10^{-2}$	224,92	$2,37\cdot 10^{-3}$
60	12,85	33,17	18721,73	$7,08\cdot 10^{-2}$	2664,162	$1,01\cdot 10^{-2}$	248,24	$2,61\cdot 10^{-3}$
120	13,26	26,18	19017,39	$7,20\cdot 10^{-2}$	2716,557	$1,03\cdot 10^{-2}$	360,33	$3,79\cdot 10^{-3}$
180	14,73	22,26	18164,06	$6,87\cdot 10^{-2}$	2718,860	$1,03\cdot 10^{-2}$	521,80	$5,49\cdot 10^{-3}$

IV.1.2 Stabilité de la matière active dans un milieu représentatif du béton

Tableau II : Résultats des attaques à la soude de la matière active

pH	Surface pic1 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Surface pi 2 ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	α_{GP}		β_{GP}		PO_4^{3-}	
			mg/l	mol/l	mg/l	mol/l	mg/l	mol/l
8,4	62,579	41,952	4438,93	$1,68\cdot 10^{-2}$	2215,88	$0,84\cdot 10^{-2}$	855,68	$9,01\cdot 10^{-3}$
10,6	62,585	44,021	4535,98	$1,72\cdot 10^{-2}$	2169,16	$0,82\cdot 10^{-2}$	838,76	$8,83\cdot 10^{-3}$
11,9	64,410	44,554	4702,30	$1,78\cdot 10^{-2}$	2423,84	$0,92\cdot 10^{-2}$	922,32	$9,71\cdot 10^{-3}$
12,6	67,600	43,100	6365,45	$2,41\cdot 10^{-2}$	3997,33	$1,51\cdot 10^{-2}$	819,33	$8,62\cdot 10^{-3}$
12,9	19,555	23,592	7174,88	$2,71\cdot 10^{-2}$	5350,70	$2,02\cdot 10^{-2}$	722,00	$7,60\cdot 10^{-3}$
13,1	11,700	24,300	8176,35	$3,09\cdot 10^{-2}$	7125,60	$2,70\cdot 10^{-2}$	623,49	$6,56\cdot 10^{-3}$

IV.1.3 Etude de la stabilité des composants de la matière active à partir des taux de conversion

Tableau III : Concentration des différents composants D1, D2, α _GP, β _GP et bilan en phosphore après attaques de la matière active à l'acide nitrique

Durée de chauffe	D1	D2	α _GP	β _GP	phosphores	
	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	mg/l
0	$2,38 \cdot 10^{-2}$	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$0,82 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$	2878,21
15	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$7,05 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$9,95 \cdot 10^{-2}$	3084,77
30	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$7,04 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$9,87 \cdot 10^{-2}$	3060,05
60	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$7,08 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$9,59 \cdot 10^{-2}$	2971,92
120	$2,07 \cdot 10^{-3}$	$0,82 \cdot 10^{-2}$	$7,20 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$9,63 \cdot 10^{-2}$	2983,85
180	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$0,69 \cdot 10^{-2}$	$6,87 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$9,37 \cdot 10^{-2}$	2905,91
				moyenne	$9,62 \cdot 10^{-2}$	2980,79

Tableau IV : Concentration des différents composants D1, D2, α _GP, β _GP et bilan en phosphore après attaques de la matière active à la soude

pH	D1	D2	α _GP	β _GP	phosphores	
	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	mol/l	mg/l
8,4	$2,44 \cdot 10^{-2}$	$3,27 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$0,84 \cdot 10^{-2}$	$9,12 \cdot 10^{-2}$	2827,90
10,6	$2,44 \cdot 10^{-2}$	$3,43 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$0,82 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$	2878,31
11,9	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$3,47 \cdot 10^{-2}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$0,92 \cdot 10^{-2}$	$9,64 \cdot 10^{-2}$	2989,85
12,6	$2,63 \cdot 10^{-2}$	$3,36 \cdot 10^{-2}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$10,8 \cdot 10^{-2}$	3339,31
12,9	$0,76 \cdot 10^{-2}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-2}$	$2,02 \cdot 10^{-2}$	$8,10 \cdot 10^{-2}$	2510,44
13,1	$0,46 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \cdot 10^{-2}$	$3,09 \cdot 10^{-2}$	$2,70 \cdot 10^{-2}$	$8,79 \cdot 10^{-2}$	2726,24
				moyenne	$9,29 \cdot 10^{-2}$	2878,68

IV.2 Etude des interactions entre la chaux et l'inhibiteur

Tableau V : Interactions de la matière active avec la chaux - quantité de Ca et PO₄ en mol/l

pH	[Ca ²⁺] ajouté (mol/l)	[Ca ²⁺] solution (mol/l)	Δ [Ca ²⁺] (mol/l)	Δ [PO ₄ ³⁻] (mol/l)	Ca/P
7,98	0	0	0	0	
10,70	$0,38 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$0,35 \cdot 10^{-2}$	$0,52 \cdot 10^{-2}$	
12,26	$2,65 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$0,92 \cdot 10^{-2}$	$0,90 \cdot 10^{-2}$	2,65
12,31	$3,43 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,93
12,32	$4,08 \cdot 10^{-2}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	1,54
12,51	$5,21 \cdot 10^{-2}$	$3,44 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	1,84
				moyenne	1,99

IV.3 Dosage de l'inhibiteur dans la matrice cimentaire

IV.3.1 Eprouvettes totalement sèches

IV.3.1.a Analyse des anions

Tableau VI : Valeurs de la surface des différents pics présents sur les chromatogrammes après attaque à l'acide de poudre de mortier totalement sec, saturé avec la matière active à 4%

		Surface [$\mu\text{S}\cdot\text{min}$]					
		D ₁	D ₂ '	D ₂ ''	α_{GP}	β_{GP}	phosphates
Mortier sain avec matière active	MS ₁	0,854	0,090	0,257	3,921	0	0,123
	MS ₂	0,777	0,085	0,266	3,500	0	0,291
	MS ₃	0,715	0,102	0,225	3,462	0	0,606
Mortier carbonaté avec matière active	MC ₁	1,879	0,463	0,038	2,317	0,832	1,879
	MC ₂	1,045	0,069	0,492	2,372	0,975	1,045
	MC ₃	0,869	0,091	0,413	2,059	0,428	0,869
Mortier sans matière active		0,123	0,178	0	1,265	0	0,150

Tableau VII : Quantité des différents composants anioniques de la matière active après attaque de poudre de mortier totalement sec, saturé avec la matière active à 4%, en mol/g de ciment

		Quantité (mol/g de ciment)					
		D ₁	D ₂	α_{GP}	β_{GP}	phosphates	phosphore
Mortier sain avec matière active	MS ₁	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-5}$	0	0	$5,14 \cdot 10^{-5}$
	MS ₂	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	0	$1,24 \cdot 10^{-5}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$
	MS ₃	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$9,33 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$	0	$4,09 \cdot 10^{-5}$	$4,30 \cdot 10^{-5}$
Mortier carbonaté avec matière active	MC ₁	$3,64 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$	0	$7,76 \cdot 10^{-5}$	$6,04 \cdot 10^{-5}$
	MC ₂	$1,91 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0	$9,40 \cdot 10^{-5}$	$5,07 \cdot 10^{-5}$
	MC ₃	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$0,77 \cdot 10^{-5}$	0	$3,14 \cdot 10^{-5}$	$4,05 \cdot 10^{-5}$

IV.3.1.b Analyse des cations

Tableau VIII : Quantité des différents composants cationiques de la matière active après attaque de poudre de mortier totalement saturé avec la matière active à 4%, en mol/g de ciment

		Concentration (mol/g de ciment)		
		Na	Li	Ca
Mortier sain avec matière active	MS ₁	$6,13 \cdot 10^{-5}$	$5,71 \cdot 10^{-6}$	$5,92 \cdot 10^{-3}$
	MS ₂	$6,03 \cdot 10^{-5}$	$6,24 \cdot 10^{-6}$	$5,87 \cdot 10^{-3}$
	MS ₃	$5,87 \cdot 10^{-5}$	$6,99 \cdot 10^{-6}$	$5,92 \cdot 10^{-3}$
Mortier carbonaté avec matière active	MC ₁	$10,0 \cdot 10^{-5}$	$6,35 \cdot 10^{-6}$	$6,13 \cdot 10^{-3}$
	MC ₂	$9,65 \cdot 10^{-5}$	$6,45 \cdot 10^{-6}$	$6,03 \cdot 10^{-3}$
	MC ₃	$9,28 \cdot 10^{-5}$	$7,04 \cdot 10^{-6}$	$5,87 \cdot 10^{-3}$

IV.3.2 Eprouvettes partiellement sèches pour absorption capillaire

IV.3.2.a Analyse des anions

Tableau IX : Quantité des différents composants anioniques de la matière active après attaque de poudre de mortier partiellement sec, saturé avec la matière active à 4%, en mol/g de ciment

mortier	Sr initial	Prof.	Quantité (mol/g)					
			D ₁	D ₂	α_GP	β_GP	phosphates	phosphore
Mortier sain avec matière active	50%	1-1	2,90.10 ⁻⁶	1,49.10 ⁻⁶	0	0	0	4,39.10 ⁻⁶
		1-2	0	2,94.10 ⁻⁶	0	0	0	2,94.10 ⁻⁶
		1-3	2,96.10 ⁻⁶	2,04.10 ⁻⁶	0	0	0	5,00.10 ⁻⁶
		2-1	0	2,01.10 ⁻⁶	0	0	0	2,01.10 ⁻⁶
		2-2	1,45.10 ⁻⁶	2,15.10 ⁻⁶	0	0	0	3,60.10 ⁻⁶
		2-3	00	0,45.10 ⁻⁶	0	0	0	0,45.10 ⁻⁶
	75%	1-1	1,44.10 ⁻⁵	5,54.10 ⁻⁷	0	0	0	14,9.10 ⁻⁶
		1-2	7,26.10 ⁻⁶	13,8.10 ⁻⁷	0	0	0	8,65.10 ⁻⁶
		1-3	4,93.10 ⁻⁶	8,66.10 ⁻⁷	0	0	0	5,79.10 ⁻⁶
		2-1	1,42.10 ⁻⁵	5,54.10 ⁻⁷	0	0	0	14,7.10 ⁻⁶
		2-2	7,47.10 ⁻⁶	24,2.10 ⁻⁷	0	0	0	9,89.10 ⁻⁶
		2-3	1,35.10 ⁻⁵	9,69.10 ⁻⁷	0	0	0	1,45.10 ⁻⁵
Mortier carbonaté avec matière active	50%	1-1	3,27.10 ⁻⁶	0,49.10 ⁻⁶	0	0	0	3,75.10 ⁻⁶
		1-2	4,30.10 ⁻⁶	0,17.10 ⁻⁶	0	0	0	4,48.10 ⁻⁶
		1-3	2,59.10 ⁻⁶	1,49.10 ⁻⁶	0	0	0	4,08.10 ⁻⁶
		2-1	1,08.10 ⁻⁵	2,46.10 ⁻⁶	0	0	0	13,2.10 ⁻⁶
		2-2	9,65.10 ⁻⁶	68,2.10 ⁻⁶	0	0	0	77,8.10 ⁻⁶
		2-3	6,33.10 ⁻⁶	2,87.10 ⁻⁶	0	0	0	9,20.10 ⁻⁶
	75%	1-1	1,18.10 ⁻⁵	0	0	0	0	11,8.10 ⁻⁶
		1-2	3,37.10 ⁻⁶	2,84.10 ⁻⁶	0	0	0	6,21.10 ⁻⁶
		1-3	2,18.10 ⁻⁶	1,11.10 ⁻⁶	0	0	0	3,29.10 ⁻⁶
		2-1	0	0	0	0	0	0
	2-2	9,75.10 ⁻⁶	4,29.10 ⁻⁶	0	0	0	14,0.10 ⁻⁶	

Tableau X : Comparaison entre les valeurs théoriques attendues et les résultats de l'analyse des anions après attaque de poudre de mortier partiellement sec, saturé avec la matière active à 4%, en mol/g de ciment

Mortier	Sr initial	Valeurs	Quantité (mol/g)					
			D ₁	D ₂	α_GP	β_GP	PO4-	P
sain	50%	Théo.	7,87.10 ⁻⁶	11,0.10 ⁻⁶	5,75.10 ⁻⁶	2,71.10 ⁻⁶	3,54.10 ⁻⁶	31,4.10 ⁻⁶
		Moy. 1	1,95.10 ⁻⁶	2,16.10 ⁻⁶	0	0	0	4,11.10 ⁻⁶
		Moy. 2	0,48.10 ⁻⁶	1,53.10 ⁻⁶	0	0	0	2,02.10 ⁻⁶
	75%	Théo.	7,87.10 ⁻⁶	11,0.10 ⁻⁶	5,75.10 ⁻⁶	2,71.10 ⁻⁶	3,54.10 ⁻⁶	31,4.10 ⁻⁶
		Moy. 1	8,85.10 ⁻⁶	0,94.10 ⁻⁶	0	0	0	9,79.10 ⁻⁶
		Moy. 2	11,7.10 ⁻⁶	1,32.10 ⁻⁶	0	0	0	13,0.10 ⁻⁶
carbo	50%	Théo.	6,23.10 ⁻⁶	8,71.10 ⁻⁶	4,55.10 ⁻⁶	2,15.10 ⁻⁶	2,80.10 ⁻⁶	24,9.10 ⁻⁶
		Moy. 1	3,39.10 ⁻⁶	0,72.10 ⁻⁶	0	0	0	4,10.10 ⁻⁶
		Moy. 2	8,92.10 ⁻⁶	24,5.10 ⁻⁶	0	0	0	33,4.10 ⁻⁶
	75%	Théo.	6,23.10 ⁻⁶	8,71.10 ⁻⁶	4,55.10 ⁻⁶	2,15.10 ⁻⁶	2,80.10 ⁻⁶	24,9.10 ⁻⁶
		Moy. 1	5,77.10 ⁻⁶	1,32.10 ⁻⁶	0	0	0	7,09.10 ⁻⁶
		Moy. 2	4,88.10 ⁻⁶	2,15.10 ⁻⁶	0	0	0	7,02.10 ⁻⁶

IV.3.2.b Analyse des cations

Tableau XI : Comparaison entre les valeurs théoriques attendues et les résultats de l'analyse des cations après attaque de poudre de mortier partiellement sec, saturé avec la matière active à 4%, en mol/g de ciment

Mortier	Sr initial	Valeurs	Quantité (mol/g)		
			Na	Li	Ca
sain	50%	Théo.	5,10.10 ⁻⁵	2,13.10 ⁻⁶	10,3.10 ⁻³
		Moy. 1	3,78.10 ⁻⁵	4,00.10 ⁻⁶	9,87.10 ⁻³
		Moy. 2	2,11.10 ⁻⁵	2,91.10 ⁻⁶	10,2.10 ⁻³
	75%	Théo.	5,10.10 ⁻⁵	2,13.10 ⁻⁶	10,3.10 ⁻³
		Moy. 1	2,65.10 ⁻⁵	3,43.10 ⁻⁶	9,69.10 ⁻³
		Moy. 2	2,18.10 ⁻⁵	2,98.10 ⁻⁶	10,1.10 ⁻³
carbo	50%	Théo.	5,54.10 ⁻⁵	1,68.10 ⁻⁶	9,92.10 ⁻³
		Moy. 1	4,47.10 ⁻⁵	3,62.10 ⁻⁶	9,74.10 ⁻³
		Moy. 2	3,70.10 ⁻⁵	2,91.10 ⁻⁶	10,4.10 ⁻³
	75%	Théo.	5,54.10 ⁻⁵	1,68.10 ⁻⁶	9,92.10 ⁻³
		Moy. 1	2,80.10 ⁻⁵	3,18.10 ⁻⁶	9,74.10 ⁻³
		Moy. 2	1,57.10 ⁻⁵	2,69.10 ⁻⁶	9,32.10 ⁻³

Tableau XII : Quantité des différents composants cationiques de la matière active après attaque de poudre de mortier partiellement sec, saturé avec la matière active à 4%, en mol/g de ciment

Mortier	Sr initial	Profondeur	Quantité (mol/g)		
			Na	Li	Ca
sain avec matière active	50%	1-1	$3,76.10^{-5}$	$4,00.10^{-6}$	$9,81.10^{-3}$
		1-2	$3,80.10^{-5}$	$4,04.10^{-6}$	$9,56.10^{-3}$
		1-3	$3,77.10^{-5}$	$3,97.10^{-6}$	$10,2.10^{-3}$
		2-1	$2,02.10^{-5}$	$3,02.10^{-6}$	$9,86.10^{-3}$
		2-2	$2,12.10^{-5}$	$2,87.10^{-6}$	$10,6.10^{-3}$
		2-3	$2,17.10^{-5}$	$2,85.10^{-6}$	$10,2.10^{-3}$
	75%	1-1	$2,76.10^{-5}$	$3,56.10^{-6}$	$9,71.10^{-3}$
		1-2	$2,67.10^{-5}$	$3,45.10^{-6}$	$9,75.10^{-3}$
		1-3	$2,52.10^{-5}$	$3,28.10^{-6}$	$9,62.10^{-3}$
		2-1	$2,26.10^{-5}$	$2,91.10^{-6}$	$10,2.10^{-3}$
		2-2	$2,15.10^{-5}$	$3,09.10^{-6}$	$10,1.10^{-3}$
		2-3	$2,13.10^{-5}$	$2,93.10^{-6}$	$10,1.10^{-3}$
carbonaté avec matière active	50%	1-1	$4,52.10^{-5}$	$3,70.10^{-6}$	$9,59.10^{-3}$
		1-2	$4,45.10^{-5}$	$3,58.10^{-6}$	$9,74.10^{-3}$
		1-3	$4,45.10^{-5}$	$3,58.10^{-6}$	$9,91.10^{-3}$
		2-1	$2,42.10^{-5}$	$2,83.10^{-6}$	$11,2.10^{-3}$
		2-2	$5,81.10^{-5}$	$2,78.10^{-6}$	$9,94.10^{-3}$
		2-3	$2,87.10^{-5}$	$3,11.10^{-6}$	$9,95.10^{-3}$
	75%	1-1	$2,60.10^{-5}$	$3,21.10^{-6}$	$9,94.10^{-3}$
		1-2	$2,72.10^{-5}$	$3,03.10^{-6}$	$9,82.10^{-3}$
		1-3	$3,08.10^{-5}$	$3,30.10^{-6}$	$9,46.10^{-3}$
		2-1	$1,52.10^{-5}$	$2,54.10^{-6}$	$8,74.10^{-3}$
		2-2	$1,63.10^{-5}$	$2,85.10^{-6}$	$9,90.10^{-3}$

IV.4 Etude de l'influence de l'inhibiteur sur les propriétés de transfert de la matière cimentaire

IV.4.1 Coefficient d'absorption capillaire

Tableau XIII : Résultat des essais d'absorption capillaire sur éprouvettes de béton

			Temps (h)							
			0,25	0,5	1	2	4	8	24	48
Coeff. d'abs cap.(kg/m ²)	Béton sain	Eau	0,68	0,83	1,04	1,38	1,89	2,61	4,06	5,22
		LS	0,69	0,82	1,04	1,35	1,87	2,51	3,79	4,76
	Béton carbo	Eau	0,40	0,55	0,75	1,00	1,40	1,79	3,33	4,69
		LS	0,33	0,46	0,63	0,84	1,16	1,49	2,78	3,89
Hauteur remontée cap. (mm)	Béton sain	Eau	4,50	7,00	8,6	12,4	17,1	24,4	41,0	52,5
		LS	4,50	7,50	8,9	12,9	16,9	24,1	38,4	49,8
	Béton carbo	Eau	3,00	7,3	10,0	12,0	17,2	21,5	37,7	52,8
		LS	3,00	6,7	8,3	10,8	14,8	17,8	32,3	44,0

Tableau XIV : Résultats des essais d'absorption capillaire sur éprouvettes de mortier

			Temps (h)							
			0,25	0,5	1	2	4	8	24	48
Coeff. d'abs cap.(kg/m ²)	Mortier sain	Eau	0,19	0,25	0,32	0,44	0,59	0,79	1,52	2,08
		LS	0,15	0,25	0,31	0,43	0,62	0,70	1,21	1,62
	Mortier carbo	Eau	0,19	0,25	0,32	0,44	0,59	0,79	1,52	2,08
		LS	0,15	0,25	0,31	0,43	0,62	0,70	1,21	1,62
Hauteur remontée cap. (mm)	Mortier sain	Eau	4,50	5,7	8,0	11,7	16,5	21,8	40,0	53,5
		LS	4,50	5,5	-	9,0	12,8	16,2	31,7	42,0
	Mortier carbo	Eau	4,50	5,5	7,2	7,3	9,5	11,5	18,2	22,3
		LS	4,50	4,0	-	6,3	8,0	8,7	15,2	20,8

V. Modélisation

V.1 Etudes paramétriques de l'imprégnation par la matière active dans les corps d'épreuves cylindrique à 50% de saturation initiale

V.1.1 Béton sain

V.1.1.a 2^{ème} cas : Imbibition par un cycle hydrique

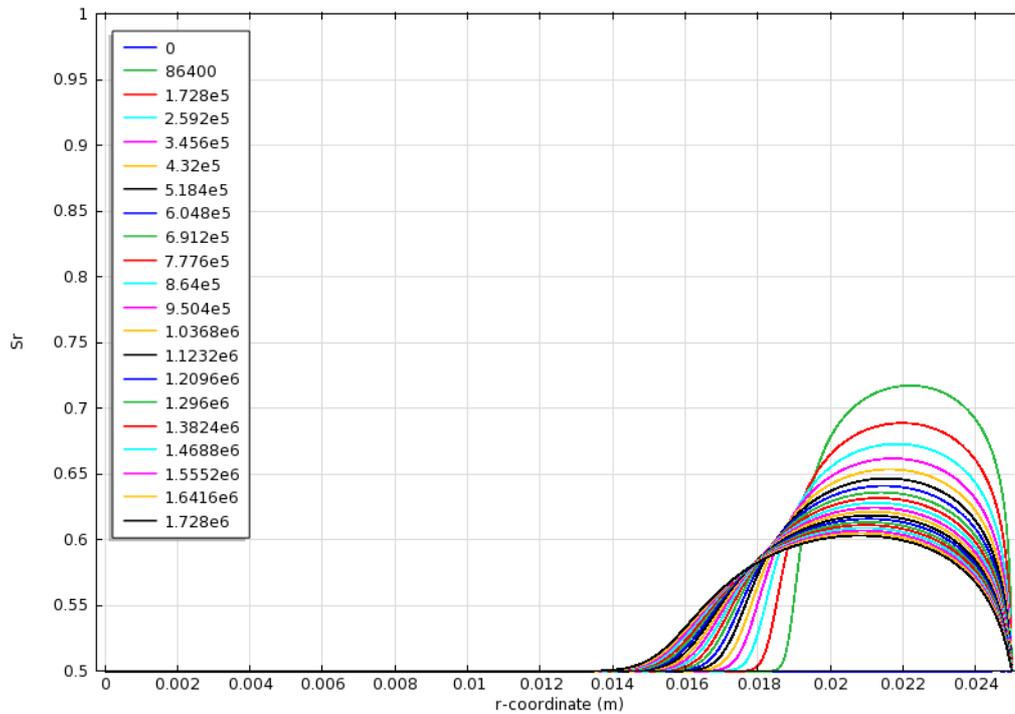


Figure II. Progression du front d'eau dans une éprouvette de béton soumise à une imbibition par un cycle hydrique, pour différentes échéances en secondes

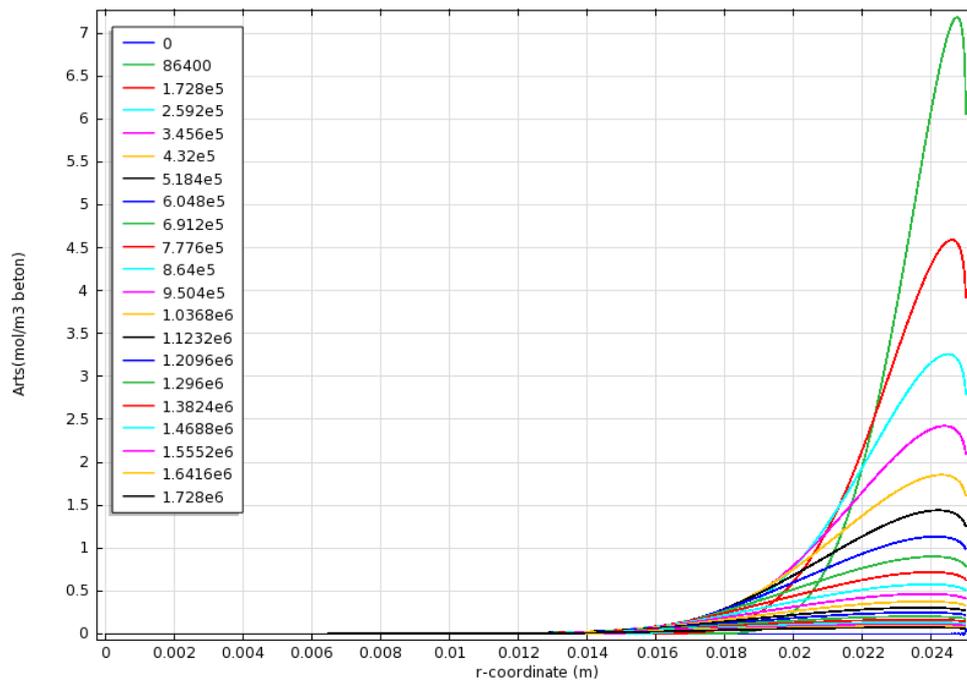


Figure III. Progression de la concentration en matière active (en mol/m³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton saine soumise à une imbibition par un cycle hydrique, pour différentes échéances

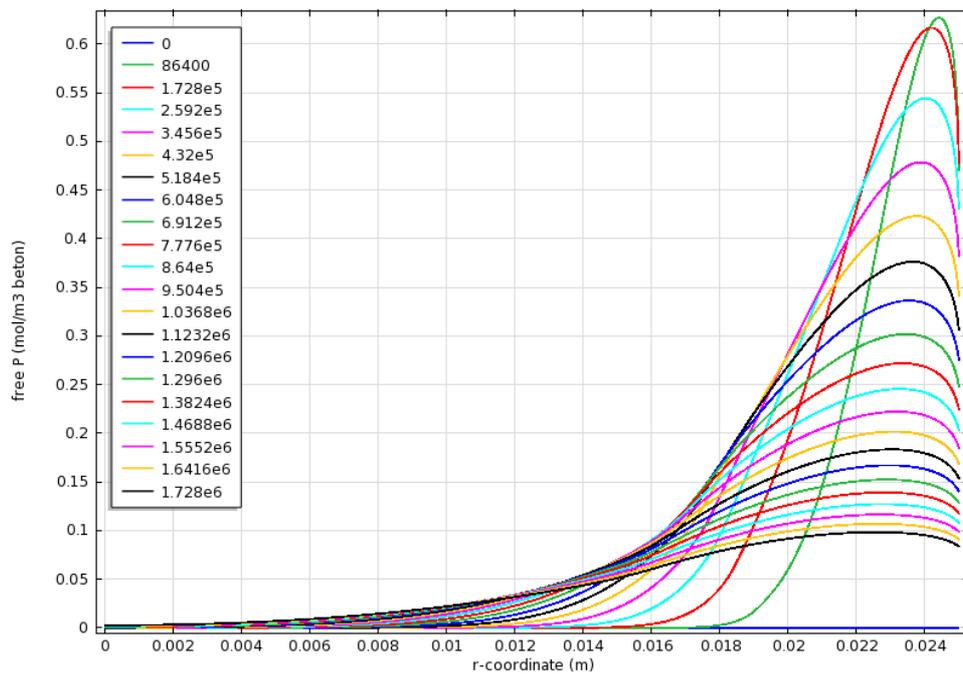


Figure IV. Evolution de la quantité de phosphates libres P (en mol/m³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une imbibition par un cycle hydrique, pour différentes échéances

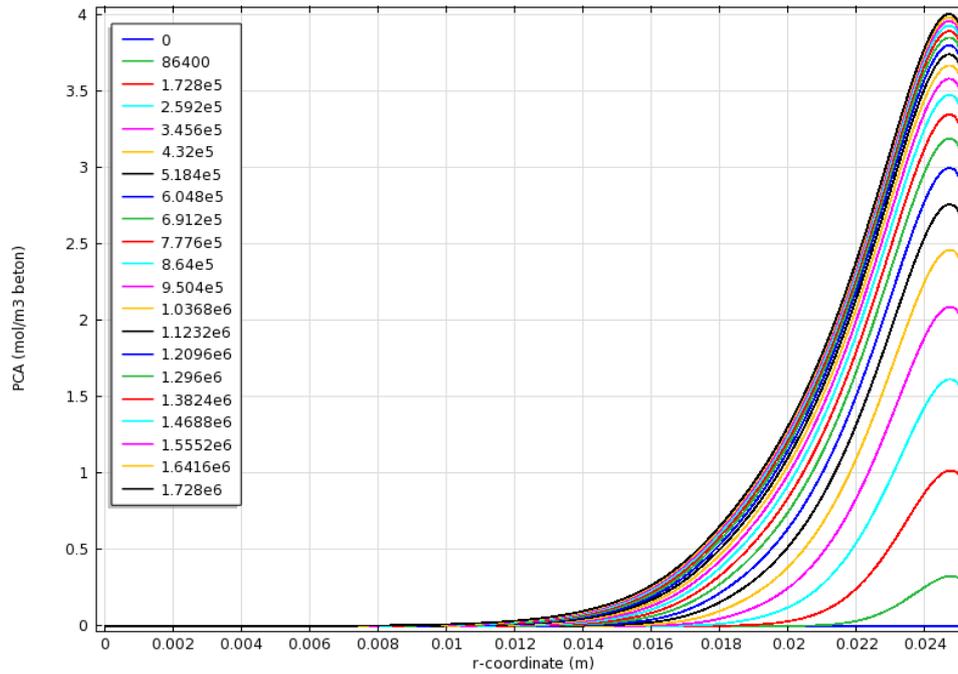


Figure V. Evolution de la quantité de phosphate de calcium PCA (en mol/m³ de béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une imbibition par un cycle hydrique, pour différentes échéances

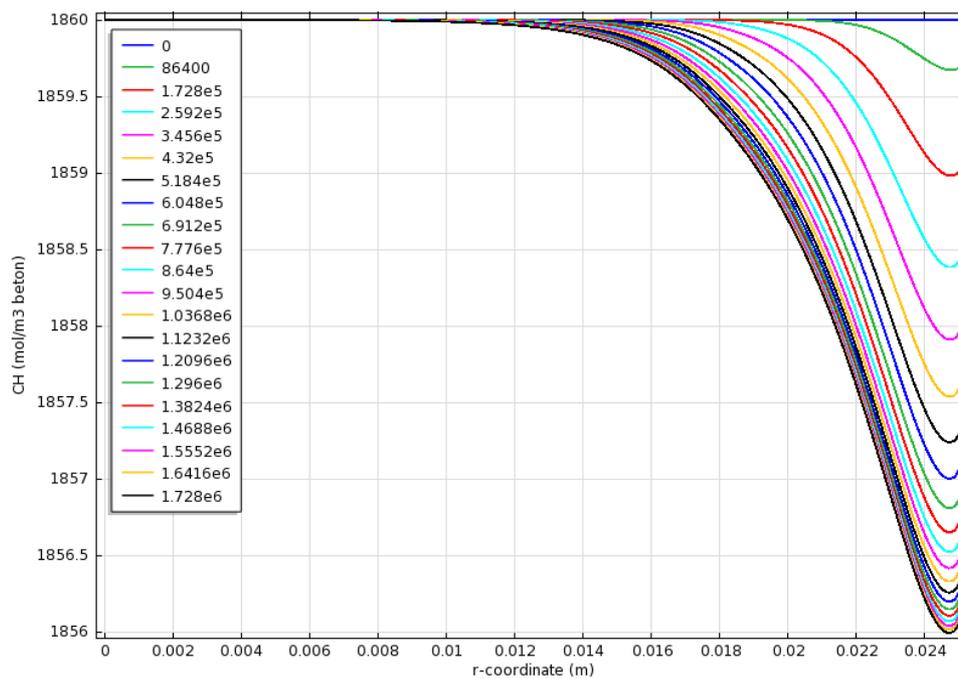


Figure VI. Evolution de la quantité de chaux CH (en mol/m³ de béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une imbibition par un cycle hydrique, pour différentes échéances en secondes

V.1.1.b 3^{ème} cas : Imbibition avec 2 cycles hydriques

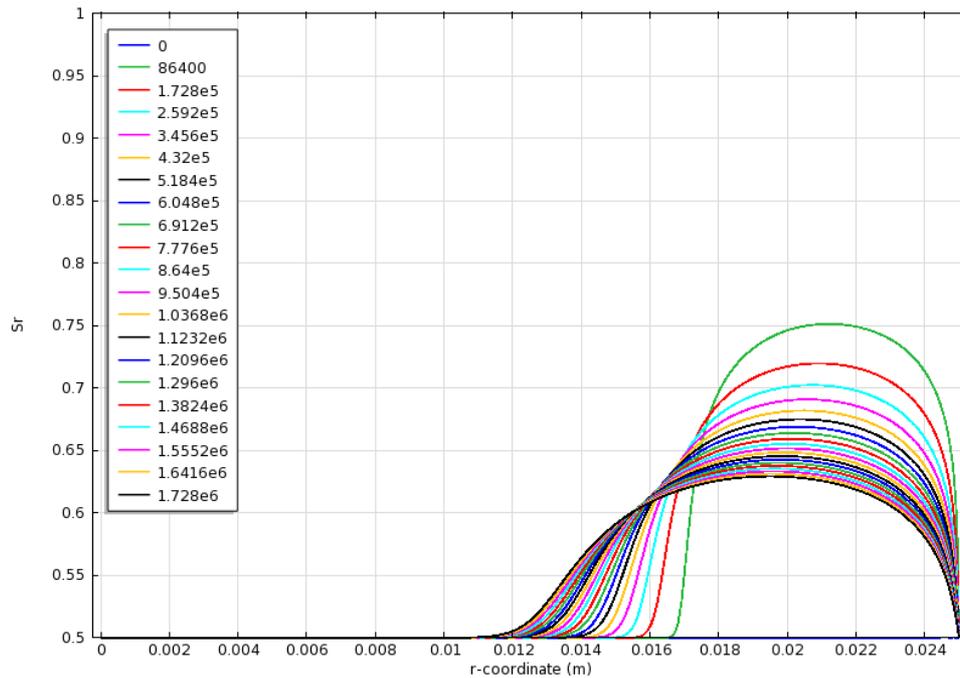


Figure VII. Progression du front d'eau dans une éprouvette de béton soumise à une imbibition par deux cycles hydriques, pour différentes échéances en secondes

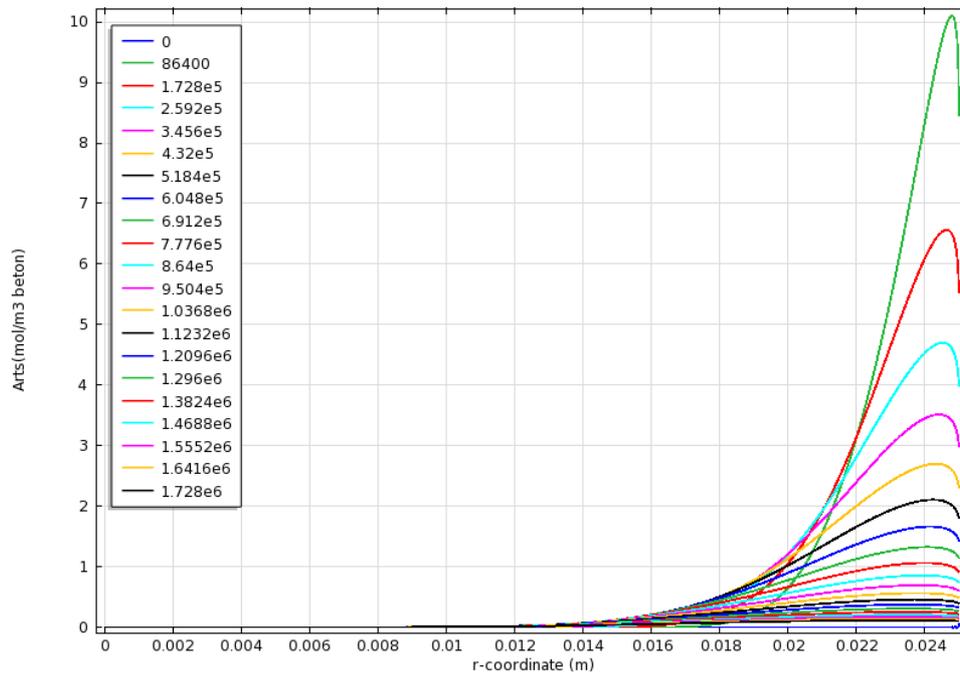


Figure VIII. Progression de la concentration en matière active (en mol/m³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une imbibition par deux cycles hydriques, pour différentes échéances

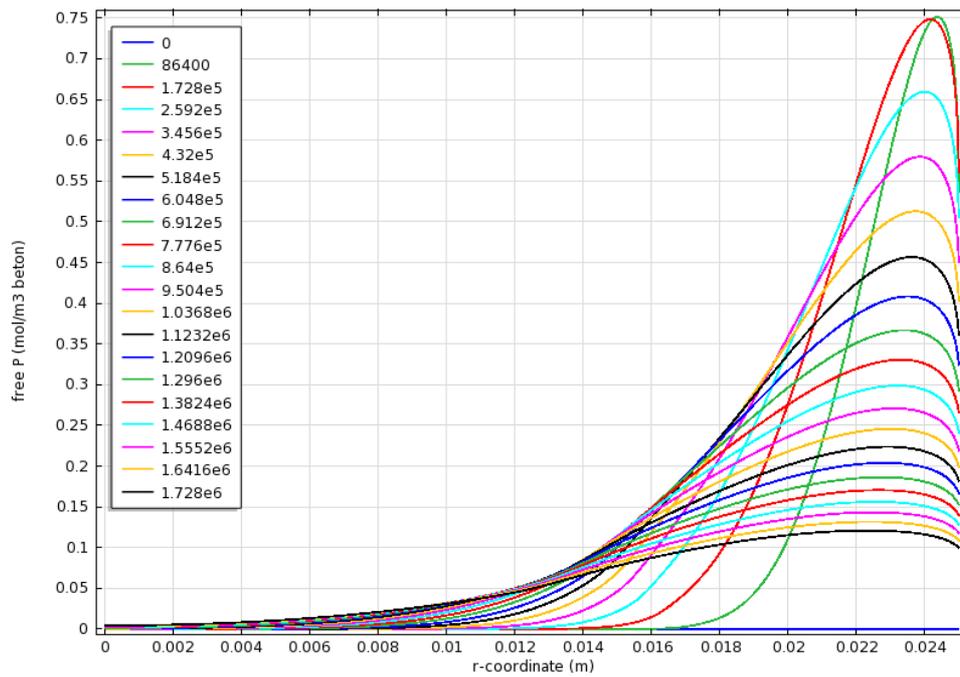


Figure IX. Evolution de la quantité de phosphates libres P (en mol/m³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une imbibition par deux cycles hydriques, pour différentes échéances

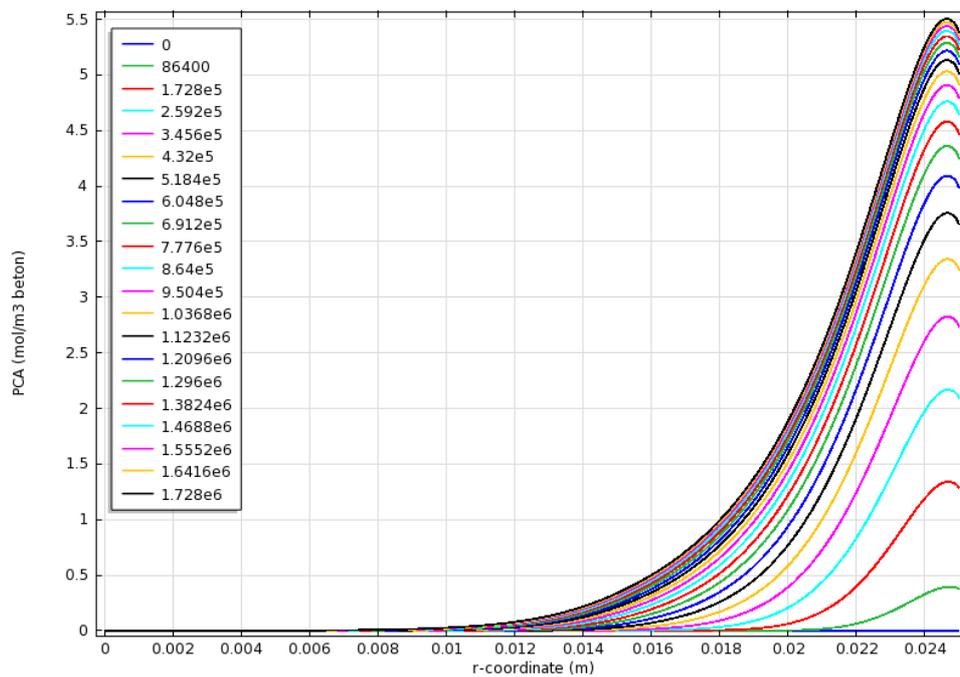


Figure X. Evolution de la quantité de phosphate de calcium PCA (en mol/m³ de béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une imbibition par deux cycles hydriques, pour différentes échéances

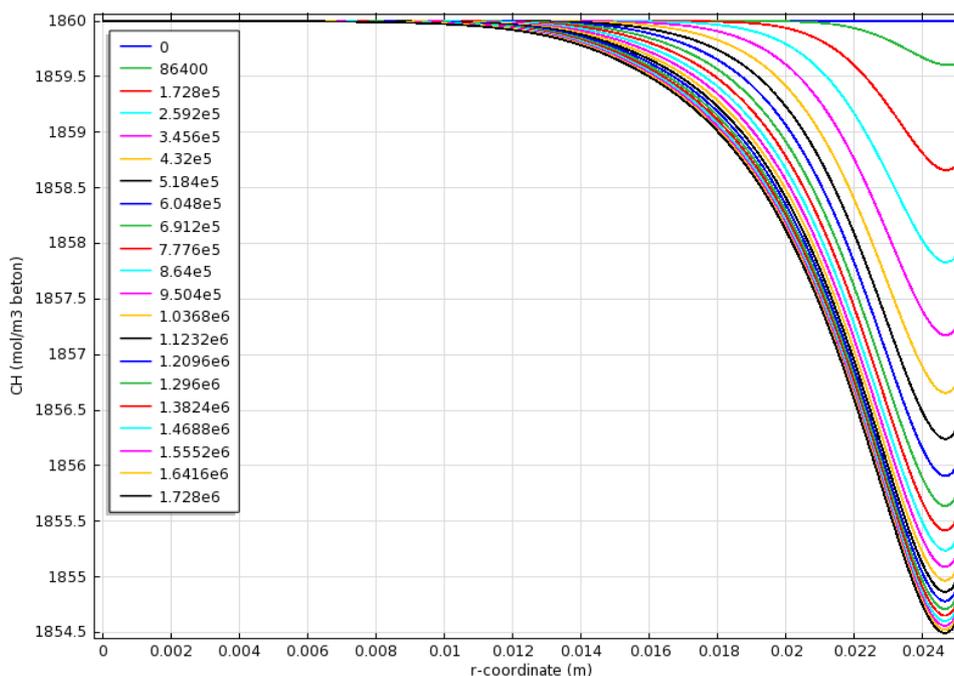


Figure XI. Evolution de la quantité de chaux CH (en mol/m³ de béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une imbibition par deux cycles hydriques, pour différentes échéances en secondes

V.1.2 Béton carbonaté

V.1.2.a 3^{ème} cas : Imbibition avec 2 cycles hydriques

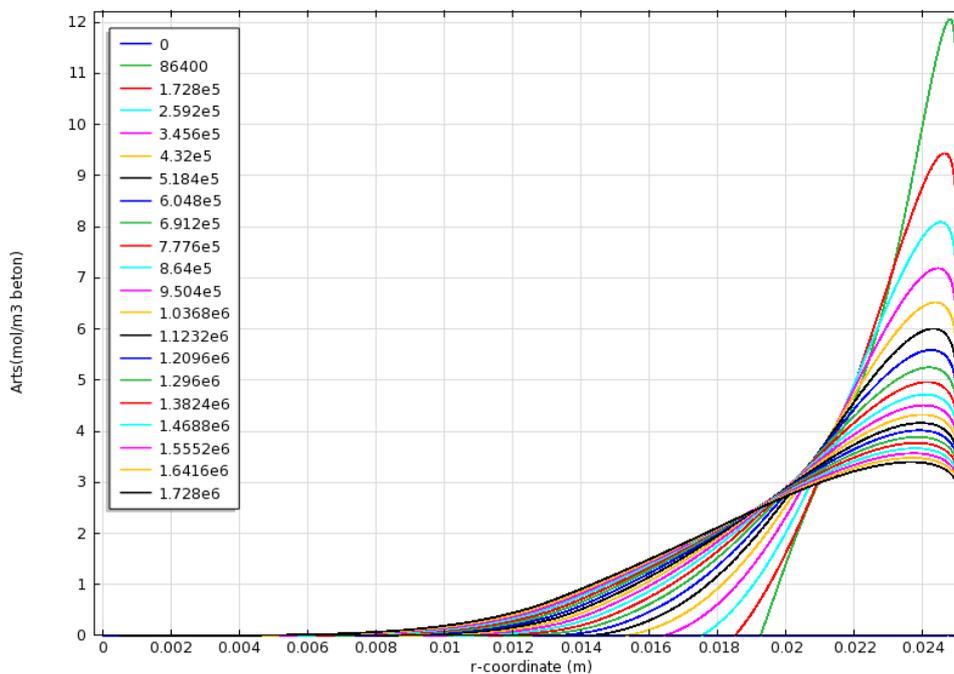


Figure XII. Progression de la concentration en matière active (en mol/m³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton carbonaté soumise à une imbibition par deux cycles hydriques, pour différentes échéances

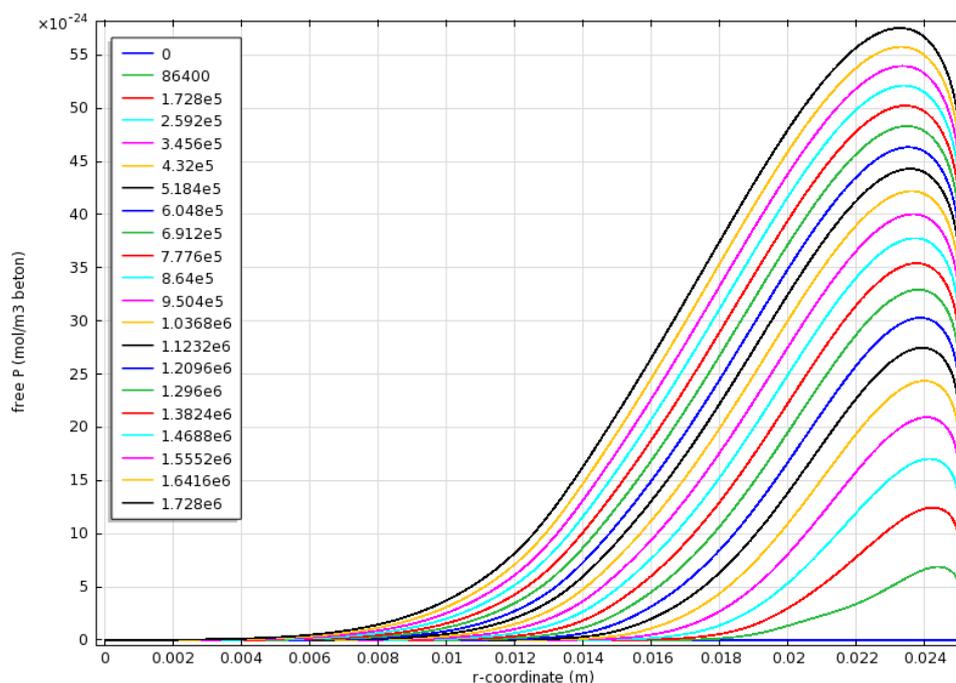


Figure XIII. Evolution de la quantité de phosphates libres P (en mol/m³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton carbonaté soumise à une imbibition par deux cycles hydriques, pour différentes échéances

V.2 Etude théorique de la corrosion galvanique intégrant la limite diffusive

V.2.1 Détermination de la vitesse de corrosion en présence de matière active

V.2.1.a Matière active dosé à 1% et à 0,5%

Tableau XV : Valeurs des différents paramètres pour le traçage des courbes de polarisation pour des barres d'acier traitées avec la matière active 1% et la matière active à 0,5%

Barres d'acier traitées		Acier actif	Acier passif
avec MATIÈRE ACTIVE 1%	E_{cor} (V)	-0,32	-0,18
	β_a	0,65	0,4
	β_c	0,1	0,07
	I_0 (A)	$7.10^{-5}/1,335.10^{-3}$	$4.10^{-6}/1,335.10^{-3}$
	S (m ²)	$1,50.10^{-4}$	$3,77.10^{-5}$
avec MATIÈRE ACTIVE À 0,5%	E_{cor} (V)	-0,45	-0,18
	β_a	0,45	0,4
	β_c	0,18	0,07
	I_0 (A)	$1,1.10^{-4}/1,335.10^{-3}$	$4.10^{-6}/1,335.10^{-3}$
	S (m ²)	$1,50.10^{-4}$	$3,77.10^{-5}$

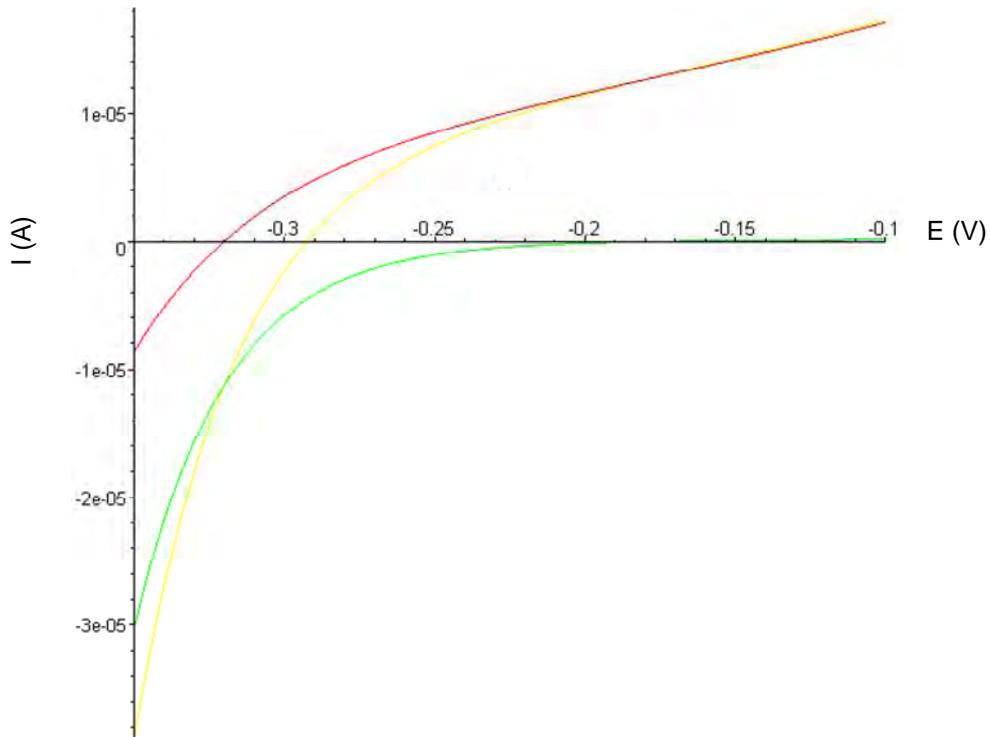


Figure XIV. Courbe de polarisation représentant le courant de corrosion de barres d'acier traitées avec la matière active à 1%

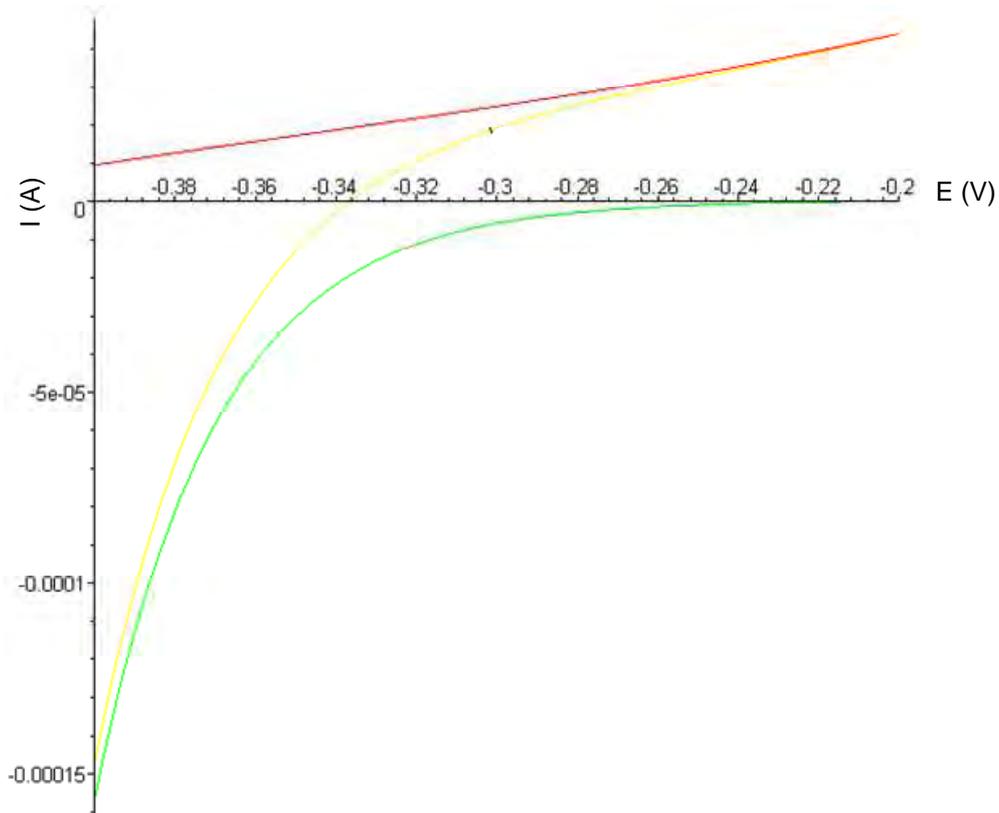


Figure XV. Courbe de polarisation représentant le courant de corrosion de barres d'acier traitées avec la matière active à 0,5%

Liste des figures

Figure 1. Potentiels standards d'électrode par rapport à l'hydrogène [Hélie].....	12
Figure 2. Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C (Conditions théoriques d'immunité et de passivation du fer à 25°C (pour $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-6}$ mol/L) [Pourbaix, 1963]	13
Figure 3. Densité des courants partiels anodique (i_a) et cathodique (i_c) d'une réaction d'électrode (échelle linéaire) [Landolt, 1993]	15
Figure 4. Densité de courant anodique et cathodique en valeur absolue et droites de Tafel d'une réaction d'électrode (échelle semi-logarithmique)[Hélie].....	16
Figure 5. Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log) [Hélie] .	17
Figure 6. Représentation d'un potentiostat. E : potentiel, I : courant, ER : électrode de référence, ET : électrode de travail, CE : contre-électrode [Landolt, 1993]	18
Figure 7. Courbe de polarisation linéaire [Norme 1]	20
Figure 8. Influence de la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence sur la forme d'une courbe de polarisation cathodique [Landolt, 1993].....	21
Figure 9. Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique (Circuit de Randles)	21
Figure 10. Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique (f : fréquence) [Hélie]	22
Figure 11. Processus de corrosion dans le béton	23
Figure 12. Modèle d'évolution de la corrosion proposé par Tuutti [AFGC, 2004]	24
Figure 13. Processus électrochimique de corrosion par les chlorures [Baron et Ollivier, 1992] ..	26
Figure 14. Mécanisme de propagation de la corrosion [Dekoster, 2003].....	27
Figure 15. Dispositif de mesure du potentiel de corrosion d'une armature [Wenger, 1986]	28
Figure 16. Adsorption d'un inhibiteur chargé négativement à la surface d'un métal chargé positivement [Papavinasam 2000].....	33
Figure 17. Adsorption d'un inhibiteur chargé positivement agissant avec un intermédiaire de charge négative à la surface d'un métal chargé négativement [Papavinasam 2000]	33
Figure 18. Représentation d'une structure micellaire (a) et de self_assembled monolayers (b), en présence de têtes hydrophiles et de chaînes hydrophobes, à l'origine du film protecteur	34
Figure 19. Isomères α et β du glycérophosphate	42
Figure 20. Variation en fonction du temps du potentiel électrique d'un barreau d'acier plongé dans une solution de $NaNO_3$ à 0,1 mol/l, pour une concentration de glycérophosphate de lithium de 0,1 mol/L. [Lutz 2004]	46
Figure 21. Profondeur de pénétration du glycérophosphate de lithium et du monofluorophosphate de sodium en fonction de la profondeur [Lutz 2004].....	47
Figure 22. Influence de la concentration en glycérophosphate de lithium sur la résistance à la compression du béton à 7 jours et à 28 jours [Lutz 2004]	47

Figure 23. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique ou mixte [Landolt 1997]	49
Figure 24. Mesure de la résistance de polarisation sur des éprouvettes de mortier de faible densité (L) et de haute densité (H), avec ou sans application d'inhibiteurs de corrosion (2021 et 2022) [Bavarian]	50
Figure 25. Evaluation de la profondeur carbonatée à l'aide d'un indicateur coloré (phénolphthaléine) sur une fracture fraîche de béton : la coloration rose indique la zone non carbonatée	56
Figure 26. Armature haute adhérence à verrous	57
Figure 27. Composition du inhibiteur de corrosion et de la matière active de l'inhibiteur de corrosion	57
Figure 28 : Présentation d'un chromatogramme.....	63
Figure 29 : Système de chauffe-ballon.....	65
Figure 30. Préparation des éprouvettes à 50 et 75%Sr avant l'essai de dosage en inhibiteur ..	68
Figure 31. Essai d'absorption capillaire	72
Figure 32 : Essai de migration de chlorures LMDC-test.....	72
Figure 33 : Simulation de l'essai de migration - Influence de la variation du coefficient de diffusion effective avec le temps [Truc 2000]	74
Figure 34 : Dispositif de l'essai de détermination de la perméabilité au gaz - type CEMBUREAU	75
Figure 35. Barrette d'acier utilisée pour les mesures d'électrochimie en solution.....	76
Figure 36. Montage expérimental de la mesure de coefficients de Tafel en solution	76
Figure 37. Forme des éprouvettes de mortier et de béton pour la mesure de l'efficacité inhibitrice	78
Figure 38. Barre d'armature utilisée pour les mesures d'électrochimie sur éprouvettes de béton ou de mortier armé	80
Figure 39 . Moules en PVC utilisés pour le coulage des éprouvettes en béton et en mortier utilisées pour les mesures électrochimiques	81
Figure 40. Montage de la mesure du courant de corrosion entre une éprouvette carbonatée et deux éprouvettes saines	82
Figure 41. Montage expérimental de la mesure du potentiel de corrosion sur les éprouvettes de mortier et de béton.....	84
Figure 42. Montage expérimental de la mesure de la résistance de polarisation sur les éprouvettes de mortier et de béton.....	84
Figure 43: Chromatogramme des cations du Inhibiteur de corrosion	87
Figure 44 : Chromatogramme des cations de la matière active à 4%	87
Figure 45 : Chromatogramme des cations du biocide MV	88
Figure 46 : Chromatogramme des cations du biocide MBS.....	88

Figure 47: Chromatogramme des anions de la matière active	89
Figure 48 : Pics des isomères α et β du glycérophosphate.....	90
Figure 49 : Chromatogramme des anions dans la matière active par Theophil Lutz.....	91
Figure 50 : Chromatogramme des anions du MV	92
Figure 51 : Chromatogramme des anions du MBS	93
Figure 52 : Chromatogramme des anions de l'inhibiteur de corrosion.....	94
Figure 53 : Comparaison des pics du MBS et de l'inhibiteur de corrosion.....	95
Figure 54 : Résultats des attaques de la matière active à l'acide nitrique en mol/g (α _GP ; β _GP ; PO ₄) et en μ S.min (D1 et D2)	97
Figure 55 : Résultats de l'attaque de la matière active à la soude en mol/g (α _GP ; β _GP ; PO ₄) et en μ S.min (D ₁ et D ₂).....	98
Figure 56 : Résultats des attaques de la matière active à l'acide nitrique en mol/l de matière active dosé à 4%	100
Figure 57 : Résultats des attaques de la matière active à la soude en mol/l de matière active dosé à 4%.....	101
Figure 58 : Diffractogramme du précipité formé en présence de pâte de ciment saine et de matière active.....	102
Figure 59 : Diffractogrammes de pâte de ciment saine avant et après immersion dans la matière active.....	103
Figure 60 : Diffractogrammes de pâte de ciment carbonatée avant et après saturation dans la matière active	103
Figure 61. Les différents orthophosphates de calcium [Banu 2005]	105
Figure 62. Exemples de substitutions dans la structure apatitique [Banu 2005]	105
Figure 63. Interactions matière active – chaux : quantités en mol/l de matière active à 4%	106
Figure 64 : Interactions de la matière active avec la chaux : évolution de la quantité de calcium et de phosphates	107
Figure 65. Comparaison entre le chromatogramme des solutions issues du mortier témoin (en bleu) et du mortier saturé avec la matière active à 4%(en noir) après attaque à l'acide nitrique au chauffe-ballon.....	109
Figure 66. Valeurs théoriques de référence et résultats de l'analyse en mol/g de ciment : D ₁ (a), D ₂ (b), α -GP (c), phosphates (d) et résultats de calculs de P (e), après attaque de poudre de mortier totalement séché puis saturé avec la matière active à 4%.....	110
Figure 67. Comparaison entre les valeurs théoriques et les résultats de l'analyse de Na (a), Li (b) et Ca (c), en mol/g de ciment, après attaque des poudres de mortier sec puis saturé avec la matière active à 4%.....	112
Figure 68. Comparaison entre les quantités de phosphore obtenues par chromatographie ionique (CI) et par analyse à l'ICP sur les éprouvettes totalement sèches saturées avec la matière active.....	113

Figure 69. Valeurs théoriques de référence et résultats de l'analyse en mol/g de ciment : D ₁ (a), D ₂ (b), α -GP (c), phosphates (d) et résultats de calculs de P (e), après attaque de poudre de mortier sain ou carbonaté partiellement sec puis soumis à l'absorption de la matière active à 4%	115
Figure 70. Valeurs théoriques de référence et résultats de l'analyse en mol/g de ciment : Na (a), Li (b), Ca (c) après attaque de poudre de mortier sain ou carbonaté partiellement sec puis soumis à l'absorption de la matière active à 4%.....	117
Figure 71. Comparaison entre les quantités de phosphore obtenues par chromatographie ionique (CI) et par analyse à l'ICP obtenues sur les solutions issues des éprouvettes partiellement saturées	118
Figure 72 : Porosité à l'eau sur éprouvettes de béton et de mortier.....	121
Figure 73 : Résultats des essais d'absorption capillaire sur éprouvettes de béton saines et carbonatées.....	122
Figure 74 : Résultats des essais d'absorption capillaire sur éprouvettes de mortier saines et carbonatées.....	123
Figure 75. Comparaison du coefficient d'absorption capillaire de l'eau et du inhibiteur de corrosion à 24h pour les éprouvettes de béton(a) et de mortier(b).....	123
Figure 76. Valeur du coefficient de diffusion des éprouvettes de béton et de mortier sain ou carbonaté, non traitées et traitées avec la matière active.....	124
Figure 77 : Porosité à l'eau après essais de migration des chlorures.....	125
Figure 78 : Essai de perméabilité au gaz sur éprouvettes de béton saines et carbonatées (MA : matière active)	126
Figure 79 : Perméabilité au gaz sur éprouvettes de mortier saines et carbonatées (MA : matière active)	127
Figure 80. Perméabilité sur béton et mortier avec et sans imprégnation avec la matière active	128
Figure 81. Comparaison de la courbe de polarisation de barrette plongée dans l'eau de robinet sans et avec de la matière active à différentes concentrations : 1, 2, 3 et 4%	130
Figure 82. Evolution du courant de corrosion I ₀ (a), du potentiel de corrosion E _{cor} et des coefficients de Tafel β_a et β_c en fonction de la concentration en matière active dans l'eau du robinet.....	131
Figure 83. Comparaison des courbes de polarisation de barrettes plongées dans une solution de NaOH – KOH contenant de la matière active à différentes concentrations : 0, 1, 2, 3 et 4%	133
Figure 84. Evolution du courant de corrosion I ₀ (a), du potentiel de corrosion E _{cor} et des coefficients de Tafel β_a et β_c en fonction de la concentration en matière active dans une solution à pH basique	134

Figure 85. Comparaison des courbes de polarisation de barrettes plongées dans l'eau de robinet avec du Inhibiteur de corrosion à différentes concentrations : 0, 1, 2 et 4%.....	135
Figure 86. Evolution du courant de corrosion I_0 (a), du potentiel de corrosion E_{cor} et des coefficients de Tafel β_a et β_c en fonction de la concentration en Inhibiteur de corrosion dans l'eau du robinet	136
Figure 87. Suivi de l'intensité du courant de corrosion en fonction du temps sur éprouvettes de béton saturées avec la matière active à différentes concentrations	137
Figure 88. Suivi de l'intensité du courant de corrosion en fonction du temps sur éprouvettes de mortier saturées avec la matière active à différentes concentrations.....	138
Figure 89. Suivi de l'intensité du courant de corrosion en fonction du temps sur éprouvettes de béton saturées avec le Inhibiteur de corrosion à différentes concentrations.....	139
Figure 90. Suivi de l'intensité du courant de corrosion en fonction du temps sur éprouvettes de mortier saturées avec le Inhibiteur de corrosion à différentes concentrations	140
Figure 91. Suivi de $(R_p - R_u)$ en fonction du temps sur éprouvettes de béton saturées avec la matière active à différentes concentrations ou avec le Inhibiteur de corrosion	141
Figure 92. Suivi de la résistance de polarisation en fonction du temps sur éprouvettes de mortier saturées avec la matière active à différentes concentrations ou avec le Inhibiteur de corrosion	142
Figure 93. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps sur éprouvettes de béton et de mortier saturées avec la matière active à différentes concentrations ou avec le Inhibiteur de corrosion	143
Figure 94. Illustration des types de transfert d'humidité possibles dans un pore cylindrique suivant l'humidité relative de l'air ambiant [Baroghel, 1994]	146
Figure 95. Détermination de la perméabilité absolue	149
Figure 96. Isotherme de sorption d'eau du béton carbonaté à 20°C [Ranaivomanana, 2010]	156
Figure 97. K_{rl} en fonction de HR d'après les résultats du réseau poreux [Ranaivomanana, 2010]	156
Figure 98. : Flux diffusif et convectif de l'eau en fonction de l'humidité relative	157
Figure 99. Géométrie utilisée pour la modélisation de la pénétration de la matière active dans le béton	158
Figure 100. Maillage d'un rayon de l'éprouvette	158
Figure 101. Géométrie du modèle étudié pour le calage du transfert hydrique sur les essais de remontée capillaire.....	166
Figure 102. Prise de masse d'eau en fonction du temps d'une éprouvette de béton soumise à l'absorption capillaire	167
Figure 103. Progression du front d'eau dans une éprouvette de béton soumise à l'absorption capillaire pour différentes échéances en secondes	168

Figure 104. Niveau de saturation en eau et en matière active, pour $r=R$, dans le cas d'une immersion prolongée	169
Figure 105. Progression du front d'eau dans une éprouvette de béton soumise à une immersion prolongée, pour différentes échéances en secondes	170
Figure 106. Progression de la concentration en matière active (en mol/m ³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton saine soumise à une immersion prolongée, pour différentes échéances	171
Figure 107. Evolution de la quantité de phosphates libres P (en mol/m ³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une immersion prolongée, pour différentes échéances	172
Figure 108. Evolution de la quantité de phosphate de calcium PCA (en mol/m ³ de béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une immersion prolongée, pour différentes échéances.....	172
Figure 109. Evolution de la quantité de chaux CH (en mol/m ³ de béton) dans une éprouvette de béton sain soumise à une immersion prolongée, pour différentes échéances en secondes	173
Figure 110. Niveau de saturation en eau et en matière active, pour $r=R$, dans le cas d'une imbibition par un cycle hydrique	174
Figure 111. Niveau de saturation en eau et en matière active, pour $r=R$, dans le cas d'une imbibition par deux cycles hydriques.....	175
Figure 112. Progression de la concentration en matière active (en mol/m ³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton carbonatée soumise à une immersion prolongée, pour différentes échéances	177
Figure 113. Evolution de la quantité de phosphates libres P (en mol/m ³ de solution interstitielle du béton) dans une éprouvette de béton carbonaté soumise à une immersion prolongée	178
Figure 114. Niveau de saturation en eau et en matière active, pour $r=R$, dans le cas d'une imbibition par deux cycles hydriques pour un niveau de saturation initial de 75%	180
Figure 115. Zones géométrique utilisée pour la modélisation des flux ioniques en corrosion galvanique.....	182
Figure 116. Maillage utilisé pour la modélisation des flux ioniques en corrosion galvanique ..	182
Figure 117. Zones d'application des conditions aux limites de l'humidité sur l'éprouvette de béton émergée	183
Figure 118. Zones d'application des conditions aux limites du flux d'oxygène sur l'éprouvette de béton émergée	184
Figure 119. Zones d'applications des conditions aux limites du flux d'hydroxyles.....	186
Figure 120. Résultats de simulation du transfert d'humidité (coupe en couleurs) et de la diffusion de l'oxygène (flèches) et des ions hydroxyles (tubes de courant)	188

Figure 121. Limitation du courant (μA) en fonction de l'humidité relative de l'ambiance des essais	189
Figure 122. Valeurs du potentiel de corrosion (a), du coefficient de Tafel anodique (b), du coefficient de Tafel cathodique (c) et du courant de corrosion (d), en fonction de la concentration en matière active.....	191
Figure 123. Courbe de polarisation représentant le courant de corrosion de barres d'acier non traitées avec la matière active	193
Figure 124. Courbe de polarisation représentant le courant de corrosion de barres d'acier traitées avec la matière active2%	194

Liste des tableaux

Tableau 1 : Probabilité de corrosion selon la valeur du potentiel de demi-cellule par rapport à deux électrodes différentes Cu/CuSO ₄ et ECS (Electrode au Calomel Saturé) [ASTM C876-91]	29
Tableau 2. Valeurs de E _{cor} liées à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion dans le béton	48
Tableau 3. Valeurs de R _p liées à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans le béton.....	49
Tableau 4 : Composition chimique du ciment utilisé	54
Tableau 5 : Composition granulométrique du sable de référence selon EN 196-1 [Norme 1] ...	54
Tableau 6 : Proportion massique des différentes classes granulaires du béton	55
Tableau 7 : Composition des bétons confectionnés pour cette étude	55
Tableau 8 : Caractéristiques physiques de l'inhibiteur de corrosion selon fiche technique	58
Tableau 9 : Caractéristiques physiques de la matière active selon fiche technique	58
Tableau 10 : Appréciation de la consistance en fonction de l'affaissement [Norme 3].....	60
Tableau 11 : Colonnes et éluant utilisés pour les analyses chromatographiques au LMDC	62
Tableau 12 : Quantité de chaux ajoutée et pH des solutions utilisées pour l'étude des interactions entre la matière active et la chaux.....	66
Tableau 13 : Récapitulatif des essais de transfert effectués et nombre des éprouvettes utilisées	70
Tableau 14 : Caractéristiques mécaniques et physiques du mortier et du béton utilisés.....	86
Tableau 15 : Résultats des mesures de tension superficielle	86
Tableau 16 : Quantité de sodium et de lithium dans le Inhibiteur de corrosion et ses composants	88
Tableau 17 : Les principaux pics anioniques de la matière active	89
Tableau 18 : Résultats de l'analyse quantitative des isomères α et β du glycérophosphate dans la matière active, en mol par litre de matière active dosé à 4%.....	90
Tableau 19 : Colonnes et éluant utilisés pour les analyses chromatographiques de Theophil LUTZ	91
Tableau 20 : Résultats des dosages en chlorures dans le MV par titrimétrie	92
Tableau 21 : Résultats des dosages en chlorures dans le MBS par titrimétrie	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 22 : Les principaux pics anioniques du Inhibiteur de corrosion	93
Tableau 23 : Résultats de l'analyse quantitative des isomères du glycérophosphate dans le Inhibiteur de corrosion, en mol par litre de Inhibiteur de corrosion.....	94
Tableau 24 : Surface du pic 3, en μ Siemens/min, dans le MBS pur dosé à 0,25% et dans le Inhibiteur de corrosion	95

Tableau 25 : Concentration en phosphore dans la matière active dosé à 4% et l'inhibiteur de corrosion.....	96
Tableau 26 : Paramètres statistiques du calcul de détermination des taux de conversion de D1 et D2 à partir des attaques à l'acide et à la soude.....	100
Tableau 27 : Rapport molaire Ca/P du précipité formé.....	104
Tableau 28 : Valeurs théoriques attendues et les résultats du dosage des anions après attaque à l'acide de poudre de mortier totalement sec saturé avec la matière active à 4%, en mol/g de ciment.....	111
Tableau 29 : Comparaison entre les valeurs théoriques attendues et les résultats de l'analyse des cations après attaque des poudres de mortier totalement sec puis saturé avec la matière active à 4%, en mol/g de ciment.....	112
Tableau 30 : Résultat des analyses du phosphore total par ICP, en mol/g de ciment, sur les éprouvettes totalement sèches puis saturées à la matière active à 4%.....	113
Tableau 31 : Résultat des analyses du phosphore total par ICP, en mol/g de ciment, sur les éprouvettes partiellement sèches soumises à l'absorption de la matière active à 4%.....	117
Tableau 32 : Résultats des essais de migration des chlorures sur éprouvettes de béton et de mortier.....	124
Tableau 33 : Valeurs de la perméabilité sur éprouvettes de béton saines et carbonatées....	126
Tableau 34 : Valeurs de la perméabilité sur éprouvettes de mortier saines et carbonatées ..	127
Tableau 35 : Comparaison des valeurs des différents paramètres de corrosion obtenues pour plusieurs concentrations en matière active (solution de base : eau du robinet).....	131
Tableau 36 : Comparaison des valeurs des différents paramètres de corrosion obtenues pour plusieurs concentrations en matière active (solution de base NaOH – KOH).....	132
Tableau 37 : Comparaison des valeurs des différents paramètres de corrosion obtenues pour plusieurs concentrations en Inhibiteur de corrosion (solution de base : eau du robinet).....	135
Tableau 38 : Intensités du courant de corrosion (en μA) en fonction du temps, mesurée sur des éprouvettes de béton saturées avec de la matière active à différentes concentrations.....	137
Tableau 39 : Coefficients de diffusion dans l'eau libre de certains ions [Johannesson et al., 2006].....	151
Tableau 40 : Définition des différentes constantes pour la modélisation du transfert d'humidité.....	155
Tableau 41 : Définition des différentes expressions scalaires pour la modélisation du transfert d'humidité.....	155
Tableau 42 : Résultats de simulation de l'évolution dans le temps de la concentration de matière active dans le cas d'une éprouvette de béton sain et une éprouvette de béton carbonaté, correspondant à différentes conditions à la limite.....	179

Tableau 43 : Evolution dans le temps de la concentration de matière active dans le cas d'une éprouvette de béton carbonaté, soumis à deux cycles hydriques, avec des taux de saturation initiaux Sr_0 différents	180
Tableau 44 : Récapitulatif des équations de conservation de masse pour la modélisation de la limite diffusive des courants galvaniques.....	187
Tableau 45 : Définition des différentes constantes pour la modélisation du transfert d'humidité	187
Tableau 46 : Définition des différentes expressions scalaires pour la modélisation du transfert d'humidité.....	187
Tableau 47 : Valeurs des différents paramètres pour le traçage des courbes de polarisation pour des barres d'acier non traitées avec la matière active	192
Tableau 48 : Valeurs des différents paramètres pour le traçage des courbes de polarisation pour des barres d'acier traitées avec la matière active à 2%.....	194
Tableau 49 : Intensité de corrosion (μA) et potentiel de corrosion (V) pour des barres d'acier traitées avec de la $Ca(OH)_2$ dosé à 1% et à 0,5%.....	195

Résumé

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques utilisées pour limiter la corrosion des armatures du béton. Ce travail de thèse s'intéresse à un inhibiteur de corrosion à base de glycérophosphate de sodium et de lithium, à appliquer à la surface du béton durci et commercialisé par la société PAREX LANKO. Outre les produits principaux, constitués des isomères α et β du glycérophosphate, le inhibiteur de corrosion contient des sous-produits de synthèse. Les principaux objectifs de la thèse sont la caractérisation physique et chimique de l'inhibiteur en question, l'étude de ses possibles interactions sur le béton notamment les éventuelles réactions avec la matrice cimentaire, son mode de pénétration et son influence sur les propriétés de transfert mais également l'étude de son efficacité vis-à-vis de la corrosion par des mesures d'électrochimie. L'étude expérimentale de ces différents aspects est synthétisée par une modélisation numérique.

Mots-clefs : Béton ; corrosion ; inhibiteur ; glycérophosphate ; interactions chimiques ; transfert ; électrochimie.

Abstract

Corrosion inhibitors are chemical substances used to decrease the corrosion rate of concrete rebars. This work focuses on a sodium and lithium glycerophosphate based inhibitor, to be applied on the hardened surface of concrete and commercialised by PAREX LANKO. Besides the main products, which are constituted by isomers α and β of glycerophosphates, the commercial product contains by-products of synthesis. The main objectives of the thesis are the physical and chemical characterization of the inhibitor, the study of its possible interaction with concrete especially the eventual reactions with the cement matrix, the type of penetration of the inhibitor through concrete and its influence on the transfer properties as well as its efficiency toward corrosion by means of electrochemical measurements. The experimental study of these different aspects is synthesised thanks to a numerical modelling.

Keywords: concrete; corrosion; inhibitor; glycerophosphate; chemical interaction; transfert; electrochemistry.