



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par **L'UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER**
Spécialité : **GENIE CIVIL**

Présentée et soutenue par **Abdelkader NASSER**
Le 16 Décembre 2010

**La corrosion des aciers dans le béton à l'état passif
et par carbonatation : Prise en compte des courants
galvaniques et des défauts d'interface acier – béton**

JURY

M ^{me} Myriam CARCASSES	Présidente du jury
M. Thierry CHAUSSADENT	Rapporteur
M. Jean-Louis GALLIAS	Rapporteur
M. Xavier BOURBON	Examineur
M. Raoul FRANÇOIS	Examineur
M ^{me} Valérie L'HOSTIS	Examineur
M. Arnaud CASTEL	Examineur

Ecole doctorale : **Mécanique Energétique Génie civil Procédés**
Unité de recherche : **Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions**
Directeur de thèse : **Arnaud CASTEL**

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je souhaite remercier le directeur de ma thèse Arnaud CASTEL qui a encadré cette thèse et qui m'en a proposé le sujet. Il m'a soutenu tout au long de ce travail, sa grande disponibilité et toutes nos discussions ont été fructueuses pour l'avancée de cette thèse et mener à bien ce travail de recherche. Je le remercie également pour les nombreuses heures passées à la relecture et aux corrections du manuscrit.

Je remercie Stéphane LAURENS, merci pour les heures passées devant l'ordinateur à modéliser une partie des résultats expérimentaux. Un grand merci aussi à Valérie L'HOSTIS et son équipe du LECBA au CEA Saclay pour leur disponibilité, pour le temps qu'ils m'ont consacré, pour leur collaboration, et pour avoir suivi une partie des travaux expérimentaux de cette thèse.

Je tiens à remercier l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) qui a financé ce projet et plus particulièrement Xavier BOURBON pour avoir suivi l'évolution de ce travail avec intérêt, pour avoir relu, corrigé, commenté mon manuscrit et participé à son amélioration ainsi que pour ses précieux conseils et sa participation au jury.

Je remercie le directeur du LMDC Gilles ESCADEILLAS de m'avoir accueilli au sein du laboratoire pendant ces trois années de thèse.

Je tiens à remercier messieurs Jean-Louis GALLIAS et Thierry CHAUSSADENT d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire de thèse et pour leurs commentaires constructifs vis-à-vis des travaux effectués. Je remercie également Madame Myriam CARCASSES d'avoir accepté de présider mon jury de thèse ainsi que pour ses remarques avisées.

Je remercie Raoul FRANÇOIS pour sa participation à mon jury de thèse et son éclairage de spécialiste sur mon travail.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble des membres du laboratoire, personnel technique et administratif, qui ont participé directement ou indirectement au bon déroulement de ces travaux de recherche et à leur finalité. Je souhaite particulièrement remercier Bernard ATTARD, David DOTTOR, René BOUJOU, Frédéric LECLERC, Simone JULIEN, Maud SCHIETTEKATTE, Guillaume LAMBARE, et Marc BEGUE. Merci pour votre aide et pour le temps que vous m'avez consacré. Un merci tout particulier au personnel du Transfert, Frédéric, Pierre et les amis Jean Claude et Laurent.

Je voudrais aussi exprimer tous mes remerciements à l'ensemble des doctorants du LMDC avec qui j'ai partagé ces trois années. Merci pour l'ambiance studieuse et amicale, qui a été d'un grand réconfort et d'une aide précieuse. Plus particulièrement, je souhaite remercier les membres du bureau 210 : Amjad, Angel, Christelle, Fidy, Minh, Nary, Paco, Pauline, Rani, Vincent, Wahid, Xiao Xiao et les deux Thomas.

Pour finir, je tiens à remercier mes parents et mes frères, car si j'en suis arrivé là, c'est grâce à leur patience, à leur aide précieuse et à leur soutien toutes ces années de thèse.

RESUME

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des recherches sur la durabilité des ouvrages de stockage des déchets radioactifs en profondeur. Le travail réalisé est essentiellement expérimental. Une première partie du travail s'intéresse à la corrosion de l'acier à l'état passif en milieu aéré ou désaéré. En effet, la solution interstitielle du béton qui constitue l'électrolyte au contact du métal reste fortement alcaline. Dans ces conditions les aciers du béton armé forment par corrosion une couche d'oxydes stable et protectrice. Cette couche passive limite la corrosion de l'acier à des valeurs très faibles (négligeables sur des durées de vie courtes) mais non nulles. Etant donné la durée de vie pluriséculaire des ouvrages de stockage des déchets nucléaires, il est nécessaire d'étudier l'évolution dans le temps de cette couche d'oxydes sous l'effet d'une part de la corrosion lente de l'acier qui contribue à la faire croître et d'autre part de la dissolution/transformation (lente aussi) des oxydes dans le milieu et qui tend à l'inverse à faire diminuer son épaisseur. La seconde partie du travail s'intéresse à la corrosion des armatures dans le béton carbonaté en phase de propagation.

L'originalité de ce travail porte sur la prise en compte de la présence de défauts d'interface acier-béton et sur l'apparition possible de courants de corrosion galvaniques entre différentes zones de ferrailage en fonction des conditions locales d'interface acier-béton et/ou de carbonatation du béton.

L'étude de la corrosion à l'état passif a montré la présence d'une nouvelle couche d'oxydes, riche en calcium, formée post-coulage par transformation des oxydes préexistants comme notamment la magnétite sur tous les échantillons quel que soit le milieu de conservation. La présence de défauts d'interface semble augmenter la cinétique de formation de cette nouvelle couche. Malgré cela, les vitesses de corrosion à l'état passif mesurées restent équivalentes avec ou sans défaut d'interface et inférieures à $0,6 \mu\text{A}/\text{an}$ ($0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

En ce qui concerne la corrosion par carbonatation, l'étude montre clairement que les courants de corrosion galvaniques pouvant se développer entre différentes zones de ferrailage peuvent être extrêmement importants notamment en présence de défaut d'interface acier-béton.

Mots clés : béton armé, corrosion, état passif, carbonatation, défaut d'interface, courants galvaniques.

ABSTRACT

This thesis aims to study the durability of nuclear waste deep storage structures. The work carried out is essentially an experimental study, and focuses on the corrosion of steel in the passive state with aerated or non-aerated conditions on the one hand, and the corrosion of steel in carbonated concrete during the propagation phase on the other hand. Indeed, the pore solution of concrete in contact with the metal is alkaline (pH between 12 and 13). Under these conditions, steel reinforced concrete remains passive by forming a stable and protective oxide layer (corrosion of steel in the passive state). This passive layer limits the steel corrosion rate at very low values (negligible on a short life time) but not null. For the nuclear waste storage structures due to a very long life time (up to several hundred years), this low corrosion rate can become a risk. Therefore, it is necessary to study the evolution of the oxide layer growth over time.

The objectives of the thesis are to study the influence of the steel-concrete interface quality on reinforcement corrosion in passive and active state, and the possible occurrence of galvanic corrosion currents between different reinforcement steel areas.

The study of corrosion in the passive state showed the presence of a new oxide layer, rich in calcium, formed post-casting by transformation of initial oxides layer such as magnetite whatever the conservation condition. The presence of interface steel-concrete defect increases the kinetics of formation of this new layer. Despite of this, corrosion rates in passive state measured with or without defect interface are equivalent and corrosion rates remain less than $0.6 \mu\text{A}/\text{year}$ ($0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

The study of corrosion due to concrete carbonation shows clearly that extremely important galvanic corrosion currents can propagate between different reinforcement areas, especially in the presence of interface steel-concrete defect.

Keywords : reinforced concrete, corrosion, passive state, carbonation, interface defect, galvanic currents

TABLES DES MATIERES

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	15
INTRODUCTION	17
CONTEXTE DE L'ETUDE	17
OBJECTIFS DE LA THESE.....	20
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	23
I.1 INTRODUCTION	25
I.2 LA CORROSION DES ACIERS DANS LE BETON	25
<i>I.2.1 Généralités</i>	<i>25</i>
<i>I.2.2 Processus de corrosion du béton armé.....</i>	<i>27</i>
<i>I.2.3 La solution interstitielle d'un matériau cimentaire.....</i>	<i>28</i>
<i>I.2.4 La couche passivante autour de l'armature</i>	<i>29</i>
I.2.4.1 Introduction.....	29
I.2.4.2 Thermodynamique de la passivation de l'acier	30
I.2.4.3 Structure du film	31
<i>I.2.5 La corrosion de l'acier dans le béton</i>	<i>32</i>
I.3 LES METHODES DE SUIVI DE LA CORROSION	35
<i>I.3.1 Introduction</i>	<i>35</i>
<i>I.3.2 Mesure du potentiel de corrosion</i>	<i>35</i>
<i>I.3.3 Méthode de TAFEL.....</i>	<i>37</i>
<i>I.3.4 Résistance de polarisation.....</i>	<i>41</i>
<i>I.3.5 Impédance Electrochimique</i>	<i>43</i>
I.4 INFLUENCE DE L'INTERFACE ACIER – BETON SUR LA CORROSION	46
<i>I.4.1 Contexte expérimental</i>	<i>46</i>
<i>I.4.2 Corrosion en milieu salin des aciers dans le béton armé</i>	<i>47</i>
<i>I.4.3 Effet des défauts d'interface acier-béton sur la corrosion</i>	<i>48</i>
CHAPITRE II : INFLUENCE DE L'ETAT DE L'INTERFACE ACIER – BETON SUR LA CORROSION A L'ETAT PASSIF	55
II.1 INTRODUCTION	57
II.2 PROGRAMME EXPERIMENTAL	58
<i>II.2.1 Dimensionnement et fabrication des éprouvettes d'essai</i>	<i>58</i>
II.2.1.1 Béton utilisé	58
II.2.1.2 Acier des armatures utilisées.....	60
II.2.1.3 Eléments de grande hauteur	60
II.2.1.4 Caractérisation de l'interface acier-béton.....	63
II.2.1.5 Eprouvettes de petites tailles.....	65
II.2.1.6 Caractérisation du béton utilisé : Porosité accessible à l'eau	66
II.2.1.7 Caractérisation du béton utilisé : Propriétés mécanique	68
<i>II.2.2 Conditions de vieillissement</i>	<i>70</i>
II.2.2.1 Conditions à humidité relative Contrôlée.....	70
II.2.2.2 Conditions « eau de site » désaérée.....	72
<i>II.2.3 Géométrie des différentes éprouvettes fabriquées au LMDC</i>	<i>73</i>
II.2.3.1 Eprouvettes stockées au LMDC	73
II.2.3.2 Eprouvettes stockées au CEA à HR(%) contrôlée.....	74
II.2.3.3 Eprouvettes stockées au CEA en eau de site désaéré	74
II.3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES.....	75

<i>II.3.1</i>	<i>Analyse de surface</i>	75
II.3.1.1	Introduction.....	75
II.3.1.2	Microscope électronique à balayage (MEB).....	76
II.3.1.3	Spectroscopie micro-Raman.....	77
<i>II.3.2</i>	<i>Perte de masse</i>	78
<i>II.3.3</i>	<i>Mesures électrochimiques</i>	79
II.4	RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	83
<i>II.4.1</i>	<i>Caractérisation de l'état initial</i>	83
II.4.1.1	Introduction.....	83
II.4.1.2	Caractérisation de l'état initial avant coulage.....	84
II.4.1.2.1	Types d'oxydes.....	84
II.4.1.2.2	Perte de masse due aux oxydes préexistants.....	87
II.4.1.3	Caractérisation de l'état initial après coulage.....	88
II.4.1.3.1	Couche/type d'oxydes après 3 mois de cure.....	88
II.4.1.3.2	Perte de masse après 3 mois de cure.....	91
<i>II.4.2</i>	<i>Résultats après deux ans de conservation en HR(%) contrôlée</i>	92
II.4.2.1	Suivi électrochimique.....	92
II.4.2.1.1	Potentiels de corrosion.....	92
II.4.2.1.2	Courants de corrosion.....	94
II.4.2.2	Perte de masse.....	96
II.4.2.3	Comparaison des vitesses de corrosion.....	100
II.4.2.4	Analyse de surface.....	103
II.4.2.4.1	Caractérisation après un an en milieu aéré à HR(%) contrôlée.....	103
II.4.2.4.2	Caractérisation après un an en milieu désaéré à HR(%) contrôlée.....	114
II.4.2.4.3	Caractérisation après un an en milieu désaéré saturé « eau de site ».....	121
II.4.2.4.4	Caractérisation après deux ans en milieu aéré à HR(%) contrôlée.....	123
II.4.2.4.5	Caractérisation après deux ans en milieu désaéré à HR(%) contrôlée.....	128
II.4.3	Interprétations et conclusions.....	132
CHAPITRE III : CORROSION EN MILIEU CARBONATE – PRISE EN COMPTE DES COURANTS GALVANIQUES.....		137
III.1	INTRODUCTION.....	139
III.2	PREMIERE CAMPAGNE D'ESSAI – BETON PARTIELLEMENT CARBONATE.....	140
III.2.1	Programme expérimental.....	141
III.2.1.1	Matériaux de l'étude.....	141
III.2.1.2	Corps d'épreuve de l'étude.....	141
III.2.1.2.1	Anodes.....	141
III.2.1.2.2	Cathodes.....	143
III.2.1.3	Procédure de carbonatation accélérée.....	144
III.2.1.4	Essai de corrosion galvanique.....	145
III.2.1.5	Mesure du taux de corrosion.....	146
III.2.2	Résultats expérimentaux.....	147
III.2.2.1	Carbonatation des anodes.....	147
III.2.2.2	Mesure du taux de corrosion.....	148
III.2.2.3	Simulation de l'essai de corrosion galvanique et interprétations.....	158
III.2.2.3.1	Rappels théoriques : Equation de BUTLER-VOLMER.....	158
III.2.2.3.2	Simulations de l'essai de corrosion galvanique.....	162
III.2.3	Conclusions.....	170
III.3	SECONDE CAMPAGNE D'ESSAI – BETON TOTALEMENT CARBONATE.....	171
III.3.1	Introduction.....	171
III.3.2	Programme expérimental.....	172
III.3.2.1	Matériaux de l'étude.....	172
III.3.2.2	Essais de corrosion galvanique.....	174
III.3.2.2.1	Tests Face-to-face.....	174
III.3.2.2.2	Tests Face-to-face avec armatures nettoyées.....	175
III.3.2.2.3	Tests Tout-carbonaté.....	175
III.3.2.3	Essais de corrosion par micro-pile.....	176
III.3.3	Résultats expérimentaux.....	177
III.3.3.1	Carbonatation des anodes.....	177
III.3.3.2	Mesures de corrosion.....	179

III.3.3.2.1	Tests Face-to-face	179
III.3.3.2.2	Tests Tout-carbonaté.....	185
III.3.3.2.3	Essais de corrosion par micro-pile	188
III.3.3.3	Discussion des résultats.....	189
III.3.3.3.1	Tests Face-to-face	189
III.3.3.3.2	Tests Tout-carbonaté.....	192
III.3.3.4	Conclusions.....	193
CONCLUSION GENERALE		195
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE		201
ANNEXES		207
A-1	COMPOSITION CHIMIQUE DE L'EAU DE SITE	207
A-2	SPECTRES REFERENCE DE LA SPECTROSCOPIE MICRO-RAMAN [NEFF ET AL., 2004]....	208
A-3	METHODE CHIMIQUE UTILISEE POUR ELIMINER LES PRODUITS DE CORROSION	212
A-4	SPECTRES DES ANALYSES AU MICRO-RAMAN.....	214

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Concepts et composantes de stockage des déchets MAVL	20
Figure I-1 : Comportement schématique d'un métal plongé dans une solution électrolytique	27
Figure I-2 : Diagramme de TUUTTI présentant les étapes de dégradation d'une armature du béton armé en milieu insaturé, (t_d date de dépassivation, t_f date d'apparition de la première fissure)	28
Figure I-3 : Diagramme de POURBAIX simplifié du fer. (Conditions théoriques d'immunité et de passivation du fer à 25°C (pour $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-6}$ mol/L)	30
Figure I-4 : Profil du film de passivation à la surface de l'acier [Noda et al., 1990].....	31
Figure I-5 : Mécanisme de corrosion de l'acier dans le béton [Liu et Weyers, 1996].....	33
Figure I-6 : Volume relatif du fer et des produits de corrosion [Liu et Weyers, 1996].....	34
Figure I-7 : Méthodologie de mesure du potentiel de corrosion d'une armature [Wenger, 1986]	36
Figure I-8 : densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) et droites de TAFEL d'une réaction d'électrode (échelle semi-logarithmique)	39
Figure I-9 : Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-logarithmique).....	40
Figure I-10 : Exemple de courbe de polarisation d'une électrode métallique pour estimer la résistance de polarisation	42
Figure I-11 : Circuit équivalent de RANGLES [Tremillon, 1993]	44
Figure I-12 : Diagramme de NYQUIST	45
Figure I-13 : Plan de ferrailage des deux types de poutre	46
Figure I-14 : Système de mise en charge des poutres	47
Figure I-15 : Décohésion acier-béton résultant du ressuage interne du béton (« Top-bar effect »)	49
Figure I-16 : Carte des fissures de flexion et de corrosion d'une poutre de type B2 après 6 ans en milieu salin	50
Figure I-17 : Etat de corrosion des armatures tendues et d'un cadre d'effort tranchant d'une poutre B1 après 14 ans en milieu salin	51
Figure I-18 : Distribution de la corrosion le long d'un cadre d'une poutre B âgée de 23 ans.....	52
Figure II-1 : Eléments de grande hauteur et direction de mise en place du béton.....	61
Figure II-2 : Configuration des barres PVC-Acier permettant d'éviter les effets de bord	62
Figure II-3 : Eprouvettes de petites tailles après sciage des murs	62
Figure II-4 : Paramètre de caractérisation du Niveau des défauts d'interface acier-béton.....	63
Figure II-5 : Evolution de l'épaisseur du défaut d'interface en fonction de la hauteur des barres dans le mur	64
Figure II-6 : Niveaux des défauts d'interface acier-béton à considérer à différents niveaux	65
Figure II-7 : Eprouvette de petite taille pour assurer une interface sans défaut (« défaut min »).....	66
Figure II-8 : Qualité d'interface acier-béton d'une éprouvette de petite taille	66
Figure II-9 : Evolution de la Porosité accessible à l'eau avec la hauteur du mur.....	67
Figure II-10 : Cage extensométrique <i>J2P</i>	69
Figure II-11 : Paramètres du chargement pour la détermination du module d'élasticité longitudinal [Norme 4, 1972].....	69
Figure II-12 : Dessiccateurs utilisés au LMDC pour la conservation des échantillons en milieu aéré à HR(%) contrôlée et température ambiante	71
Figure II-13 : Dessiccateurs et boîtes à gants utilisés au CEA pour la conservation des échantillons en milieu aéré ou désaéré à HR(%) contrôlée et température ambiante	72
Figure II-14 : Enceinte utilisée au CEA pour l'essai « eau de site » à 50 °C	73
Figure II-15 : Forme des éprouvettes LMDC après débitage des murs.....	73
Figure II-16 : Forme des éprouvettes CEA stockées en milieu désaéré	74
Figure II-17 : Forme des éprouvettes CEA stockées en eau de site désaéré	75
Figure II-18 : Schéma du montage utilisé pour les mesures électrochimiques	80
Figure II-19 : Dispositif utilisé pour les mesures électrochimiques à l'état passif.....	81
Figure II-20 : Exemple du diagramme d'impédance utilisé pour estimer la résistance du béton dans le plan de NYQUIST.....	82

Figure II-21 : Modèle utilisé pour évaluer la résistance du béton (Rb)	82
Figure II-22 : Exemple du diagramme d'impédance utilisé pour estimer la résistance du béton dans le plan de BODE	83
Figure II-23 : Mesure de l'épaisseur en coupe de la couche d'oxydes initiale	85
Figure II-24 : Zones de l'analyse élémentaire en coupe de la couche d'oxydes initiale	86
Figure II-25 : Perte de masse sur des barreaux d'acier témoins	88
Figure II-26 : Zones d'analyse EDS après trois mois de cure – état initial après coulage (EI 2)	89
Figure II-27 : Zones d'analyse après trois mois de cure sur l'échantillon avec « défaut max » (EI 2-D)	90
Figure II-28 : Zones d'analyse après trois mois de cure sur l'échantillon avec « défaut min » (EI 2-N)	90
Figure II-29 : Perte de masse après trois mois de cure – Etat initial après coulage	91
Figure II-30 : Observation de la surface des armatures après fendage – Etat initial après coulage (EI 2)	92
Figure II-31 : Evolution du potentiel de corrosion – HR(%) 80	93
Figure II-32 : Evolution du potentiel de corrosion – HR(%) 90	93
Figure II-33 : Evolution du potentiel de corrosion – HR(%) 95	94
Figure II-34 : Evolution du courant de corrosion – HR(%) 80	95
Figure II-35 : Evolution du courant de corrosion – HR(%) 90	95
Figure II-36 : Evolution du courant de corrosion – HR(%) 95	96
Figure II-37 : Pertes de masse après un an en milieu aéré à HR(%) contrôlée	97
Figure II-38 : Pertes de masse après deux ans en milieu aéré à HR(%) contrôlée	99
Figure II-39 : Comparaison des pertes de masse après un et deux ans en milieu aéré à HR(%) contrôlée	100
Figure II-40 : Vitesses de corrosion mesurées par perte de masse (PM) et par Résistance de polarisation (EC) après un an en milieu aéré à HR(%) contrôlée	100
Figure II-41 : Vitesses de corrosion mesurées par perte de masse (PM) et par Résistance de polarisation (EC) après deux ans en milieu aéré à HR(%) contrôlée	101
Figure II-42 : Taux de corrosion mesurée par perte de masse (PM) et par Résistance de polarisation (EC) au cours de la deuxième année en milieu aéré à HR(%) contrôlée	102
Figure II-43 : Zones d'analyse EDS après 1 an – milieu aéré à HR(%) 80	104
Figure II-44 : Zones d'analyse EDS après 1 an – milieu aéré à HR(%) 95	104
Figure II-45 : Exemple d'évaluation du taux de la couche néoformée	106
Figure II-46 : Côtés supérieur et inférieur considérés par rapport au sens de coulage d'une armature	107
Figure II-47 : Quantification de la couche néoformée en fonction de l'état de l'interface acier-béton et en fonction du côté de caractérisation après 1 an en milieu aéré à HR(%) contrôlée	108
Figure II-48 : Zones d'analyse au micro-Raman après 1 an – milieu aéré à HR(%) 80	109
Figure II-49 : Zones d'analyse au micro-Raman après 1 an – milieu aéré à HR(%) 90	110
Figure II-50 : Zones d'analyse au micro-Raman après 1 an – milieu aéré à HR(%) 95	111
Figure II-51 : Observation de la surface des armatures après fendage – 1 an en milieu aéré à HR(%) 80	113
Figure II-52 : Observation de la surface des armatures après fendage – 1 an en milieu aéré à HR(%) 95	113
Figure II-53 : Zones d'analyse EDS après 1 an – milieu désaéré à HR(%) 80	114
Figure II-54 : Zones d'analyse EDS après 1 an – milieu désaéré à HR(%) 95	115
Figure II-55 : Quantification de la couche néoformée en fonction de l'état de l'interface acier-béton et en fonction du côté de caractérisation après 1 an en milieu désaéré à HR(%) contrôlée	116
Figure II-56 : Zones d'analyse au micro-Raman après 1 an – milieu désaéré à HR(%) 80	117
Figure II-57 : Zones d'analyse au micro-Raman après 1 an – milieu désaéré à HR(%) 95	119
Figure II-58 : Observation de la surface des armatures après fendage – 1 an en milieu désaéré à HR(%) 80	120
Figure II-59 : Observation de la surface des armatures après fendage – 1 an en milieu désaéré à HR(%) 95 (éprouvette avec « défaut max »)	120
Figure II-60 : Zones d'analyse EDS après 1 an – milieu désaéré « eau de site » à 25 °C	121
Figure II-61 : Zones d'analyse EDS après un an – milieu désaéré « eau de site » à 50 °C	121
Figure II-62 : Quantification de la couche formée en fonction de l'interface acier-béton et en fonction du côté de caractérisation après 1 an en milieu désaéré « eau de site »	123
Figure II-63 : Zones d'analyse EDS après 2 ans – milieu aéré à HR(%) 80	124

Figure II-64 : Zones d'analyse EDS après 2 ans – milieu aéré à HR(%) 95	124
Figure II-65 : Quantification de la couche formée en fonction de l'interface acier-béton après 2 ans de conservation en milieu aéré à HR(%) contrôlée	126
Figure II-66 : Observation de la surface des armatures après fendage – 2ans en milieu aéré à HR(%) 80	127
Figure II-67 : Observation de la surface des armatures après fendage – 2ans en milieu aéré à HR(%) 95	127
Figure II-68 : Zones d'analyse EDS après 2 ans – milieu désaéré à HR(%) 80	128
Figure II-69 : Zones d'analyse EDS après 2 ans – milieu désaéré à HR(%) 95	128
Figure II-70 : Quantification de la couche formée en fonction de l'interface acier-béton après 2 ans de conservation en milieu désaéré à HR(%) contrôlée	130
Figure II-71 : Observation de la surface des armatures après 2 ans en milieu désaéré à HR(%) 80	131
Figure II-72 : Observation de la surface des armatures après 2 ans en milieu désaéré à HR(%) 95	131
Figure III-1 : Eléments de grande hauteur et direction de mise en place du béton pour générer le « Top-bar effect »	142
Figure III-2 : Configuration des barres acier-PVC permettant d'éviter les effets de bord	142
Figure III-3 : Détails concernant les éprouvettes anodes obtenues après sciage	143
Figure III-4 : Eprouvettes coulées pour fabriquer les cathodes	143
Figure III-5 : Détails concernant les éprouvettes cathodiques obtenues après sciage	144
Figure III-6 : Position des mesures de la profondeur de carbonatation sur les cubes après fendage	145
Figure III-7 : Dispositif expérimental du couplage galvanique	145
Figure III-8 : Montage utilisé pour le suivi du courant de corrosion galvanique J_m en mode ZRA	146
Figure III-9 : Front de carbonatation obtenu sur un cube de béton après 16 semaines en enceinte de carbonatation accélérée	147
Figure III-10 : Etat de carbonatation des éprouvettes lorsque la procédure de carbonatation accélérée est arrêtée	148
Figure III-11 : Comparaison entre les potentiels de corrosion moyens mesurés sur les cathodes (état passif), et les anodes avec ou sans défaut d'interface (aciers dépassivés)	150
Figure III-12 : Evolution du courant galvanique J_m en fonction de la différence de potentiel ΔE pour les six macro-piles	152
Figure III-13 : Densités de courant de corrosion galvanique moyennes obtenues avec ou sans défaut d'interface – Comparaison avec la classification RILEM	153
Figure III-14 : Comparaison entre les valeurs moyennes de densité de courant de corrosion par micro-pile i_{corr} et galvanique j_m pour les deux types d'interface acier-béton	154
Figure III-15 : Evolution des courants galvaniques moyens (avec ou sans défaut d'interface) mesurés jusqu'à une échéance de 120 jours de connexion	155
Figure III-16 : Aspect des deux types d'anode (avec ou sans défaut) après retrait du béton	156
Figure III-17 : Comparaison entre les pertes de masse mesurées expérimentalement et calculées à partir des courants galvaniques J_m après 120 jours de connexion	157
Figure III-18 : Scénario possible de corrosion galvanique j_{m2} et par micro-pile i_{corr} au sein d'une même anode	158
Figure III-19 : Evolution qualitative des densités de courant apparent selon BUTLER-VOLMER pour l'acier actif (j_a) et l'acier passif (j_p) en fonction du potentiel d'électrode – Cas où l'acier actif n'est pas connecté à l'acier passif	160
Figure III-20 : Principe général d'une corrosion par macro-pile (ou galvanique) où l'acier actif est connecté à l'acier passif	161
Figure III-21 : Simulation de l'essai expérimental de corrosion galvanique – géométrie adoptée pour la modélisation EF	164
Figure III-22 : Simulation de l'essai expérimental de corrosion galvanique – gradients de potentiel dans le cas sans défaut d'interface	165
Figure III-23 : Simulation de l'essai expérimental de corrosion galvanique – lignes de courant dans le cas sans défaut d'interface	166
Figure III-24 : Courants galvaniques (J_m et J_{m2}) calculés à partir des simulations EF avec et sans défaut d'interface	166
Figure III-25 : Principe d'évaluation de la composante résiduelle de densité de courant de corrosion par micro-pile i_{corr} selon BUTLER-VOLMER – cas sans défaut d'interface	167

Figure III-26 : Valeurs de courant par micro-pile I_{corr} obtenues par simulation EF ou à partir des mesures de Résistance de polarisation.....	168
Figure III-27 : Comparaison entre les pertes de masse mesurées expérimentalement et calculées à partir des courants galvaniques J_m après 120 jours de connexion en ajoutant la correction issue de la simulation EF.....	170
Figure III-28 : Localisation de carottage sur les anodes et photo des carottes ainsi obtenues	173
Figure III-29 : Dispositif expérimental du couplage galvanique Face-to-face.....	175
Figure III-30 : Dispositif expérimental du couplage galvanique Tout-carbonaté	176
Figure III-31 : Mode de conservation des éprouvettes destinées à l'évaluation du courant de corrosion par micro-pile	177
Figure III-32 : Front de carbonatation obtenu sur un cube de béton après 120 jours en enceinte de carbonatation accélérée.....	178
Figure III-33 : Etat de carbonatation des éprouvettes cylindriques (anodes) après la sortie de l'enceinte de carbonatation accélérée.....	178
Figure III-34 : Evolution de la différence de potentiel de corrosion (ΔE_{corr}) entre anode et cathode en fonction de la qualité de l'interface acier-béton (D : avec défaut, N : Sans défaut) - essai face-to-face (aciers nettoyés).....	179
Figure III-35 : Evolution du courant de corrosion galvanique (J_m) – essai face-to-face (aciers nettoyés) D : avec défaut, N : Sans défaut, C : Cathode	180
Figure III-36 : Pertes de masse des anodes pour la configuration Face-to-face après 120 jours de connexion – barres nettoyées	181
Figure III-37 : Aspect des deux types d'anode (avec ou sans défaut) après retrait du béton – essai face-to-face (aciers nettoyés).....	181
Figure III-38 : Evolution de la différence de potentiel de corrosion (ΔE_{corr}) entre anode et cathode en fonction de la qualité de l'interface (D : avec défaut, N : Sans défaut) – essai face-to-face (aciers non nettoyés)	182
Figure III-39 : Evolution du courant de corrosion galvanique (J_m) – essai face-to-face (aciers non nettoyés) – D : avec défaut, N : Sans défaut, C : Cathode.....	183
Figure III-40 : Pertes de masse des anodes pour la configuration Face-to-face – barres non nettoyées après 120 jours de connexion.....	184
Figure III-41 : Aspect des deux types d'anode (avec ou sans défaut) après retrait du béton – essai Face-to-face (aciers non nettoyés)	184
Figure III-42 : Evolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) en fonction de la qualité de l'interface acier-béton – essai tout carbonaté (D : avec défaut, N : Sans défaut).....	185
Figure III-43 : Evolution du courant de corrosion galvanique (J_m) - essai tout carbonaté (D : avec défaut, N : Sans défaut).....	186
Figure III-44 : Pertes de masse des deux demi-piles pour la configuration Tout-carbonaté après 120 jours de connexion	186
Figure III-45 : Aspect des armatures (avec ou sans défaut) après retrait du béton – essai tout carbonaté	187
Figure III-46 : Pertes de masse obtenues après 120 jours pour la corrosion par micro-pile.....	188
Figure III-47 : Comparaison des vitesses de corrosion mesurées expérimentalement par perte de masse et calculées à partir des courants galvaniques J_m mesurés par ZRA et par résistance de polarisation i_{corr} après 120 jours de connexion	190
Figure III-48 : Pertes de masse mesurées sur les anodes avec ou sans défaut pour les configurations : Face-to-face (aciers non nettoyés), et pour la configuration béton partiellement carbonaté issue de la première campagne d'essais en carbonatation.....	191
Figure A-1 : Masse des éprouvettes corrodées après plusieurs cycles de nettoyage répétés.....	213

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Classifications des déchets radioactifs en fonction de leur niveau d'activité et période (PNGMDR 2010-2012)	18
Tableau I-1 : Probabilité de corrosion en fonction du potentiel de corrosion E_{corr} , mesuré par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS) [ASTM, 1991].....	37
Tableau II-1 : Composition du béton utilisé.....	59
Tableau II-2 : Composition élémentaire massique du CEM I, Val d'Azergues, Lafarge.....	59
Tableau II-3 : Composition potentielle du clinker du ciment CEM I, Val d'Azergues, Lafarge	59
Tableau II-4 : Caractéristiques mécaniques de l'acier des armatures utilisées.....	60
Tableau II-5 : Conditions expérimentales de vieillissement en HR(%) contrôlée et température ambiante	71
Tableau II-6 : Conditions expérimentales de vieillissement en « eau de site » désaérée	72
Tableau II-7 : Pourcentages massiques des éléments de chaque oxyde de fer	84
Tableau II-8 : Intervalle de variation de l'épaisseur de la couche d'oxydes initiale	85
Tableau II-9 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse (éléments présents sur la couche d'oxydes initiale)	86
Tableau II-10 : Perte de masse des échantillons témoins (T).....	87
Tableau II-11 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse – état initial après coulage (EI 2)	89
Tableau II-12 : Résultats d'analyse après trois mois en milieu aéré saturé – Etat initial après cure	90
Tableau II-13 : Perte de masse des échantillons conservés un an en HR(%) contrôlée	97
Tableau II-14 : Perte de masse des échantillons conservés deux ans en HR(%) contrôlée	98
Tableau II-15 : Taux de corrosion mesuré par perte de masse (PM) et par Résistance de polarisation (EC) au cours de la deuxième année en milieu aéré à HR(%) contrôlée.....	102
Tableau II-16 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse au MEB après 1 an en milieu aéré à HR(%) contrôlée	105
Tableau II-17 : Proportion du périmètre de la section d'analyse recouverte par la couche néoformée en fonction de l'interface acier-béton après 1 an en milieu aéré à HR(%) contrôlée	108
Tableau II-18 : Résultats d'analyse au micro-Raman des échantillons après 1 an en milieu aéré à HR(%) 80.....	109
Tableau II-19 : Résultats d'analyse au micro-Raman des échantillons après 1 an en milieu aéré à HR(%) 90.....	111
Tableau II-20 : Résultats d'analyse au micro-Raman des échantillons après 1 an en milieu aéré à HR(%) 95.....	112
Tableau II-21 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse après 1 an en milieu désaéré à HR(%) contrôlée	115
Tableau II-22 : Proportion du périmètre de la section d'analyse recouverte par la couche néoformée en fonction de l'interface acier-béton après 1 an en milieu désaéré à HR(%) contrôlée	116
Tableau II-23 : Résultats d'analyse au micro-Raman des échantillons après 1 an en milieu désaéré à HR(%) 80	118
Tableau II-24 : Résultats d'analyse au micro-Raman des échantillons après 1 an en milieu désaéré à HR(%) 95	119
Tableau II-25 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse – milieu désaéré saturé « eau de site ».....	122
Tableau II-26 : Proportion du périmètre de la section d'analyse recouverte par la couche néoformée en fonction de l'interface acier-béton après 1 an en milieu désaéré.....	123
Tableau II-27 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse – échéance à 2 ans en milieu aéré à HR(%) contrôlée	125
Tableau II-28 : Proportion du périmètre de la section d'analyse recouverte par la couche néoformée en fonction de l'interface acier-béton après 2 ans en milieu aéré à HR(%) contrôlée.....	125
Tableau II-29 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse – échéance à 2 ans en milieu désaéré à HR(%) contrôlée.....	129
Tableau II-30 : Proportion du périmètre de la section d'analyse recouverte par la couche néoformée en fonction de l'interface acier-béton après 2 ans en milieu désaéré à HR(%) contrôlée	130

Tableau II-31 : Pourcentages massiques des éléments chimiques constituant les ferrites de calcium hydraté (hexagonal et cubique) et quelques résultats de caractérisation EDS sur les échantillons après un et deux ans de conservation	134
Tableau III-1 : Potentiels de corrosion mesurés sur les six anodes ((réf. ECS) – A=anode, N=no default, D=default).....	149
Tableau III-2 : Potentiels de corrosion mesurés sur les six cathodes ((réf. ECS) – A=anode, N=no default, D=default).....	149
Tableau III-3 : Valeurs de courant de corrosion galvanique J_m ainsi que les différences de potentiel de corrosion entre anode et cathode ΔE mesurées sur les six macro-piles	151
Tableau III-4 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour les simulations numériques	164
Tableau III-5 : Proportion de chacune des densités de courant de corrosion (j_m , j_{m2} , i_{corr}) pour les deux simulations sur le courant de corrosion total	169
Tableau III-6 : Récapitulatif des essais de corrosion galvanique ou par micro-pile.....	172
Tableau III-7 : Valeurs des densités de courant de corrosion par micro-pile en utilisant la méthode de résistance de polarisation.....	188
Tableau III-8 : vitesses de corrosion mesurées expérimentalement par perte de masse et calculées à partir des courants galvaniques J_m mesurés par ZRA et par résistance de polarisation i_{corr} après 120 jours de connexion.....	189
Tableau A-1 : Composition chimique de l'Eau de site à 25 °C (ES25)	207
Tableau A-2 : Composition chimique de l'Eau de site à 50 °C (ES50)	207
Tableau A-3 : Composition de la solution utilisée pour le nettoyage chimique.....	212
Tableau A-4 : Spectres des échantillons conservés en milieu aéré à HR(%) = 80	214
Tableau A-5 : Spectres des échantillons conservés en milieu aéré à HR(%) = 90	215
Tableau A-6 : Spectres des échantillons conservés en milieu aéré à HR(%) = 95	216
Tableau A-7 : Spectres des échantillons conservés en milieu désaéré à HR(%) = 80.....	217
Tableau A-8 : Spectres des échantillons conservés en milieu désaéré à HR(%) = 95.....	218

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans la problématique liée à la démonstration de faisabilité d'un stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde. Pilotées par l'**Andra** (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs), les études dans ce domaine couvrent les besoins associés à la description de l'évolution des structures de stockage et d'entreposage en situation de fonctionnement.

CONTEXTE DE L'ETUDE

La loi du 30 décembre 1991 [**Loi du 30 décembre, 1991**] institue l'**Andra** comme Epic (Etablissement Public à caractère Industriel et Commercial), donc une agence indépendante des producteurs de déchets qui organise la gestion des déchets radioactifs en France. Cette loi, dont la durée affichée était de 15 ans, devait aboutir à la remise d'un dossier de faisabilité d'un stockage en formation géologique pour les déchets de hautes et moyennes activités à vie longue (déchets HAMA-VL). En 2005, un dossier de faisabilité a été remis par l'**Andra** [**Andra, 2005**]. Un débat public a été organisé et en juin 2006, un autre texte [loi 28/06/06 – Plan National de Gestion des Matières et Déchets Radioactifs ou PNGMDR] a été voté pour encadrer les activités relatives à la gestion des matières et déchets radioactifs et vise à fournir un cadre légal pour la création d'une filière de prise en charge de tous les types de déchets nucléaires en France.

Les missions de l'**Andra** sont ainsi de différentes natures (www.Andra.fr) :

- Inventorier toutes les matières radioactives se trouvant sur le sol français (matières et déchets de toute nature),
- Concevoir, réaliser et entretenir des filières de prise en charge des déchets (incluant la dépollution de sites « orphelins » et la prise en charge de ce qui en est issu),
- Informer, tant en France auprès du public qu'auprès d'organismes étrangers, des travaux réalisés (diffusion scientifique) et des connaissances (état de l'art et développements) et de la pertinence des solutions mises en œuvre (informations publiques).

Les déchets radioactifs sont classés en fonction de leur activité (mesurée en Bq – nombre de désintégration par seconde) et en fonction de la période des radionucléides qu'ils contiennent (période ou demi-vie : temps au bout duquel l'activité d'un RN donné a décru de moitié). On a ainsi le classement suivant (**Tableau 1**) qui définit le mode de prise en charge.

Tableau 1 : Classifications des déchets radioactifs en fonction de leur niveau d'activité et période (PNGMDR 2010-2012)

	Vie Très Courte (période < 100 jours)	Vie Courte (période ≤ 31 ans)	Vie Longue (période > 31 ans)
Très Faible Activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis élimination dans les filières conventionnelles	Stockage de surface (Centre de stockage des déchets de très faible activité de l'Aube)	
Faible Activité (FA)		Stockage de surface (Centre de stockage des déchets de faible et moyenne activité de l'Aube)	Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
Moyenne Activité (MA)			
Haute Activité (HA)		Stockage profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)	

Les déchets de Très Faible Activité (TFA) et de Faible et Moyenne Activité à Vie Courte (FMA-VC) représentent près de 99 % du volume total de déchets produits, mais ne concentrent que moins de 0,05 % de l'activité totale des déchets radioactifs. *A contrario*, les déchets de Haute Activité à Vie Longue (HAVL) ne représentent que 0,2 % du volume total de déchets, mais 95 % de l'activité totale des déchets radioactifs.

S'il existe aujourd'hui des centres de stockage pour les déchets TFA et FMA-VC (2 centres de stockage en activité respectivement à Morvilliers et Soulaines D'Huys et un centre de stockage fermé, en phase de surveillance à La Hague), il n'existe pas encore de centre de stockage pour les déchets MA-VL et HA-VL. Depuis 1998, un site situé à la limite des départements de la Meuse et de la Haute Marne, a été choisi pour étudier la faisabilité technique d'un stockage en formation géologique dans un milieu argileux. Un laboratoire est ainsi implanté à 500 m sous le niveau du sol dans la couche du Callovo-Oxfordien, pour étudier la roche, une argilite, et en vérifier la tenue aux sollicitations physiques et chimiques.

Les raisons qui poussent à enfouir aussi profondément un site de stockage sont multiples, mais répondent toutes à un impératif de protection de l'homme et de l'environnement. Il faut prévenir d'une intrusion, qu'elle soit volontaire ou non, confiner la radioactivité le plus longtemps possible pour en assurer la décroissance dans un environnement qui permet d'éviter un transfert jusqu'à la biosphère, tout en prenant en compte d'éventuels changements sur des périodes très importantes.

La conception envisagée aujourd'hui répond à un objectif de protection et de confinement à long terme, en interposant entre le déchet et l'environnement, une succession de barrières qui vont jouer un rôle physique et chimique permettant, tout au long de la « vie du stockage », de minimiser et de retarder la migration de la radioactivité [Andra, 2005]. Les déchets sont, pour certains, immobilisés dans une matrice d'enrobage. Le colisage des déchets assure un premier niveau de protection contre la dispersion. Ces colis sont eux-mêmes disposés dans des colis de stockage, permettant une manutention et une protection en phase d'exploitation. Ces colis sont alors mis dans des structures (alvéoles de stockage), creusées dans le milieu géologique. Le milieu géologique constitue à très long terme (plusieurs centaines de milliers d'années), la barrière ultime prévenant de la migration des radionucléides (**Figure 1**).

La conception des installations de stockage des déchets HA-MAVL, fait largement appel aux matériaux cimentaires. Ce choix relève d'un compromis entre des considérations économiques, technologiques et scientifiques, en termes de durabilité et de propriétés de confinement des radionucléides (disponibilité industrielle d'une palette importante de produits, résistances mécaniques possibles à adapter jusqu'à des valeurs très élevées, faibles perméabilités et coefficients de diffusion des solutés et diminution de la solubilité de certains radionucléides du fait des conditions chimiques imposées par les bétons). Les matériaux cimentaires bénéficient par ailleurs, d'un important retour d'expérience dans le domaine du génie civil depuis une centaine d'années.

Les choix actuellement faits par l'**Andra** à propos des matériaux pour les colisages et les structures de stockage sont guidés par des critères de durabilité (pérennité de certaines propriétés chimiques et/ou physiques aux différentes phases de vie du stockage) et doivent prendre en compte les différentes sollicitations (thermiques, hydriques, mécaniques et chimiques) auxquelles sont soumis les bétons.

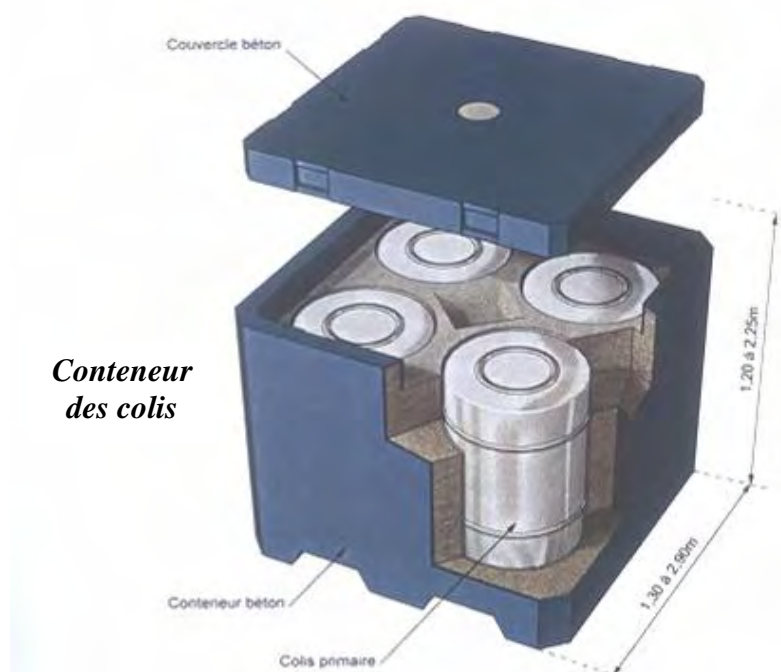
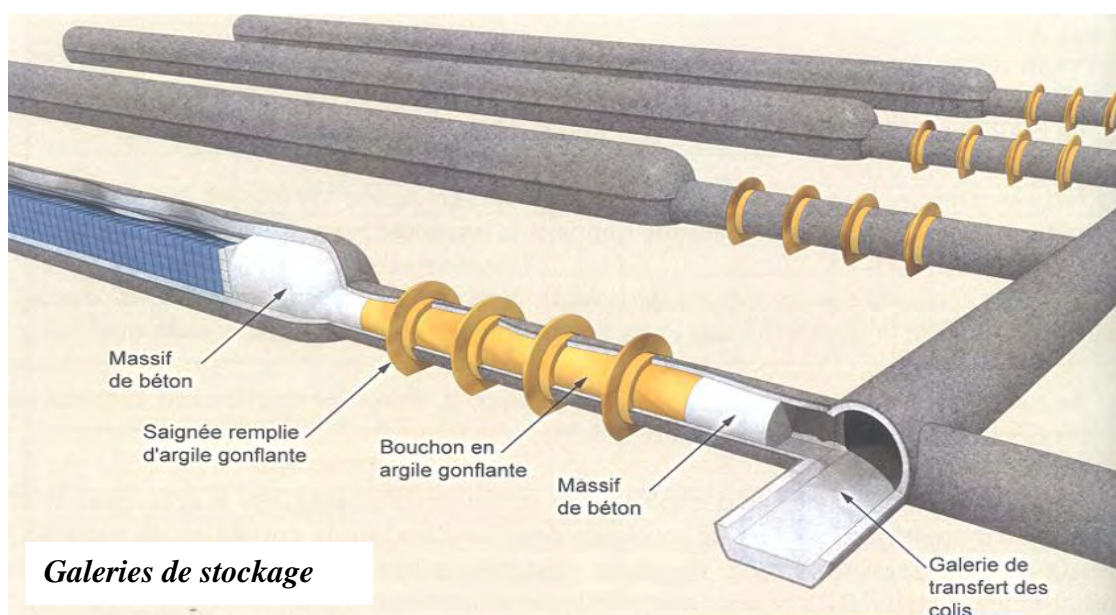


Figure 1 : Concepts et composantes de stockage des déchets MAVL

OBJECTIFS DE LA THESE

Ce travail de thèse porte sur le développement de la corrosion des aciers dans les bétons. Ce travail constitue ainsi une donnée d'entrée pour des évaluations de l'évolution de structures en bétons armés soumises ou non à des dégradations (i.e. Carbonatation).

Les produits de corrosion des aciers présentent un caractère expansif qui peut conduire à l'apparition de contraintes mécaniques internes provoquant à terme, une fissuration des bétons voire, dans le pire des cas, une ruine mécanique des ouvrages (fissuration des bétons conjointe à une perte de section des aciers).

Dans le présent travail, la corrosion en milieu chloruré n'est pas envisagée. L'un des principaux points à quantifier est la corrosion à l'état passif (corrosion généralisée très lente). Dans un stockage tel qu'il est envisagé aujourd'hui, avant la re-saturation du site par le milieu géologique, les aciers seront au contact de solutions très alcalines de type « eaux cimentaires », donc dans des conditions passivantes pour les aciers. Malgré cela, la corrosion n'est pas nulle et les cinétiques de corrosion très lente doivent être évaluées. Ces cinétiques très faibles peuvent n'avoir aucun impact sur des ouvrages de génie civil classique, à l'échelle de quelques dizaines d'années, mais elles peuvent devenir importantes à échelle séculaire ou pluri-séculaire.

Par ailleurs, la carbonatation des bétons armés n'a jamais fait réellement l'objet d'études vis-à-vis des conséquences directes sur les cinétiques de corrosion. Il importe donc, en complément de la quantification du comportement à l'état passif, de quantifier l'impact de la carbonatation sur la corrosion.

Ces deux conditions de corrosion des aciers en milieux cimentaires sont abordées dans le présent travail.

L'originalité de l'étude réside sur deux aspects :

- 1- La prise en compte de la présence de défauts d'interface acier-béton. En effet, des travaux récents dans le contexte de la corrosion par les chlorures ont démontré que les défauts d'interface jouent un rôle prédominant pour le démarrage et la propagation de la corrosion [François et Soylev, 2003], [Castel et al., 2003]. Notamment, un faible taux de chlorures suffit pour dépasser localement l'acier en présence de vides à l'interface acier-béton. On peut donc s'interroger sur l'effet de ces défauts sur la corrosion à l'état passif ou par carbonatation,
- 2- La prise en compte de l'apparition possible de courants de corrosion galvaniques entre différentes zones de ferrailage.

Ce travail de thèse est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique. Cette étude bibliographique s'articule autour de deux grands points. Le premier recense ce qui est établi sur les mécanismes généraux de passivation et de la corrosion électrochimique d'un acier au sein d'une matrice cimentaire. Le second décrit les principales méthodes expérimentales disponibles pour le suivi de la corrosion. La dernière partie de cette étude bibliographique est un résumé des travaux

menés au LMDC Toulouse sur la corrosion du béton armé en milieu salin. En effet, ces travaux ont permis de mettre en évidence l'influence de la qualité de l'interface acier-béton sur la corrosion par les chlorures. Ce sont en partie ces résultats qui ont motivé ce travail de thèse dont l'un des points clés est précisément d'intégrer la présence de vides à l'interface entre l'acier et le béton dans l'étude de la corrosion à l'état passif ou par carbonatation.

- Le second chapitre présente une synthèse du travail expérimental réalisé au LMDC en coopération avec le CEA Saclay sur l'étude de la corrosion à l'état passif. Cette étude est réalisée dans différentes conditions de vieillissement en milieu aéré ou désaéré et pour différentes humidités relatives allant jusqu'à l'état de saturation. L'influence de l'état de l'interface acier-béton est naturellement prise en compte. Le développement de courants de corrosion galvaniques du fait d'une qualité d'interface acier-béton différentielle est aussi intégré à l'étude.

- Enfin, le troisième chapitre présente les essais de corrosion par carbonatation en phase de propagation. Deux types de scénario de corrosion seront envisagés. Une corrosion par micro-pile classique à la surface des armatures en contact avec le béton carbonaté du fait d'un pH inférieur à 9. Une corrosion galvanique ou par macro-pile qui résulte de différences de potentiel de corrosion entre différentes zones de ferrailage. L'originalité de ce travail réside essentiellement dans ce second type de scénario de corrosion envisagé. Cette différence de potentiel de corrosion pourra être due à des états de carbonatation différentiels du béton, à une qualité d'interface acier-béton différentielle ou à un couplage des deux cas.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 INTRODUCTION

Cette étude bibliographique s'articule autour de deux grands points. Le premier recense ce qui est établi sur les mécanismes généraux de passivation et de la corrosion électrochimique d'un acier au sein d'une matrice cimentaire. Le second décrit les principales méthodes expérimentales disponibles pour le suivi de la corrosion. En effet, la corrosion des aciers dans le béton est un processus électrochimique. Ce processus peut donc être naturellement suivi par des méthodes électrochimiques basées sur l'étude des relations entre l'intensité du courant traversant la surface de l'électrode étudiée et son potentiel électrochimique.

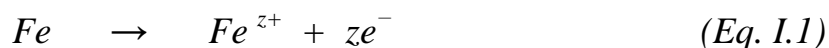
L'étude bibliographique se terminera sur le cas particulier de l'influence de la qualité de l'interface acier-béton sur la corrosion qui est le point clé de la thèse.

I.2 LA CORROSION DES ACIERS DANS LE BETON

I.2.1 Généralités

La corrosion des métaux est définie comme le phénomène d'oxydation du métal lors de son interaction chimique, électrochimique ou biochimique avec le milieu ambiant. Elle correspond à une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement qui implique une "consommation" du matériau ou la dissolution dans ce matériau d'une composante de l'environnement. La corrosion des métaux est basée sur le principe suivant : « toute cause qui tend à déplacer l'équilibre en favorisant la mise en solution du métal sous forme d'ions engendre la corrosion » [Touzain, 1996].

Les aciers non alliés ont une constitution atomique instable qui permet aux atomes périphériques, dès que le métal (Fe) est plongé dans une solution électrolytique, de passer en solution sous forme d'ions Fe^{z+} selon la réaction de l'équation (Eq. I.1), les électrons restant à la surface du métal :



Un équilibre électrique s'établit à l'interface entre les ions et les électrons (**Figure I-1**). La répartition des charges électriques qui apparaît à la surface du métal est assimilable en première approximation à un condensateur plan : on appelle cela la double couche électrochimique d'HELMHOLTZ. Le métal acquiert spontanément un potentiel ϕ_m qui dépend de sa nature, de la composition de la solution électrolytique, de la concentration des ions et de la température. En notant ϕ_s le potentiel à l'intérieur de la solution, le potentiel

absolu d'électrode (ou différence de potentiel électrique interne) $\Delta\phi$ est alors défini par la relation (**Eq. I.2**) :

$$\Delta\phi = \phi_m - \phi_s \quad (\text{Eq. I.2})$$

$\Delta\phi$ ne peut pas être mesuré directement, mais peut être comparé à une autre tension d'électrode dans une cellule galvanique. La tension de l'électrode de comparaison est appelée tension de référence. La différence ($E = \Delta\phi - \Delta\phi_{réf}$) est la tension relative du métal exprimée en volts, appelée encore potentiel d'électrode. La relation de NERNST (**Eq. I.3**) permet de la calculer :

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (\text{Eq. I.3})$$

Avec

- E_0 : Le potentiel normal du métal qui correspond au cas où l'activité $a_{M^{z+}}$ des ions du métal dans la solution est égale à 1,
- R : La constante des gaz parfaits,
- F : Le nombre de Faraday (96500 C/mol),
- T : La température absolue en Kelvin,
- z : Le nombre d'électrons échangés.

L'électrode de comparaison, dite de référence absolue, est l'électrode normale à hydrogène notée ENH ($E_{ENH} = 0$ V par convention). Cependant, une électrode de référence plus facile à l'emploi est utilisée pour caractériser le potentiel d'une électrode en solution. On peut distinguer (potentiels à 25 °C) :

- L'électrode au calomel saturé (ECS), $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (sat)/ KCl (sat) : $E_{réf} = 0,244$ V/ENH,
- L'électrode au chlorure d'argent saturé, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (sat) : $E_{réf} = 0,197$ V/ENH,
- L'électrode au sulfate mercurieux saturé, Hg_2SO_4 (sat)/ K_2SO_4 (sat) : $E_{réf} = 0,640$ V/ENH,
- L'électrode au sulfate de cuivre saturé Cu/CuSO_4 (sat) : $E_{réf} = 0,316$ V/ENH.

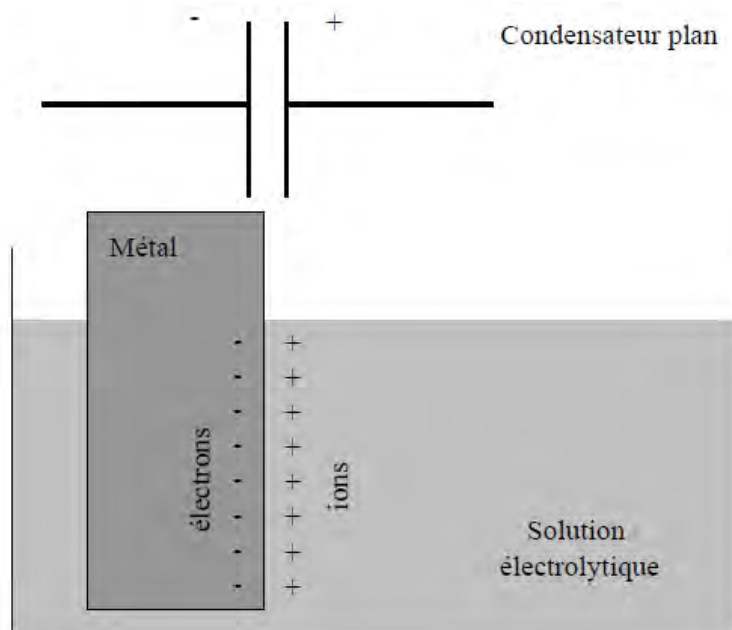


Figure I-1 : Comportement schématique d'un métal plongé dans une solution électrolytique

1.2.2 Processus de corrosion du béton armé

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

Selon TUUTTI [Tuutti, 1982] l'évolution de la corrosion des armatures du béton armé s'effectue généralement en deux phases (**Figure I-2**) :

- 1- Une première phase où la corrosion est dite « à l'état passif ». Pendant cette période, les caractéristiques chimiques du milieu cimentaire au droit de l'armature ne sont pas modifiées et la vitesse de corrosion des armatures reste négligeable. Les espèces néfastes vis-à-vis de la corrosion pénètrent dans le béton pour atteindre un seuil suffisant au niveau des aciers afin d'entraîner leur dépassement. Cette dépassement peut être engendrée par la carbonatation et/ou la pénétration des ions chlorure. Cette phase est aussi appelée « phase d'initiation du processus de corrosion ».
- 2- Une deuxième phase où la corrosion est dite « à l'état actif » du fait de la modification de la composition de la solution interstitielle au voisinage de l'armature. Pendant cette période, qui commence au point (t_d), les oxydes et hydroxydes produits par réactions

d'oxydation à la surface s'accumulent. La formation de ces produits d'oxydation expansifs va alors entraîner un gonflement qui finira par provoquer la fissuration de l'enrobage de béton. Ceci va conduire à une accélération de la corrosion en créant de nouveaux chemins préférentiels pour les agents agressifs (t_f) [Tovena, 2001]. Cette phase est aussi appelée « phase de propagation du processus de corrosion ».

Un deuxième scénario peut également être envisagé, considérant une croissance de la couche d'oxydes durant la phase de corrosion à l'état passif qui serait susceptible à très long terme, d'entraîner un endommagement mécanique non négligeable du béton (traits pointillés de la **Figure I-2**). Ce dernier scénario est celui envisagé par l'Andra du fait de la durée de vie extrêmement longue des déchets radioactifs et donc des ouvrages de stockage.

On notera que les scénarios de corrosion présentés dans la **Figure I-2** ne prennent pas en compte la fissuration mécanique du béton armé qui ne fait pas partie des préoccupations de cette thèse.

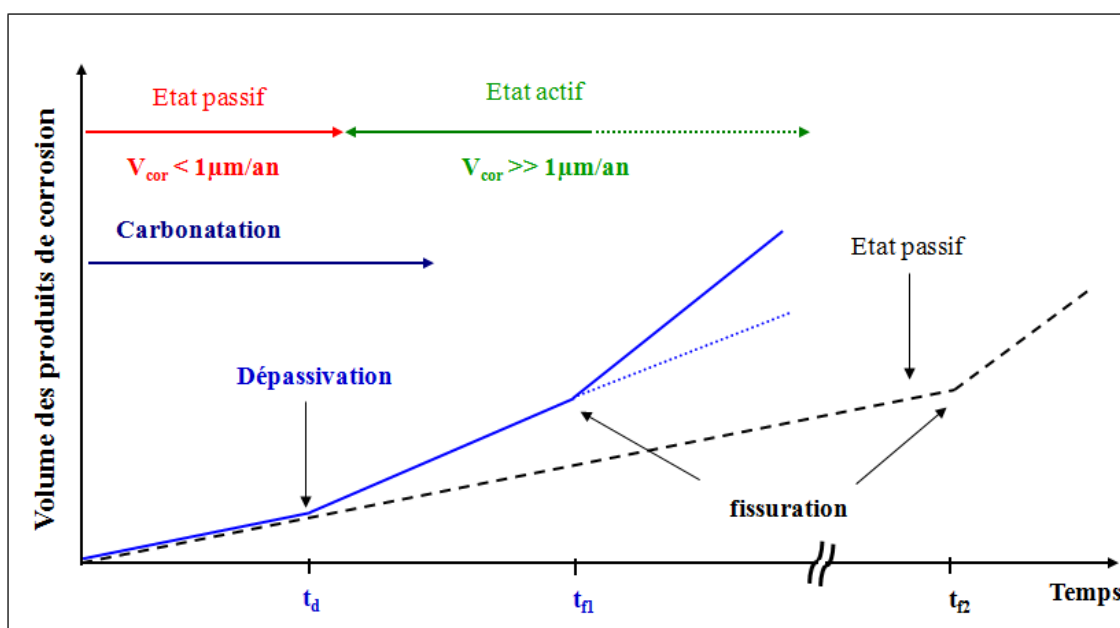


Figure I-2 : Diagramme de TUUTTI présentant les étapes de dégradation d'une armature du béton armé en milieu insaturé, (t_d date de dépassivation, t_f date d'apparition de la première fissure)

1.2.3 La solution interstitielle d'un matériau cimentaire

La composition de la solution interstitielle résulte de la mise en solution des composés anhydres du ciment lors de son hydratation. Dès la fin de la prise dans le processus d'hydratation du ciment, la libération de grandes quantités de chaux tend à saturer le liquide

interstitiel présent dans le réseau poreux. Pendant un certain nombre d'années, il a été admis que la composition de cette solution, saturée en chaux, n'évoluait pas au cours du temps [Wenger, 1986].

Des travaux ont été réalisés pour étudier la composition de la solution interstitielle. LONGUET *et al* [Longuet et al., 1973] a ainsi été le premier à mettre au point un dispositif expérimental permettant l'extraction de cette solution en appliquant des pressions de 375 MPa à des pâtes de ciment durcies. La composition de la solution porale a ainsi pu être déterminée. D'autres études ont été réalisées plus récemment et ont confirmé les observations de LONGUET. Dans une solution interstitielle âgée d'au moins un jour, les seuls ions présents dans des concentrations supérieures à quelques mmol/L sont des ions potassium (K^+), des ions sodium (Na^+) et des ions hydroxydes (OH^-). On a pu montrer que les concentrations de ces ions augmentent avec le temps pour atteindre une valeur limite constante après 28 à 90 jours en fonction de la nature du ciment [Taylor, 1998].

DIAMOND [Diamond, 1981] a mis en évidence que, pour une solution interstitielle d'une pâte de ciment, les concentrations ioniques atteignent des valeurs constantes après seulement quatre jours. Il en est de même pour la valeur du pH de la solution qui se stabilise entre 12 et 13 en fonction de la nature du ciment.

1.2.4 La couche passivante autour de l'armature

1.2.4.1 Introduction

Le phénomène de passivité d'un métal peut être défini par l'absence d'oxydation du métal considéré due à la formation par voie chimique ou électrochimique de couches d'oxydes capables de protéger le métal de façon durable. Les couches passives sont des films minces, dont l'épaisseur est en général de l'ordre de quelques nm, constitués d'oxydes et/ou d'hydroxydes métalliques. Leur structure et leur composition sont souvent mal connues, car leur faible épaisseur rend leur analyse difficile [Philibert et al., 1998].

Les constituants cimentaires forment un milieu idéal pour protéger l'acier du processus de dégradation par corrosion électrochimique. Le pH de la solution interstitielle, présente dans le réseau capillaire du milieu poreux, est basique, comme nous venons de le présenter dans le paragraphe précédent (cf. § 1.2.3). Une telle alcalinité du milieu favorise une protection chimique de la surface de l'acier par la formation d'une interface qui agit comme une barrière ralentissant fortement le processus de corrosion (corrosion à l'état passif).

I.2.4.2 Thermodynamique de la passivation de l'acier

Le diagramme d'équilibre potentiel-pH de POURBAIX (E-pH) [Pourbaix, 1963] du fer représente, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de NERNST (Eq. I.3). La Figure I-3 montre un exemple du diagramme E-pH pour le fer en milieu aqueux dans les conditions de température et de pression standards ($T = 25\text{ °C}$, et $P = 1\text{ atm}$). Dans cet exemple seules l'hématite (Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4) sont prises en compte. La concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de 10^{-6} mol/L .

Ce diagramme d'équilibre E-pH du système fer/ H_2O , montre la possibilité de la formation d'oxydes à la surface du fer dans des solutions à pH basique et permet de prévoir les réactions de corrosion du fer ainsi que de mettre en évidence la passivation de l'acier dans le domaine de pH, fortement basique, étudié. Mais en aucun cas, ces prévisions ne font intervenir de considérations cinétiques.

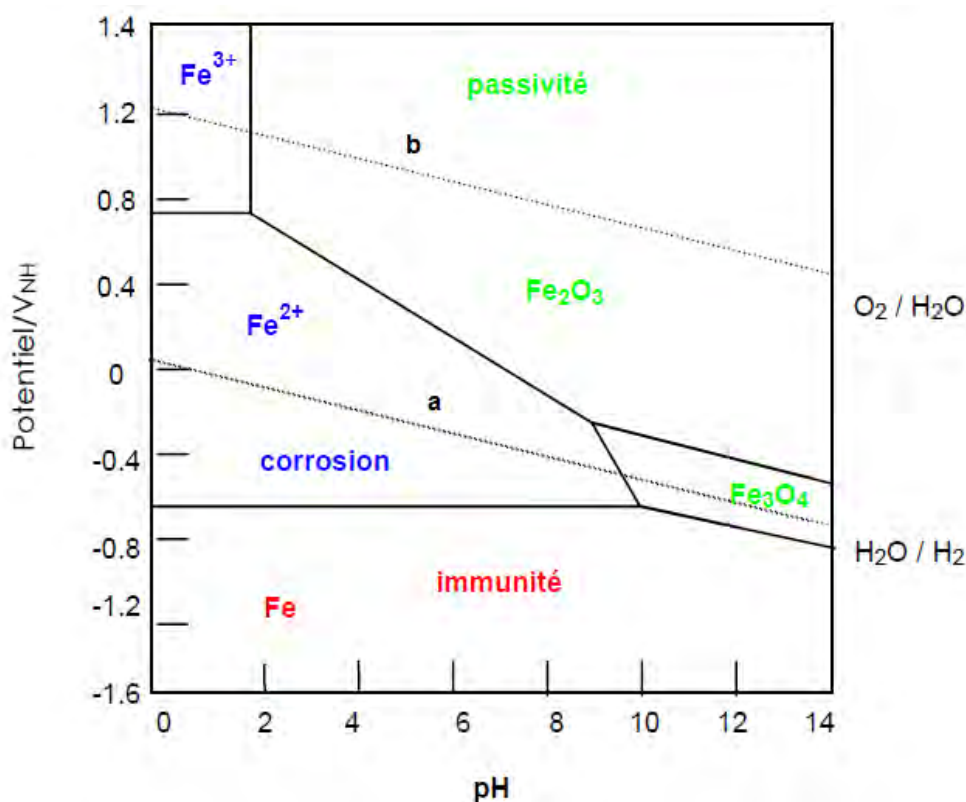


Figure I-3 : Diagramme de POURBAIX simplifié du fer. (Conditions théoriques d'immunité et de passivation du fer à 25 °C (pour $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}\text{ mol/L}$)

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

- Corrosion du métal : Zones où le fer est soluble sous forme d'ions (Fe^{2+} et Fe^{3+}),

- Immunité du métal : Zone où le métal ne réagit pas, domaine de stabilité du fer (Fe),
- Passivation du métal : Zones de stabilité des oxydes métalliques qui protègent le fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4),
- Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique : Région délimitée par les droites parallèles, en traits pointillés, (a) et (b).

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

I.2.4.3 Structure du film

La nature exacte des couches passives est encore relativement mal connue. Différentes études ont été réalisées sur des aciers en absence de matrice cimentaire, pour caractériser la composition du film d'oxydes qui passive la surface de l'armature. Des essais à partir de la spectrométrie AUGER (analyse superficielle des premières couches atomiques) ont pu mettre en évidence la présence, dans cette couche, d'oxygène sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde. Le film semble être principalement composé d'oxyde ferrique ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de magnétite (Fe_3O_4) [Andrade et al., 1995]. NODA *et al* [Noda et al., 1990] ont proposé une représentation schématique du film passif (**Figure I-4**). L'épaisseur de ce film, d'après des mesures par spectroscopie d'impédance ou par détermination gravimétrique, est de l'ordre de quelques nm (de 5 à 15 nm).

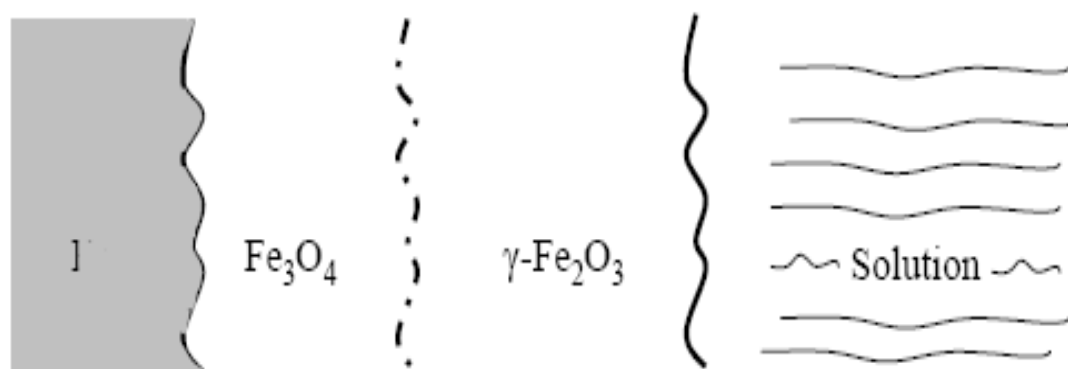


Figure I-4 : Profil du film de passivation à la surface de l'acier [Noda et al., 1990]

Très peu de travaux ont été menés sur la nature du film passif en présence de ciment. L'analyse globale des oxydes formés révèle que le film d'oxydes est principalement constitué de magnétite (Fe_3O_4), de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et de lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) peu cristallines [Suda et al., 1993].

Les structures cristallines de ces trois composants principaux de la couche de produits de corrosion (CPC) sont :

- La **lépidocrocite** ($\gamma\text{-FeOOH}$) de structure rhomboédrique,
- La **goethite** ($\alpha\text{-FeOOH}$) de structure rhomboédrique,
- La **magnétite** (Fe_3O_4) de structure cubique.

La composition de la CPC varie en fonction des conditions de formation et de la durée d'exposition. Elle varie de plus entre l'intérieur et l'extérieur de la couche :

- La partie extérieure est le plus souvent poreuse et principalement constituée de goethite et de lépidocrocite,
- La partie intérieure, adjacente au métal, est en général relativement dense et formée de magnétite et de phases amorphes de (FeOOH).

1.2.5 La corrosion de l'acier dans le béton

La corrosion de l'acier dans un béton est un phénomène électrochimique [Browne, 1973]. Le système est composé d'une anode, d'une cathode, d'un conducteur électrique et d'un électrolyte (solution interstitielle du béton). L'armature joue le rôle à la fois d'anode, de cathode et de conducteur électrique. Ce phénomène peut se dérouler en deux étapes :

Etape primaire

En présence d'un électrolyte (solution interstitielle du béton), l'acier s'oxyde en ions ferreux (Fe^{2+}) selon la réaction suivante :



Les électrons libérés à la zone anodique affluent jusqu'à la zone cathodique de l'acier. La réaction anodique (Eq. I.4) est équilibrée par la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous en ions hydroxyles (Eq. I.5) :



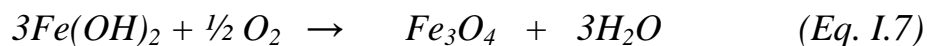
En milieu fortement alcalin (béton sain), les ions hydroxyles (OH^-) dans la solution interstitielle se combinent aux ions ferreux (Fe^{2+}) pour donner une précipitation d'hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque la concentration en ions ferreux (Fe^{2+}) est assez élevée :



Etape secondaire

L'hydroxyde ferreux ($Fe(OH)_2$) peut réagir ensuite dans une seconde étape, "plus tard", avec l'eau et l'oxygène présents à la surface de l'armature pour former de l'oxyde ferrique hydraté (Fe_2O_3, H_2O) ou de la magnétite hydratée (Fe_3O_4, H_2O).

On peut représenter schématiquement cette évolution par les réactions (Eq. I.7) et (Eq. I.8) :



Comme cité précédemment, dans un système de corrosion, deux couples sont en présence : le fer et le dioxygène. Le fer est oxydé à l'anode et le dioxygène est réduit à la cathode. La **Figure I-5** présente une synthèse des différents processus mis en jeu. Le système est à l'équilibre lorsque le courant anodique est égal au courant cathodique qui sont alors tous deux égaux au courant dit de corrosion.

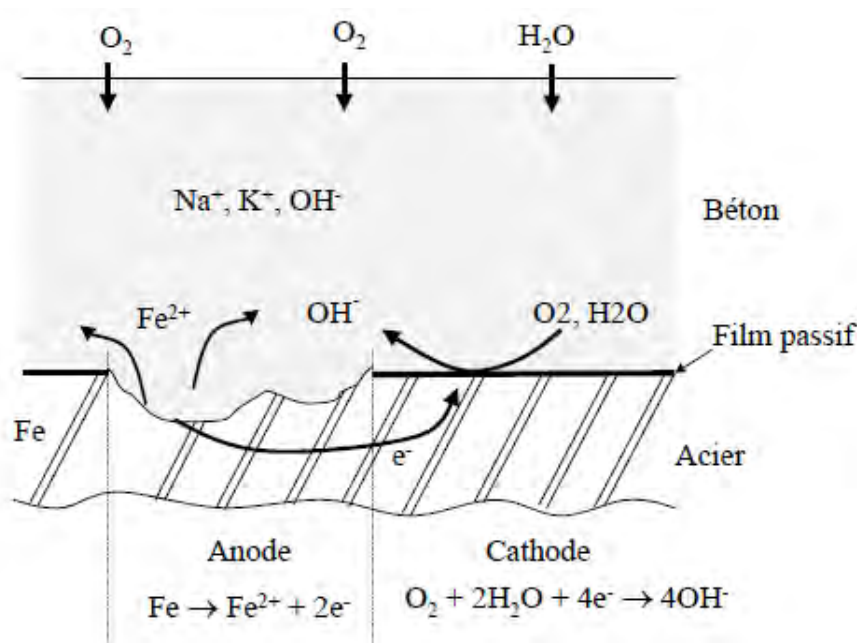
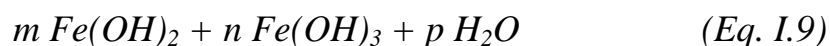


Figure I-5 : Mécanisme de corrosion de l'acier dans le béton [Liu et Weyers, 1996]

Les oxydes et hydroxydes de fer qui se forment peuvent avoir des formules plus complexes que celles citées précédemment. Ils peuvent faire entrer dans leur composition un certain nombre de molécules d'eau permettant la formation de nombreux produits à partir d'un même oxyde. Dans ce cas, la composition de la CPC est donnée par LIU (Eq. I.9) [Liu et Weyers, 1996] :



m , n et p varient en fonction des paramètres comme le pH de la solution interstitielle et la concentration en oxygène à l'interface acier-béton. Tous ces produits ont la particularité d'avoir un volume plus important que le métal à l'état initial comme montre la **Figure I-6** [Tuutti, 1982], [Liu et Weyers, 1996]. Aussi, leurs formations créent des contraintes importantes engendrant la fissuration du béton et des ruptures d'adhérence.

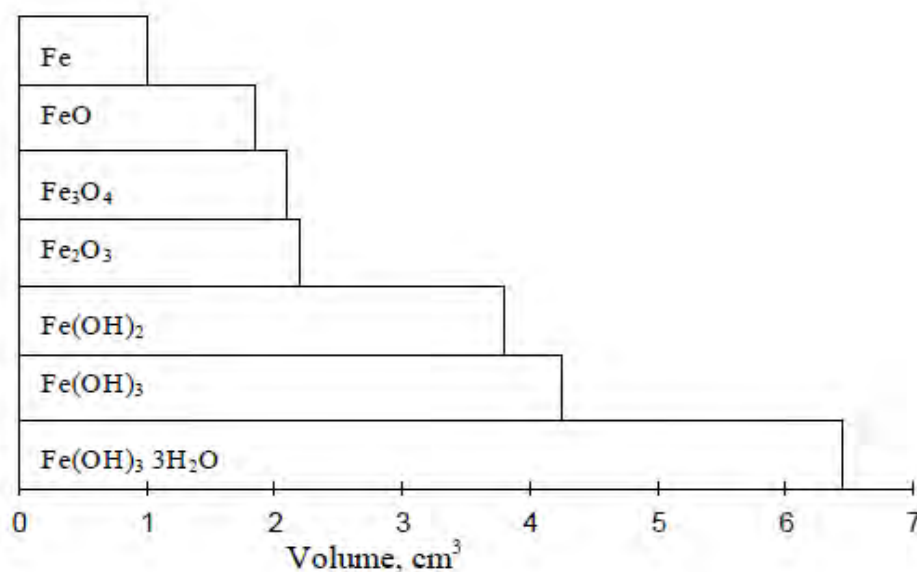


Figure I-6 : Volume relatif du fer et des produits de corrosion [Liu et Weyers, 1996]

L'hydroxyde ferreux a la caractéristique d'être un composé instable en milieu aéré et son oxydation, seconde étape de l'oxydation du fer en milieu aqueux, gouverne la nature des produits finaux. La transformation de $(Fe(OH)_2)$ conduit à l'obtention de divers composés [Simon, 1998] :

- Des oxyhydroxydes ferriques comme la goethite ou la lépidocrocite,
- Des oxydes comme la magnétite.

I.3 LES METHODES DE SUIVI DE LA CORROSION

I.3.1 Introduction

De nombreuses méthodes ont été développées pour étudier le mécanisme de corrosion d'un acier. On peut les classer selon deux types :

- Les méthodes non électrochimiques (mesure de perte de masse, analyse de surface, analyse des solutions par spectroscopie...) [Zhang, 1987],
- Les méthodes électrochimiques (potentiel de corrosion (E_{corr}), résistance de polarisation et impédance).

Comme nous avons pu le noter précédemment, la corrosion des aciers dans le béton est un processus électrochimique. Ce processus peut donc être naturellement suivi par des méthodes électrochimiques. Les principaux avantages de ces méthodes sont : un temps de mesure relativement court et la possibilité d'un suivi de la vitesse instantanée de corrosion. Elles permettent ainsi une analyse globale des réactions de corrosion susceptibles de se dérouler à la surface d'une électrode. Cependant, l'inconvénient majeur de la plupart de ces méthodes est la nécessité de perturber l'état du système en imposant une polarisation extérieure. Cette polarisation peut provoquer des variations irréversibles des paramètres spécifiques définissant l'état du système tels que la structure de la surface, la formation de couches de surface (produits de corrosion, l'adsorption et l'absorption d'hydrogène, etc.). Dans ce cas, l'analyse des courbes ne permet d'obtenir qu'un état de corrosion caractéristique du système perturbé et non du système que l'on voulait initialement étudier. Dans cette partie de la bibliographie, les quatre principales méthodes électrochimiques disponibles pour étudier la corrosion de l'acier dans le béton sont décrites : la mesure de potentiel de repos, la méthode de la courbe de TAFEL, la mesure de résistance de polarisation (R_p) et la mesure d'impédance électrochimique.

I.3.2 Mesure du potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion c'est le potentiel au repos que prend une armature noyée dans le béton. Ce potentiel est une grandeur complexe qui résulte de l'évolution d'un système électrochimique mixte constitué d'une réaction d'oxydation à l'anode (Eq. I.4) et une réaction de réduction à la cathode (Eq. I.5) vers un état stationnaire. La mesure du potentiel de corrosion est largement utilisée pour détecter les zones corrodées d'une armature. La méthodologie utilisée est présentée dans la **Figure I-7**. Il s'agit de mesurer la différence de potentiel au repos entre l'armature et une électrode de référence placée au voisinage de l'armature. Cette technique est appelée mesure du potentiel de demi-cellule. L'électrode de

référence le plus souvent utilisée est l'électrode cuivre/sulfate de cuivre (Cu/CuSO_4). Dans le cas de l'étude de la corrosion sur des structures en béton armé, cette technique a été largement utilisée pour estimer l'état électrochimique de l'armature [Wenger, 1986]. Cependant, aucune conclusion quantitative ne peut être dégagée de cette technique. Elle ne donne qu'une estimation qualitative de l'état électrochimique de l'armature. De plus, l'interprétation dépend fortement du contact électrode de référence-béton ainsi que de l'état d'humidité du matériau. Si l'électrode est simplement placée à la surface du béton, les résultats obtenus ne sont pas fiables [Grimaldi et Raharinaivo, 1993]. Un bon contact doit être assuré afin de minimiser la chute ohmique et réduire les erreurs. Pour cela une première solution est d'utiliser une éponge humide (Figure I-7).

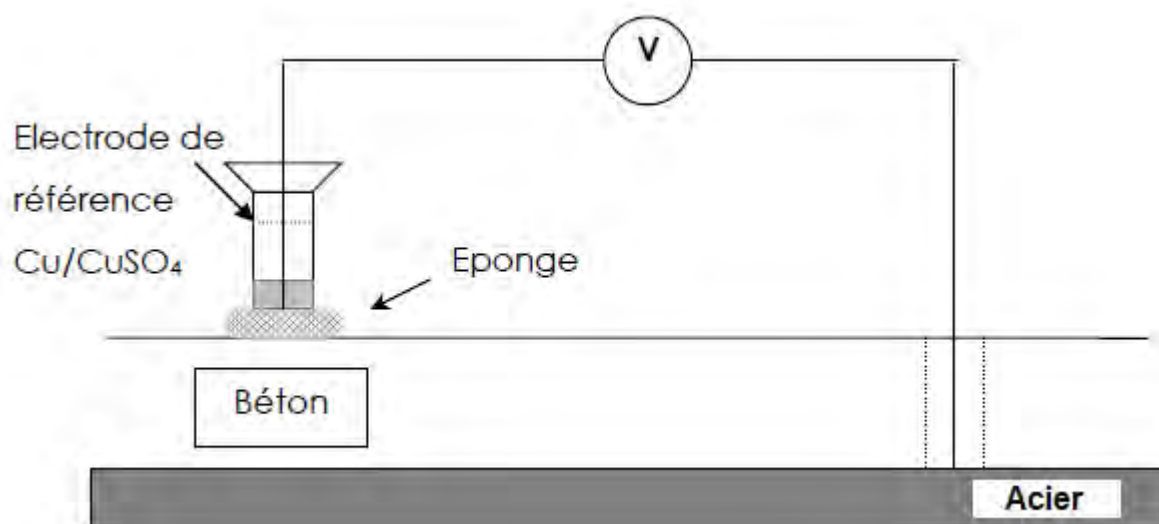


Figure I-7 : Méthodologie de mesure du potentiel de corrosion d'une armature [Wenger, 1986]

La facilité de la mesure du potentiel de corrosion a conduit à normaliser la méthode par l'ASTM (norme ASTM C 876-91) [ASTM, 1991] et la RILEM (recommandations RILEM TC154-EMC) [RILEM, 2004]. La norme ASTM fixe une probabilité de corrosion en fonction des échelles de potentiel mesurées selon le **Tableau I-1**.

A l'état passif le potentiel de l'acier (passivé) fluctue entre -125 mV/ECS (ECS : électrode au calomel saturé) et $+100$ mV/ECS et lorsque le métal se corrode, le potentiel évolue vers des valeurs plus négatives. On peut relever plusieurs plages de valeurs selon l'état dans le milieu électrolytique. En effet lorsque la passivité de l'acier est détruite, son potentiel devient plus négatif que la limite inférieure de l'état passif (-125 mV/ECS).

Tableau I-1 : Probabilité de corrosion en fonction du potentiel de corrosion E_{corr} , mesuré par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS) [ASTM, 1991]

Potentiel de corrosion E_{corr} (mV/ECS)	Probabilité de corrosion P (%)
$E_{corr} > -125$	$P < 10$
$-275 < E_{corr} < -125$	$P = 50$
$E_{corr} < -275$	$P > 90$

La méthode ASTM consiste à relever les potentiels de corrosion de l'armature en différents points de l'ouvrage, notamment au niveau des zones suspectes. La méthode peut être complétée en traçant des courbes équipotentielles et la corrosion est souvent associée à des lignes resserrées.

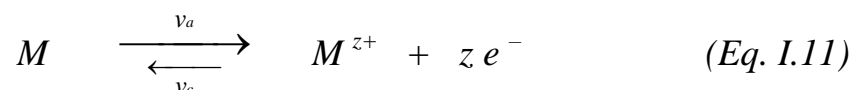
I.3.3 Méthode de TAFEL

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. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement. Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, la vitesse de réaction en termes d'équivalent de courant est exprimée par la formule (Eq. I.10) [Landolt, 1993] :

$$j = z.F.v \quad (\text{Eq. I.10})$$

- 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 ($mol.s^{-1}.m^{-2}$).

Dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction représentative de la dissolution d'un métal (Eq. I.11) :



- v_a : Vitesse de réaction anodique,
- v_c : Vitesse de réaction cathodique.

A ces réactions correspondent les densités de courant anodique et cathodique, j_a et j_c respectivement. La vitesse v de la réaction électrochimique est donnée par ($v = v_a - v_c$) ou encore, en termes de densité de courant : ($j = j_a - j_c$).

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant global j (ou la vitesse globale v) est nulle. Cela ne signifie pas "qu'il ne se passe rien" mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique (oxydation) et cathodique (réduction), soit $|v_a| = |v_c|$ ou $|j_a| = |j_c| = |j_0|$ (j_0 est la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre). Par définition, le potentiel E est alors égal au potentiel réversible E_{rev} de l'électrode tel que défini précédemment par la relation de NERNST (**Eq. I.3**). Pour une solution diluée, on peut considérer l'activité de l'ion métallique en solution égale à sa concentration ($a_M^{z+} \approx [M^{z+}]$) et l'activité du métal égale à 1, dans ce cas l'équation de NERNST s'écrit (**Eq. I.12**) :

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

Hors d'équilibre ($E \neq E_{rev}$) les cinétiques des réactions anodique et cathodique ne sont plus égales, car l'écart à l'équilibre modifie de façon différente chacune de leurs énergies d'activation (ΔG_0^*). Une surtension anodique ($\eta = E - E_{rev} > 0$) diminue l'énergie d'activation de la réaction anodique et augmente celle de la réaction cathodique, ce qui a pour conséquence un courant résultant positif. A l'opposé, une surtension cathodique ($\eta = E - E_{rev} < 0$) induit un courant résultant négatif. Dans ces conditions la densité du courant total de réaction est donnée par l'équation générale de BUTLER-VOLMER (**Eq. I.13**) :

$$j = j_a + j_c = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_{rev}) \right] - \exp \left[\frac{-(1-\alpha) n F}{RT} (E - E_{rev}) \right] \right\} \quad (\text{Eq. I.13})$$

Où α est appelé coefficient de transfert de charge. Il représente approximativement la localisation du complexe activé entre la surface du métal et le plan externe de HELMOLTZ [**Philibert et al., 1998**].

Pour une surtension suffisamment élevée ($\eta = E - E_{rev}$), l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (**Eq. I.13**) devient rapidement négligeable.

- Dans le cas d'une surtension anodique ($E \gg E_{rev}$) :

$$\log_{10} |j| = \log_{10} |j_a| = \frac{\alpha n F}{2,3RT} (E - E_{rev}) + \log_{10} (j_0) \quad (\text{Eq. I.14})$$

- Dans le cas d'une surtension cathodique ($E \ll E_{rev}$) :

$$\log_{10} |j| = \log_{10} |j_c| = \frac{-(1-\alpha)nF}{2,3RT} (E - E_{rev}) + \log_{10} (j_0) \quad (\text{Eq. I.15})$$

Les relations (Eq. I.14) et (Eq. I.15) sont les droites de TAFEL anodique et cathodique respectivement. Ces équations décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de BUTLER-VOLMER (Eq. I.13). La représentation de $\log_{10} |j|$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques j_0 , β_a et β_c , avec :

$$\beta_a = \frac{2,3RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF}$$

L'intersection des droites de TAFEL qui correspond à ($|j_a| = |j_c| = |j_0|$) et à des surtensions nulles ($E = E_{rev}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la **Figure I-8**. Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de TAFEL sont les *domaines de TAFEL* anodique et cathodique.

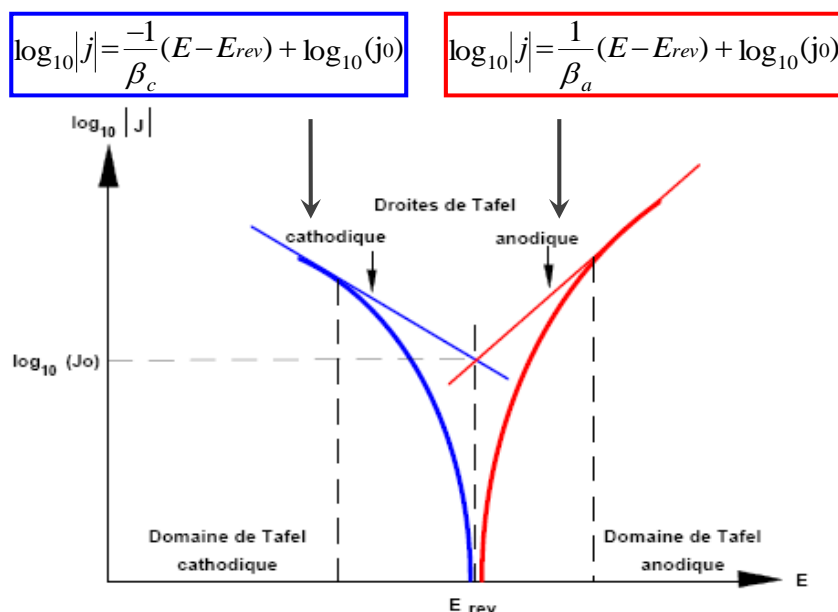


Figure I-8 : densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) et droites de TAFEL d'une réaction d'électrode (échelle semi-logarithmique)

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal (**Eq. I.16**) et l'autre à la réduction de l'oxydant présent dans la solution (**Eq. I.17**) (dans notre cas l'oxydant considéré en milieu alcalin et aéré est l'oxygène) :



Dans ce cas la courbe obtenue prend le nom de *courbe de polarisation*. Cette courbe (en traits pleins sur la **Figure I-9**) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. Dans ce cas le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre E_{rev} (réducteur) et E_{rev} (oxydant) qui correspond à des vitesses de réaction égales et opposées des deux réactions (**Eq. I.16**) et (**Eq. I.17**). Ce potentiel qui n'est pas un potentiel d'équilibre thermodynamique, est appelé potentiel mixte ou potentiel de corrosion.

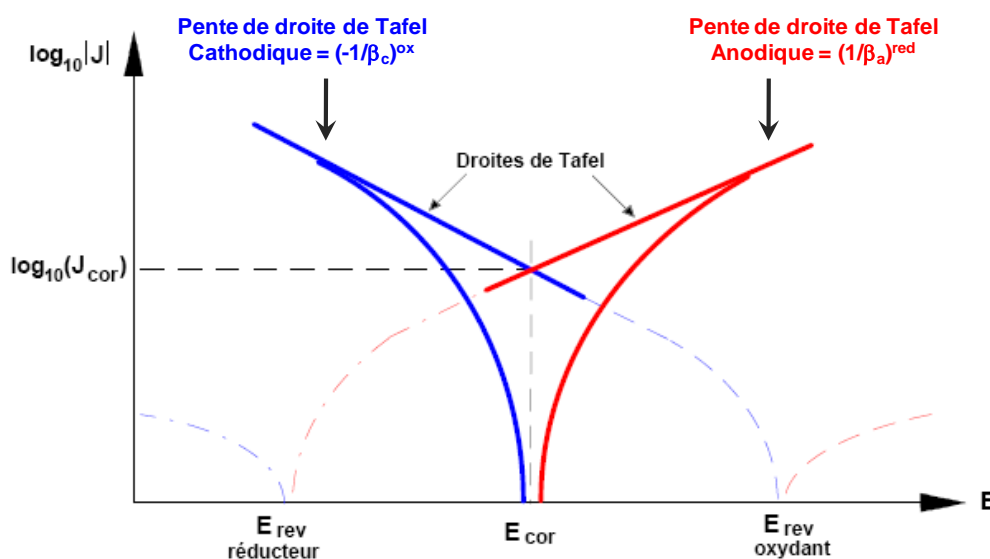


Figure I-9 : Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-logarithmique)

L'analyse des courbes de polarisation stationnaires par la méthode des droites de TAFEL (**Figure I-9**) permet d'estimer la vitesse de corrosion du système étudié [Tremillon, 1993].

Cette méthode est basée sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- La cinétique de chacune des deux réactions (anodique et cathodique) est contrôlée par le transfert de charge de l'étape de réaction la plus lente, dans tout le domaine de potentiel exploré,
- La corrosion est homogène et les aires des zones anodiques et cathodiques sont constantes en fonction du potentiel,
- Les réactions ont lieu en une seule étape et sans phénomène d'adsorption.

Si par une source de courant extérieure, on fait varier le potentiel métal/solution, on dit que l'on polarise l'électrode mixte, et on obtient une variation du courant total I . Le courant résultant est la somme des courants anodique et cathodique. Dans ce cas la relation Intensité-Potentiel (Equation de BUTLER-VOLMER) s'écrit (**Eq. I.18**) :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left[\exp \frac{2,3}{\beta_a} (E - E_{corr}) - \exp \frac{-2,3}{\beta_c} (E - E_{corr}) \right] \quad (\text{Eq. I.18})$$

- I_{corr} et E_{corr} sont respectivement le courant et le potentiel de corrosion,
- β_a et β_c (en $mV/décade$) sont respectivement issues des pentes des droites de TAFEL anodique (métal) et cathodique (oxydant).

L'Equation de BUTLER-VOLMER sera discutée plus en détail au paragraphe (III.2.2.3) dans le cadre des simulations développées pour décrire l'essai de corrosion galvanique proposé en corrosion par carbonatation.

1.3.4 Résistance de polarisation

La méthode de polarisation linéaire, définie par STERN et GEARY [**Stern et Geary, 1957**], permet de caractériser, à partir d'une courbe de polarisation limitée à de faibles surtensions anodiques et cathodiques, une résistance, définie comme une résistance de polarisation, proportionnelle au courant de corrosion I_{corr} . Cette résistance de polarisation, notée R_p , est définie comme l'inverse de la pente de la courbe courant-tension stationnaire $I = f(E)$, corrigée du terme de chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte, au potentiel de corrosion E_{corr} (**Figure I-10**).

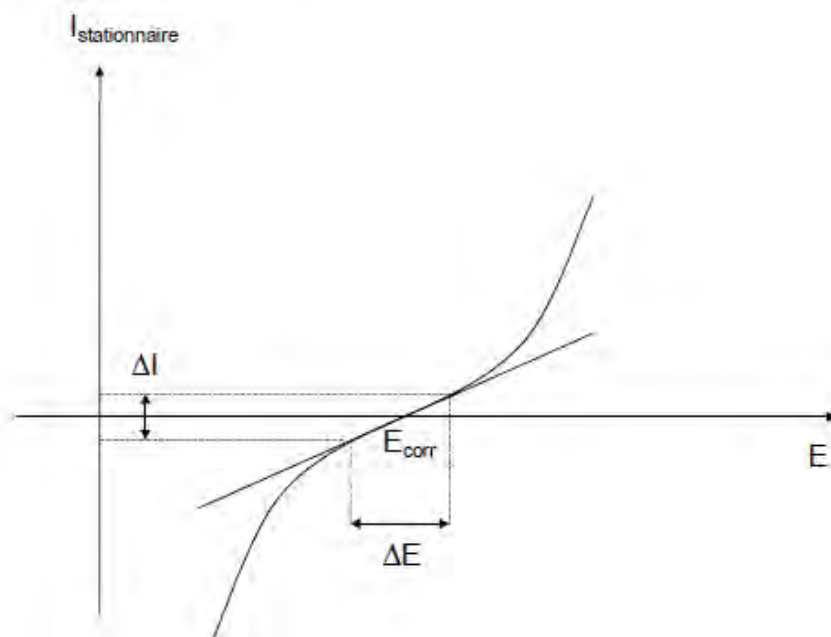


Figure I-10 : Exemple de courbe de polarisation d'une électrode métallique pour estimer la résistance de polarisation

En effet Dans le cas d'une surtension ($\Delta E = E - E_{corr}$) relativement faible l'équation de BUTLER-VOLMER (Eq. I.18) peut s'écrire (Eq. I.19) :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left[\frac{2,3}{\beta_a} (E - E_{corr}) + \frac{2,3}{\beta_c} (E - E_{corr}) \right] \quad (\text{Eq. I.19})$$

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{I_{corr}} \quad (\text{Eq. I.20})$$

En supposant une corrosion uniforme de l'armature, le courant de corrosion peut être estimé, à partir de l'équation de STERN-GEARY [Stern et Geary, 1957] (Eq. I.20).

Avec B un paramètre empirique défini à partir des pentes des droites de TAFEL. JOHN et al ont proposé une valeur de 50 mV [John et al., 1981]. ANDRADE suggère 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].

La méthode de résistance de polarisation perturbe moins l'état de la surface de l'acier, puisqu'il suffit de mesurer la pente de la courbe intensité-potential stationnaire au potentiel de corrosion, en imposant une faible variation du potentiel (quelques millivolts). Cependant, il est bon de rappeler quelques conditions indispensables à l'utilisation de cette méthode :

- Les équations utilisées précédemment ne sont valables que pour une corrosion uniforme. Dans un tel cas, les micro-anodes et les micro-cathodes sont réparties uniformément le long de l'armature et s'équilibrent,
- Le contrôle du taux de corrosion doit être assuré par le transfert des charges électriques et non par la diffusion du dioxygène.

Toute autre utilisation de cette mesure doit être réalisée en relatif et ne peut donner qu'une indication qualitative de l'activité de la corrosion.

1.3.5 Impédance Electrochimique

La méthode des impédances électrochimiques introduit une méthodologie d'analyse à partir d'une excitation sinusoïdale de faible amplitude. L'obtention des caractéristiques du système est alors basée sur l'analyse de la réponse, non plus en fonction du potentiel d'électrode, mais en fonction de la fréquence du signal d'excitation. Cette technique a été consacrée dans un premier temps à des recherches fondamentales en cinétique électrochimique : mécanisme d'électrocristallisation, réaction d'oxydo-réduction, dissolution anodique, passivation [Keddam et al., 1968] [Gabrielli., 1973]. Le large spectre en fréquence mis en jeu permet d'étudier différentes constantes de temps impliquant la possibilité de caractériser non seulement le mécanisme d'une réaction qui se déroule à la surface d'une électrode, mais aussi d'analyser les processus de transport au sein d'un matériau. Depuis une vingtaine d'années, cette technique a été utilisée dans le domaine de la corrosion de structures en béton armé [John et al., 1981], [Wenger, 1986].

Le principe de l'impédance électrochimique [Gabrielli, 1973], [Macdonald, 1987] consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude à la valeur de potentiel constant de polarisation ou naturel et d'enregistrer la réponse en fréquence ($\omega = 2\pi f$) du système électrochimique.

Pour une perturbation $\Delta E \sin(\omega t)$ avec une réponse $\Delta I \sin(\omega t - \varphi)$, l'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ du système est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires ($|Z|, \varphi$), soit en coordonnées cartésiennes ($Re Z, Im Z$). Ce nombre est défini par la relation (**Eq. I.21**) :

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\varphi) = Re Z + j Im Z \quad (Eq. I.21)$$

Avec $|Z|$ son module et φ son déphasage.

L'impédance est, dans la plupart des cas, définie par sa partie réelle Z_{Re} et par sa partie imaginaire Z_{Im} que l'on trace par convention dans le plan complexe de NYQUIST. La partie réelle correspond à la contribution faradique (courant électronique de la réaction électrochimique). La partie imaginaire traduit la contribution de charge du processus ionique. Généralement, la cellule électrochimique peut être représentée par le circuit électrique de la **Figure I-11** [Tremillon, 1993]. R_e correspond à la résistance de l'électrolyte entre les deux électrodes de mesure. La double couche est représentée par une capacité pure C_{dl} . Le processus faradique est décrit par une résistance pure de transfert de charge R_{CT} et par l'impédance de diffusion de WARBURG Z_W qui traduit une résistance de transfert de masse due au processus de diffusion.

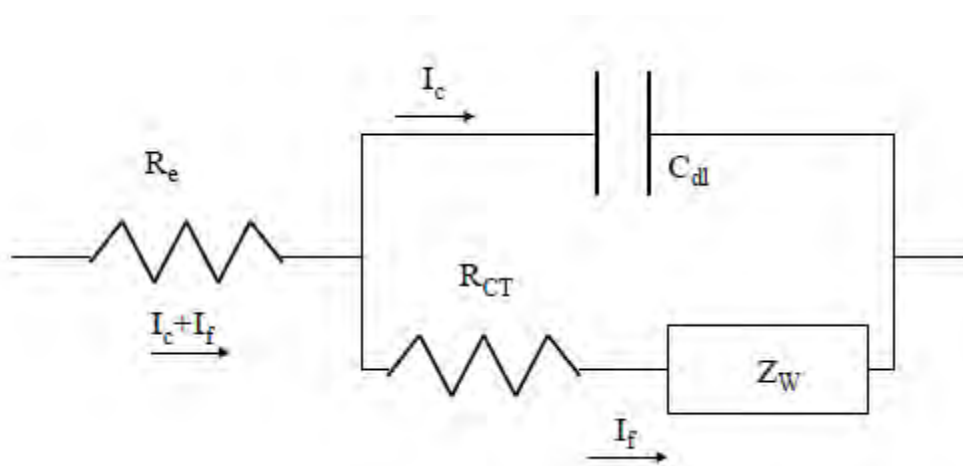


Figure I-11 : Circuit équivalent de Randles [Tremillon, 1993]

L'impédance s'écrit sous la forme (Eq. I.22) :

$$Z = R_e + \frac{R_{CT} + Z_W}{1 + j\omega C_{dl} (R_{CT} + Z_W)} \quad (\text{Eq. I.22})$$

Sa représentation dans le plan de NYQUIST, donnée par la **Figure I-12**, permet d'estimer les différents paramètres caractéristiques de la réponse impédancielle du système :

- La résistance de l'électrolyte R_e donnée par la limite haute fréquence du diagramme,
- La résistance de transfert de charge R_{CT} donnée par le diamètre du cercle haute fréquence,
- La résistance de polarisation R_p donnée par la limite basse fréquence,
- La fréquence angulaire caractéristique ω_{max} permettant de caractériser la capacité de double couche associée au système selon la relation (Eq. I.23) :

$$\omega_{\max} = \frac{1}{R_{CT} C_{dl}} \quad (\text{Eq. I.23})$$

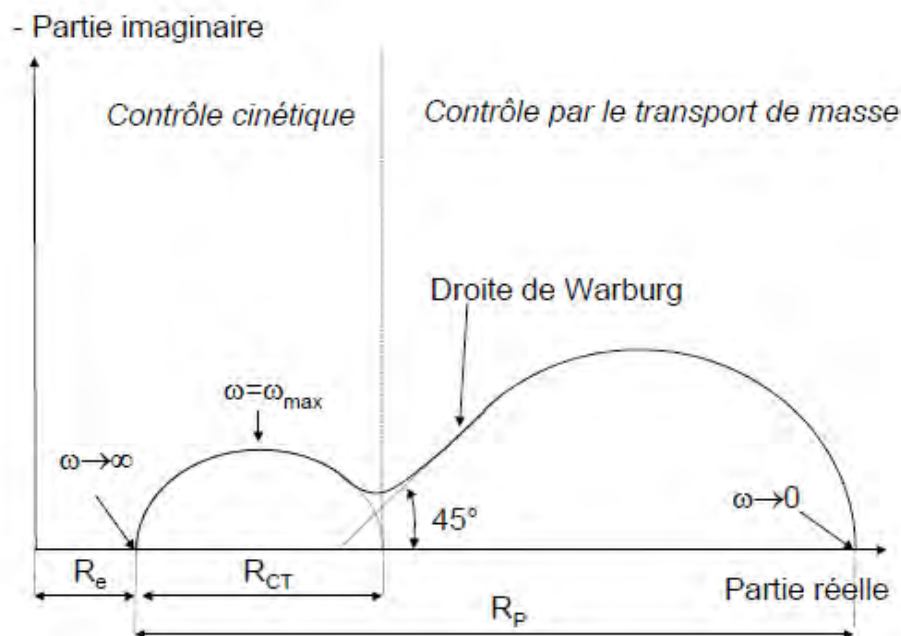


Figure I-12 : Diagramme de NYQUIST

Jusqu'ici, seulement le cas de systèmes idéaux est considéré. Cependant, dans les systèmes couramment étudiés et notamment dans le cas de matrice cimentaire [John et al., 1981], on remarque que ce comportement idéal n'est pas vérifié. En effet, on peut souvent observer que les centres des arcs de cercles caractérisant la réponse impédancielle d'un système ne sont pas situés sur l'axe des réels dans le diagramme de NYQUIST mais peuvent être placés soit au-dessus de l'axe (cas d'un effet inductif), soit en dessous de l'axe (cas d'un effet capacitif). On parle alors de phénomène de dispersion de l'arc caractérisant la réponse impédancielle.

Cette méthode permet d'obtenir la résistance de polarisation ainsi que la résistance de l'électrolyte R_e (chute ohmique) à partir du diagramme de NYQUIST.

I.4 INFLUENCE DE L'INTERFACE ACIER – BETON SUR LA CORROSION

I.4.1 Contexte expérimental

Dans le contexte de l'étude de la corrosion des aciers dans le béton et dans le cadre de sa thèse de doctorat Raoul FRANÇOIS [François, 1987] a lancé au LMDC, en 1984, un vaste programme expérimental à long terme, visant à exposer au milieu salin des poutres de grande taille conservées sous chargement mécanique. Ce programme de recherche est toujours en cours, plusieurs travaux de recherche ont été effectués dans le cadre de cette étude du processus de corrosion des armatures dans les ouvrages en béton armé. Deux types de poutres ont été fabriqués. Un premier type de poutre nommé (A), avec un enrobage maximal de 40 mm et diamètre minimal des armatures transversales de 8 mm. Un deuxième type de poutre nommé (B) avec 10 mm d'enrobage et diamètre minimal des armatures transversales de 6 mm. Le plan de ferrailage de ces deux types de poutres est donné ci-dessous (Figure I-13).

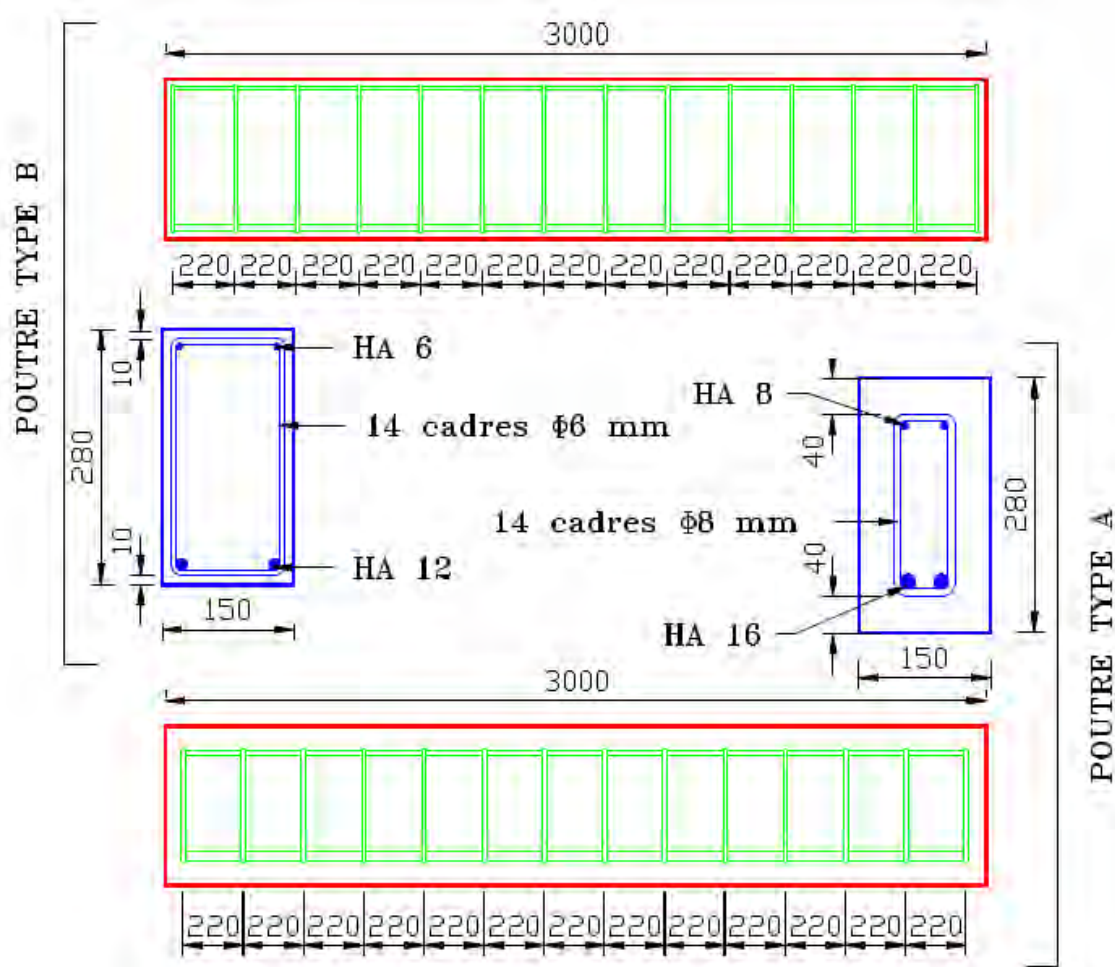


Figure I-13 : Plan de ferrailage des deux types de poutre

Les poutres ont été soumises à un chargement en flexion 3 points à l'aide du dispositif présenté dans la **Figure I-14**. Une poutre de type B était associée à une poutre de type A. La poutre de type B est positionnée au-dessus avec la partie tendue située normalement en partie inférieure. Au contraire, la poutre de type A placée en dessous est «à l'envers». La partie supérieure par laquelle le béton a été coulé correspond à la zone tendue de ce type de poutre.

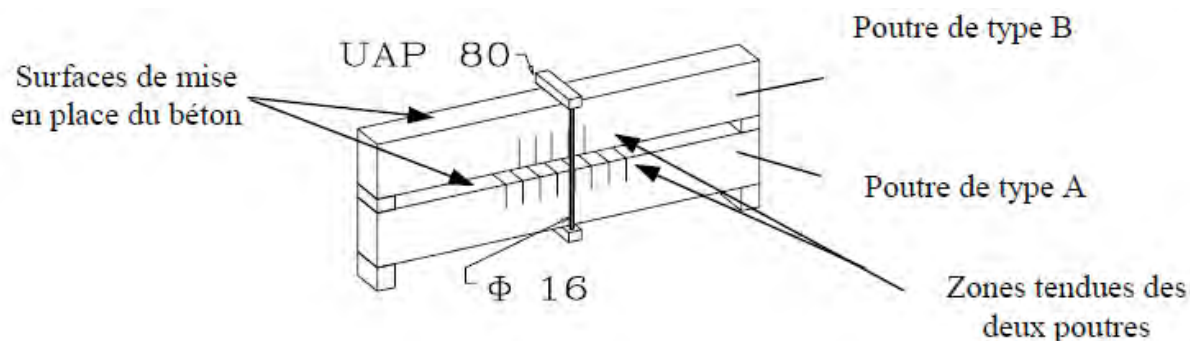


Figure I-14 : Système de mise en charge des poutres

Une première poutre présentant un état avancé de corrosion avait fait l'objet d'une étude approfondie après 14 ans d'exposition au brouillard salin [Castel, 2000]. Une seconde poutre avait été expertisée après 17 ans [Vidal, 2003]. Enfin, une dernière poutre a été étudiée après 23 ans d'exposition [Zhang, 2008]. Pour chacune de ces poutres, l'état de corrosion de toutes les armatures avait été évalué.

1.4.2 Corrosion en milieu salin des aciers dans le béton armé

La pénétration des ions chlorures au sein d'une matrice cimentaire peut engendrer des désordres importants dans la structure, pouvant à terme entraîner la ruine de l'ouvrage. Quand les ions chlorures arrivent en quantité suffisante au niveau de la surface de l'armature enrobée, ils provoquent des modifications physicochimiques à la surface de l'armature engendrant l'initiation et le développement de la corrosion. Les ions chlorures atteignent les armatures en acier à travers la porosité ouverte du béton d'enrobage. Ces ions chlorures vont provoquer une destruction de la couche de passivation et par conséquent l'initiation de la corrosion par dissolution de l'acier. De nombreuses études [Hausmann, 1967 ; Gouda, 1970 ; Bird et al., 1988 ; Alonso et al., 2000], ont mis en évidence l'existence d'un seuil critique de la concentration des ions chlorures à la profondeur des armatures comme paramètre nécessaire à l'initiation de la corrosion. Ce seuil critique peut s'exprimer sous la forme d'un taux critique de chlorures totaux par masse de ciment ou d'un rapport critique

$[Cl^-]/[OH^-]$. Cependant, on observe une grande dispersion des valeurs des taux critiques [Vassie, 1999] qui peuvent être exprimée en pourcentage d'ions chlorures libres ou totaux par masse de ciment ou par l'intermédiaire du rapport des concentrations $[Cl^-]/[OH^-]$. Ces variations proviennent essentiellement de conditions expérimentales pouvant être très différentes : ajout de chlorure de sodium dans la composition du béton [Katwan, 2001], conditions d'exposition (cycles immersion-séchage, température, humidité relative), corrosion générée par courant induit [Alonso et al., 2000], rapports eau/ciment variables [Mohammed et al., 1999]. Les recommandations RILEM [RILEM, 1994] et ACI [ACI, 1985] préconisent un taux critique de chlorures totaux au niveau des aciers respectivement de 0,4 % et 0,2 % de la masse de liant.

1.4.3 Effet des défauts d'interface acier-béton sur la corrosion

Les résultats obtenus lors des expertises menées au LMDC [Castel, 2000 ; Vidal, 2003 ; Zhang, 2008] ont montré que la corrosion se développe de façon préférentielle et avec une vitesse de corrosion beaucoup plus importante en présence de défauts d'interfaces acier-béton. Ces résultats sont en accord avec d'autres études [Yonezawa et al., 1988], [Mohammed et al., 1999].

Il existe plusieurs types de défaut d'interface : d'origine mécanique (en partie tendue), du fait d'hétérogénéité du béton, problème de mise en place lors du coulage du béton (défaut d'exécution), mauvaise ouvrabilité et ferrailage dense, « Top-bar effect »...

Parmi les origines possibles de ces défauts, le « Top-bar effect » semble être le plus préjudiciable. En effet, lors de la mise en place du béton, des phénomènes de ressuage interne liés à la ségrégation du béton entraînent la formation de vides sous les armatures par rapport à la direction de mise en place. Les armatures concernées sont les armatures horizontales situées en partie supérieure de l'élément de structure, donc près de la surface de coulage (« Top-bar effect »). Ce phénomène est quasi inévitable et la décohésion acier-béton est macroscopique (de l'ordre de plusieurs centaines de μm) et généralisée sur toute la longueur de l'armature concernée. La **Figure I-15** présente une illustration de ce phénomène qui a été observé au LMDC.

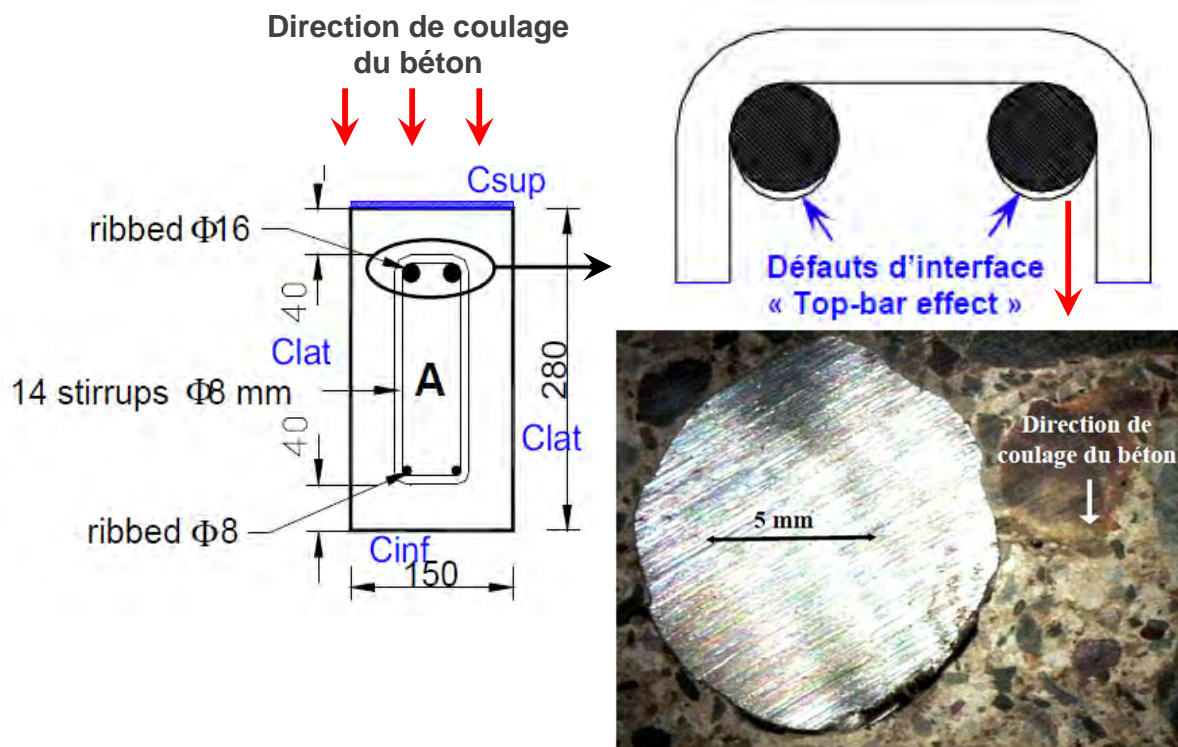


Figure I-15 : Décohésion acier-béton résultant du ressasse interne du béton (« Top-bar effect »)

A titre d'exemple, la **Figure I-16** montre une carte des fissures de flexion et de corrosion d'une poutre de type B après 6 ans en milieu salin. La **Figure I-16** montre que les premières fissures longitudinales dues à la corrosion se sont formées en partie comprimée, donc résultent de la corrosion des armatures longitudinales de montage situées en partie haute du coffrage et non pas des armatures tendues où se situent les fissures de flexion. Ce résultat est généralisable à l'ensemble des poutres de type B. Ces armatures où la corrosion s'est développée en priorité sont horizontales et situées en partie supérieure des poutres B et sont donc concernées par le « Top-bar effect ». Dans ce cas la corrosion avait démarré par un taux de chlorures totaux au niveau des aciers d'environ 0,3 % de la masse de ciment. Ce taux de chlorure était donc conforme aux recommandations RILEM et ACI évoquées au paragraphe précédent.

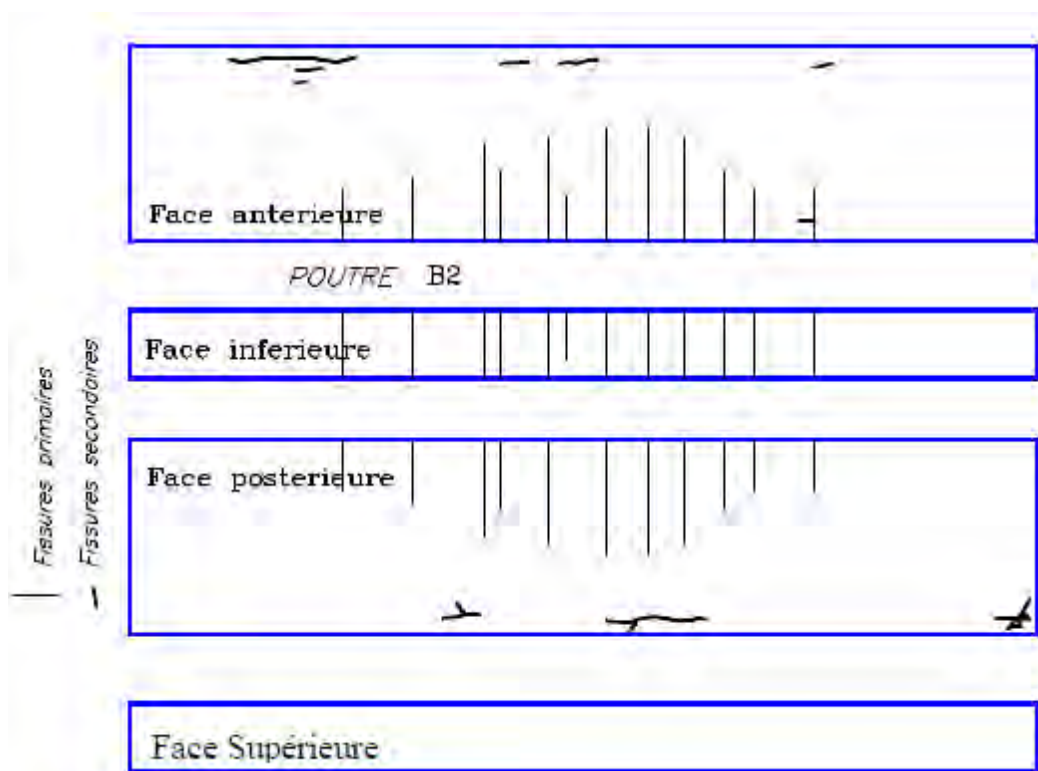


Figure I-16 : Carte des fissures de flexion et de corrosion d'une poutre de type B2 après 6 ans en milieu salin

En revanche d'autres résultats, à beaucoup plus long terme (après 14, 17 et 23 ans d'exposition) ont montré que pour des taux de chlorure pouvant atteindre environ dix fois ceux considérés comme suffisants pour que la corrosion démarre d'après les recommandations ACI [ACI, 1985], des surfaces importantes d'acier ne présentaient aucun signe de corrosion. A titre d'exemple, les armatures longitudinales tendues proche des appuis d'une poutre B après 14 ans d'exposition au brouillard salin ne sont que très peu corrodées [Castel, 2000] (Figure I-17). Le taux de chlorures totaux était alors d'environ 2 % par masse de ciment. Seul le cadre d'effort tranchant en partie inférieure est corrodé, car il était situé en regard d'une fissure transversale de flexion (faiblement développée dans cette zone).



Figure I-17 : Etat de corrosion des armatures tendues et d'un cadre d'effort tranchant d'une poutre B1 après 14 ans en milieu salin

La **Figure I-18** présente un cadre d'effort tranchant situé près d'un appui d'une poutre B (donc sans fissure de flexion) où la corrosion est sévère en partie horizontale supérieure à cause du « Top-bar effect » (jusqu'à 80 % de perte de section d'acier). Par contre, les parties verticales ne présentent pas de corrosion malgré des taux de chlorure extrêmement élevés. Cette poutre après 23 ans d'exposition au brouillard salin présentait un taux de chlorures totaux d'environ 2 % par masse de ciment et constant le long de ce cadre.

L'explication proposée pour expliquer ces observations expérimentales pour le moins inattendues et surtout en parfaite contradiction avec la notion de taux de chlorures critique pour le démarrage de la corrosion dans le béton armé en tant que condition nécessaire et suffisante telle que supposée dans la plupart des modèles prédictifs [**Maage et al., 1996**] [**Matsushima et al., 1996**], est la suivante :

Dans une structure réelle, la longueur des armatures, leur orientation différente par rapport au sens de coulage du béton (« Top-bar effect ») ainsi que leur niveau de sollicitation très variable en fonction de leur localisation induisent des situations physiques, mécaniques et électrochimiques très différentes. Etant donné que ces aciers sont tous interconnectés électriquement, il est clair que la situation est propice à la formation de couples galvaniques. De façon évidente, ces phénomènes ne sont pas accessibles à partir d'une étude menée sur petits échantillons de laboratoire ne comportant qu'un acier. Au vu des résultats obtenus et dans le cas où un seul type de métal (l'acier des armatures de renforcement) est mis en jeu, la qualité de l'interface acier-béton paraît le facteur contrôlant la formation de ces couples

galvaniques par qualité d'interface différentielle. Les surfaces d'acier concernées par les vides à l'interface avec le béton deviennent les surfaces anodiques et les surfaces d'acier où l'adhésion avec le béton est bonne sont les surfaces cathodiques. Au niveau des surfaces anodiques, la corrosion démarre rapidement. Les surfaces cathodiques sont par définition partiellement protégées de la corrosion même pour des niveaux très élevés de chlorures totaux. Cette interprétation d'ordre électrochimique permet ainsi de rendre cohérent l'ensemble des résultats décrits précédemment.

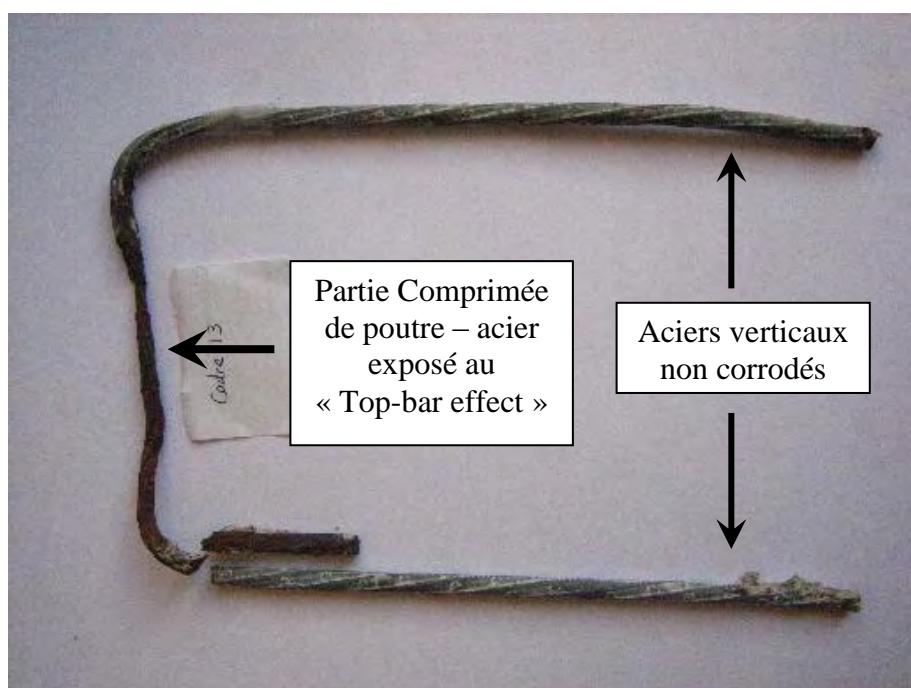


Figure I-18 : Distribution de la corrosion le long d'un cadre d'une poutre B âgée de 23 ans

Ce sont donc en partie ces résultats qui ont motivé ce travail de thèse. La corrosion en milieu chloruré n'est pas envisagée dans ce travail de thèse. L'un des principaux points clés est d'intégrer la présence de vides à l'interface entre l'acier et le béton dans l'étude de la corrosion à l'état passif ou par carbonatation en relation avec le développement de courants de corrosion galvanique entre différentes zones d'armature en fonction des conditions locales d'interface ou de contamination.

Donc comme cité précédemment, l'originalité de l'étude réside sur deux aspects :

- 1- La prise en compte de la présence de défauts d'interface acier-béton. En effet, des travaux récents dans le contexte de la corrosion par les chlorures ont démontré que les défauts d'interface jouent un rôle prédominant pour le démarrage et la propagation de la corrosion [François et Soylev, 2003], [Castel et al., 2003]. Notamment, un faible taux de chlorures suffit pour dépassiver localement l'acier en présence de vides à l'interface acier-béton. On peut donc s'interroger sur l'effet de ces défauts sur la corrosion à l'état passif ou par carbonatation,
- 2- La prise en compte de l'apparition possible de courants de corrosion galvaniques entre différentes zones de ferrailage.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE L'ETAT DE L'INTERFACE ACIER – BETON SUR LA CORROSION A L'ETAT PASSIF

II.1 INTRODUCTION

La durabilité des ouvrages de stockage des déchets radioactifs peut être liée à la corrosion dite à l'état passif. En effet, la solution interstitielle du béton qui constitue l'électrolyte au contact du métal reste fortement alcaline (pH des bétons ordinaires sains ~12-13). Dans ces conditions, les aciers du béton armé forment, par corrosion, une couche d'oxyde stable (cf § I.2.4.3) et protectrice. Cette couche passive limite la vitesse de corrosion de l'acier à des valeurs considérées comme négligeables pour les ouvrages classiques de génie civil. Cependant, cette vitesse de corrosion à l'état passif est non nulle et donc peut devenir préjudiciable pour les structures de stockage dont la durée de vie est pluriséculaire.

Ce travail de thèse porte sur l'impact de la corrosion des aciers dans les bétons. Ce travail constitue ainsi une donnée d'entrée pour des évaluations de l'évolution de structures en bétons armés.

Dans le présent travail, la corrosion en milieu chloruré n'est pas envisagée. L'un des principaux points à quantifier est la corrosion à l'état passif. Dans un stockage tel qu'il est envisagé aujourd'hui, avant la re-saturation du site par le milieu géologique, les aciers seront au contact de solutions très alcalines de type « eaux cimentaires », donc dans des conditions passivantes pour les aciers. Malgré cela, la corrosion n'est pas nulle et les cinétiques de corrosion doivent être évaluées. Ces cinétiques très faibles peuvent n'avoir aucun impact sur des ouvrages de génie civil classique, à l'échelle de quelques dizaines d'années, mais elles peuvent devenir importantes à échelle séculaire ou pluri-séculaire.

Par ailleurs, la carbonatation des bétons armés n'a jamais fait réellement l'objet d'études vis-à-vis des conséquences directes sur les cinétiques de corrosion. Il importe donc, en complément de la quantification du comportement à l'état passif, de quantifier l'impact de la carbonatation sur la corrosion.

Ces deux conditions de corrosion des aciers en milieux cimentaires sont abordées dans le présent travail.

L'originalité de l'étude réside sur deux aspects :

- La prise en compte de la présence de défauts d'interface acier-béton,
- La prise en compte de l'apparition possible de courants de corrosion galvaniques entre différentes zones de ferrailage par qualité d'interface « différentielle ».

Ce travail expérimental a été réalisé au LMDC en coopération avec le CEA Saclay. Cette étude est réalisée dans différentes conditions de vieillissement en milieu aéré ou désaéré et pour différentes humidités relatives allant jusqu'à l'état de saturation. Le milieu aéré à humidité relative contrôlée correspond principalement à la période de remplissage des alvéoles. Le milieu désaéré correspond à la phase d'exploitation. En effet, après fermeture des alvéoles, l'oxygène va être, relativement, rapidement consommé. La majeure partie de la vie de l'ouvrage en béton armé sera donc en milieu désaéré. Une première partie des essais en désaéré sont réalisés en humidité relative contrôlée. Une seconde partie des échantillons est conservée en eau de site pour prendre en compte la phase de re-saturation de l'ouvrage par le milieu géologique.

II.2 PROGRAMME EXPERIMENTAL

II.2.1 Dimensionnement et fabrication des éprouvettes d'essai

II.2.1.1 Béton utilisé

Des études préliminaires ont été commandées par l'Andra [Commene, 2001] [Mary-Dippe, 2001] afin de sélectionner les matériaux susceptibles de constituer les structures de stockage tout en respectant les conditions imposées de durabilité et de confinement. Ces matériaux ont servi à l'élaboration de formulations de référence.

Le béton présenté ici a été formulé de manière à assurer différentes fonctions dans le cadre du stockage de déchets radioactifs dans les conditions imposées par l'argilite du Callovo-Oxfordien. En particulier, le cahier des charges impose à court terme des propriétés en relation avec la mise en place, la facilité de réalisation et la sûreté d'exploitation. A plus long terme, le matériau doit garantir une stabilité mécanique et doit présenter des propriétés physiques et chimiques assurant au mieux le confinement des radionucléides.

Pour cela, le béton utilisé dans cette étude a été formulé de manière à satisfaire les exigences à court, moyen et long terme et de manière à ce que son vieillissement soit contrôlé d'un point de vue chimique et physique, sous l'effet des conditions imposées par les déchets qu'il contient et par le milieu géologique de stockage. C'est dans cette optique qu'ont été sélectionnés les matériaux présentés ci-après.

Tout au long de notre travail, nous avons utilisé le même béton. La formulation de ce béton a été choisie et validée par l'Andra pour l'utilisation dans les galeries du stockage des déchets radioactifs. Cette formulation est présentée dans le **Tableau II-1**.

Tableau II-1 : Composition du béton utilisé

Produit	Q (kg/m ³)
CEM I 52,5R PM-ES Val d'Azergues, Lafarge	400
Sable calcaire 0/4 mm, Boulonnais	858
Gravillons calcaire 5/12,5 mm, Boulonnais	945
Eau totale	180
Rapport Eau/Ciment (E/C)	0,45

Le ciment utilisé pour ce travail de thèse est un ciment Portland CEM I 52.5R PM-ES du Val d'Azergues commercialisé par Lafarge. Ce ciment a été choisi, car il répond au respect des différentes propriétés recherchées (propriétés physiques et chimiques) et aux exigences spécifiées en matière de stabilité physico-chimique des matériaux dans les conditions imposées par le massif du Callovo-Oxfordien, notamment une résistance chimique aux sulfates [Camps, 2008]. La composition élémentaire massique de ce ciment et la composition de son clinker sont données dans les **tableaux II-2** et **II-3** respectivement.

Tableau II-2 : Composition élémentaire massique du CEM I, Val d'Azergues, Lafarge

(%) massique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
CEM I 52.5 PM-ES Val d'Azergues, Lafarge	21,20	3,50	4,60	64,60	0,60	0,63	0,17	2,65

Tableau II-3 : Composition potentielle du clinker du ciment CEM I, Val d'Azergues, Lafarge

(%) massique	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
CEM I 52.5 PM-ES Val d'Azergues, Lafarge	57,0	16,6	1,5	14,0

Des granulats calcaires ont été choisis pour la fabrication des bétons **Andra**. Ces granulats, ne contenant pas de silice, ne sont pas réactifs vis-à-vis du phénomène d'alcali-réaction. D'autres critères de sélection comme la teneur en fine, les coupures granulométriques, les teneurs en soufre et en alcalins ont été pris en compte en plus de cette résistance à la RAG. Ces contraintes ont conduit à choisir les granulats calcaires des carrières du Boulonnais à FERQUES. Leurs références commerciales sont les suivantes :

- Sable calcaire lavé 0/4 mm SL0704,
- Gravillons calcaire lavés 5/12,5 mm GL0512.

II.2.1.2 Acier des armatures utilisées

Les armatures utilisées dans le cadre de notre travail sont des barres d'acier à haute adhérence de 12 mm de diamètre et d'une limite élastique de 500 MPa. Ces armatures sont désignées HA12, Fe E500. Les caractéristiques mécaniques de cette nuance d'acier sont présentées au **Tableau II-4** (NF A 35-016 [Norme 5, 1996]).

Tableau II-4 : Caractéristiques mécaniques de l'acier des armatures utilisées

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

II.2.1.3 Eléments de grande hauteur

Pour générer des défauts à l'interface acier-béton, des murs de grande hauteur comportant des barres horizontales ont été fabriqués. Les vides créés sont donc ceux liés au « Top-bar effect ». Ils apparaissent systématiquement sous les armatures situées en hauteur et, inversement, les armatures situées en bas du mur présentent une interface parfaite. La géométrie des éléments de grande hauteur coulés pour ce travail de recherche est donnée dans la **Figure II-1**. Chaque mur contient dix armatures.

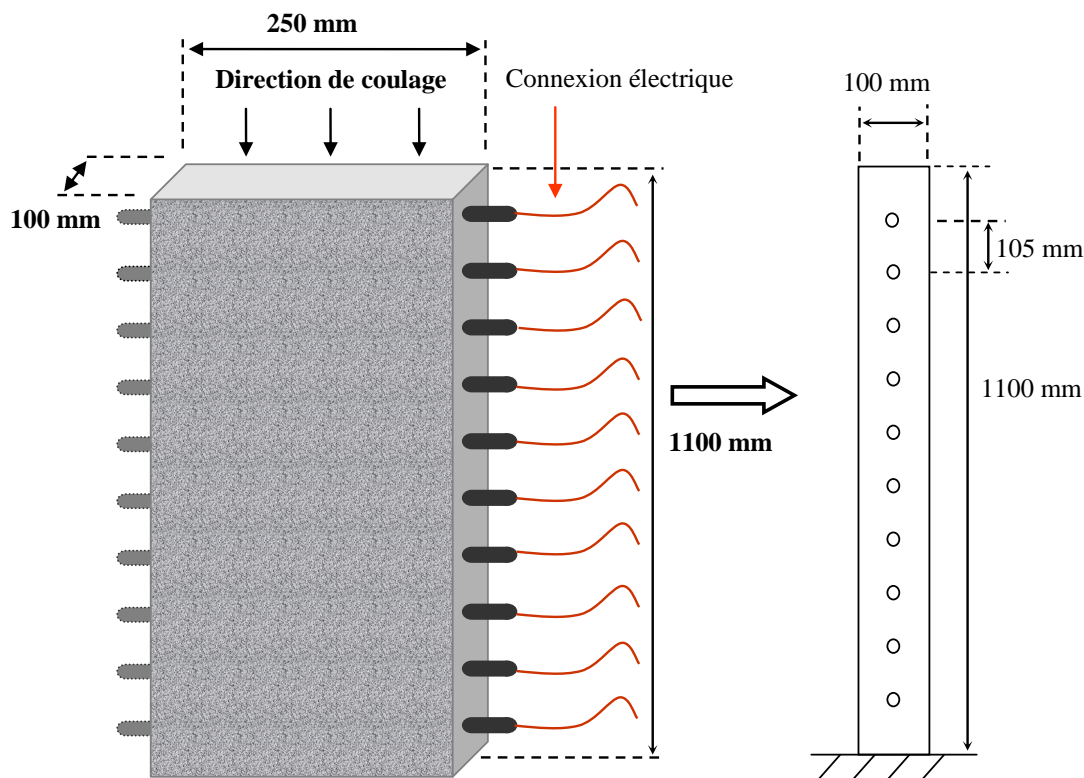


Figure II-1 : Eléments de grande hauteur et direction de mise en place du béton

Le dimensionnement des corps d'épreuve a été choisi pour deux objectifs :

- Le premier objectif, comme évoqué, précédemment, est de générer des défauts à l'interface acier-béton en fabriquant des murs de grande hauteur comportant les barres horizontales,
- Le second objectif est d'éviter les effets de bord qui perturbent systématiquement le processus de corrosion dès que l'acier dépasse de l'éprouvette de béton. Pour cela, une barre mi-acier mi-PVC est mise au point (**Figure II-2**). En effets, les deux parties en aciers HA12 de 50 mm de longueur sont totalement enrobées de béton, seules les parties en PVC sont à l'extérieur du béton. Pour empêcher l'accessibilité aux barres d'acier aux extrémités, les tubes latéraux en PVC ont été remplis de résine. Sur l'un des deux morceaux d'acier est soudé un fil électrique afin de suivre régulièrement la corrosion par mesure électrochimique. Le second morceau est destiné à l'évaluation de la perte de masse. Cet essai de perte de masse destructif est réalisé à différentes échéances.

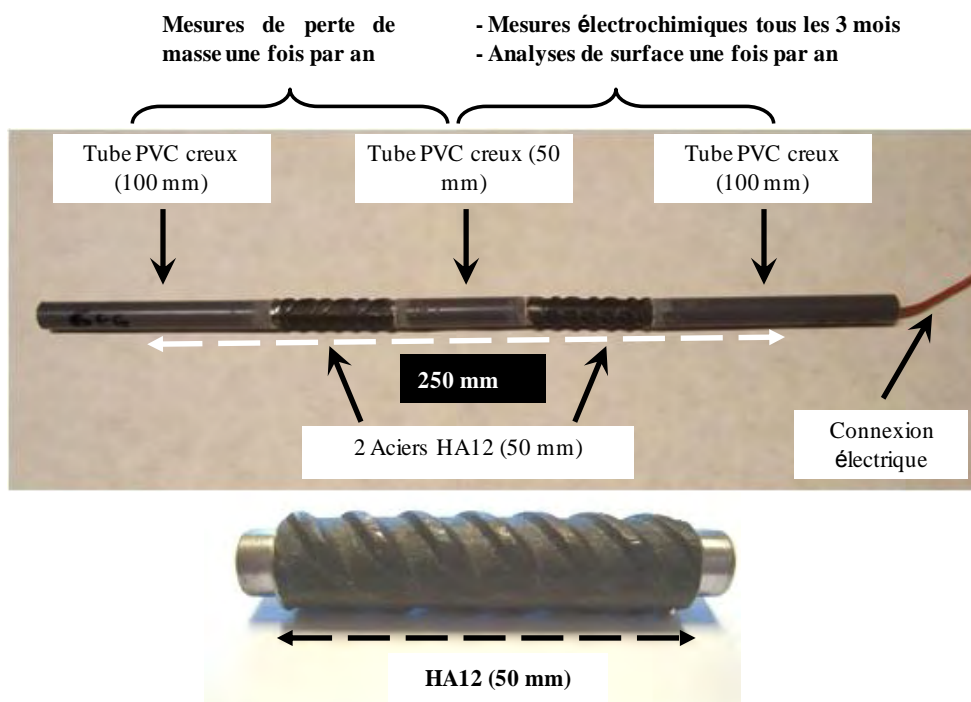


Figure II-2 : Configuration des barres PVC-Acier permettant d'éviter les effets de bord

Après la période de cure de 28 jours où les murs ont été conservés dans l'eau à 20 °C, ces éléments de grande hauteur ont été débités, par sciage, en éprouvettes de petite taille (80*100*125 mm³) ne comportant qu'une barre (**Figure II-3**) et à qualité d'interface variable. Une couche de résine époxy spécifique est placée sur les surfaces latérales des éprouvettes afin d'empêcher les échanges d'air et d'humidité dans la direction longitudinale aux barres PVC-acier. Ces éprouvettes sont ensuite stockées dans l'ambiance de vieillissement désirée.



Figure II-3 : Eprouvettes de petites tailles après sciage des murs

II.2.1.4 Caractérisation de l'interface acier-béton

Pour caractériser et analyser l'évolution de la qualité d'interface acier-béton sur la hauteur et la largeur de l'élément, nous avons coulé un mur de 1100 mm de hauteur. Dans ce mur, seulement des barres en PVC ont été placées dans le coffrage afin de réaliser des découpes uniformément réparties.

La caractérisation de la qualité d'interface acier-béton en fonction de la hauteur et la largeur le long du mur est réalisée à l'aide d'un vidéo-microscope par observation des surfaces de coupe. Le vidéo-microscope a une résolution de très bonne qualité jusqu'au micromètre. L'interface est caractérisée par l'épaisseur des vides entre le PVC et le béton comme décrit dans la **Figure II-4**.

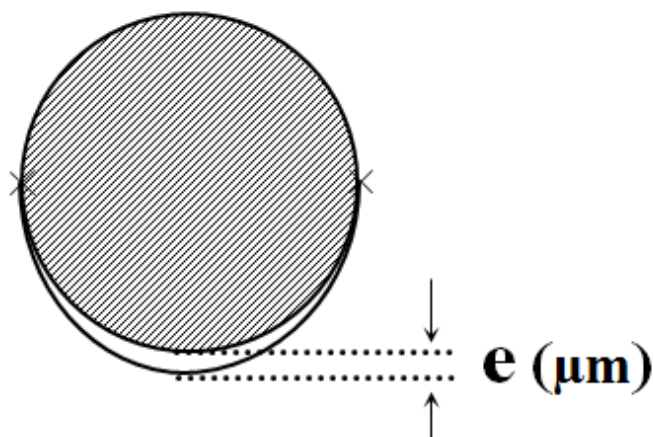


Figure II-4 : Paramètre de caractérisation du Niveau des défauts d'interface acier-béton

Au total, soixante caractérisations d'interface ont été réalisées. La **Figure II-5** montre l'évolution de la taille des défauts d'interface en fonction de la hauteur dans le mur.

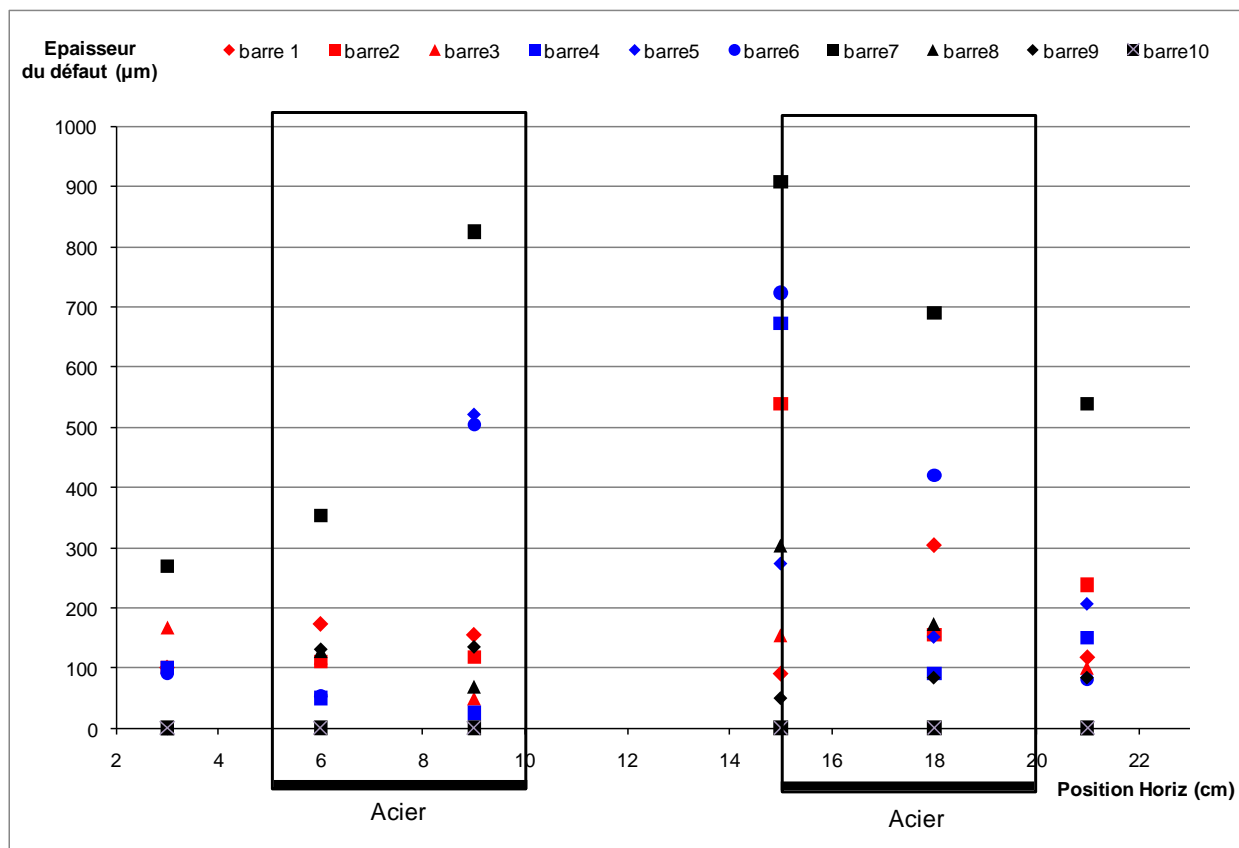


Figure II-5 : Evolution de l'épaisseur du défaut d'interface en fonction de la hauteur des barres dans le mur

L'évaluation de la qualité d'interface à différents points (sur la hauteur et la largeur) montre que la répartition des tailles de vide est aléatoire et pas aussi progressive qu'escomptée. Nous avons remarqué que deux types d'éprouvettes apparaissent : avec ou sans défaut. Dans la suite, nous avons considéré deux niveaux de défauts (**Figure II-6**), « défaut max » (barres numérotées de 1 à 8, présence d'un défaut d'interface important) et « défaut min » (barres numérotées 9 et 10, absence de défaut ou présence d'un défaut mineur). Pour les éprouvettes « défaut max » le défaut est de taille supérieure à 100 µm et peut atteindre 900 µm.

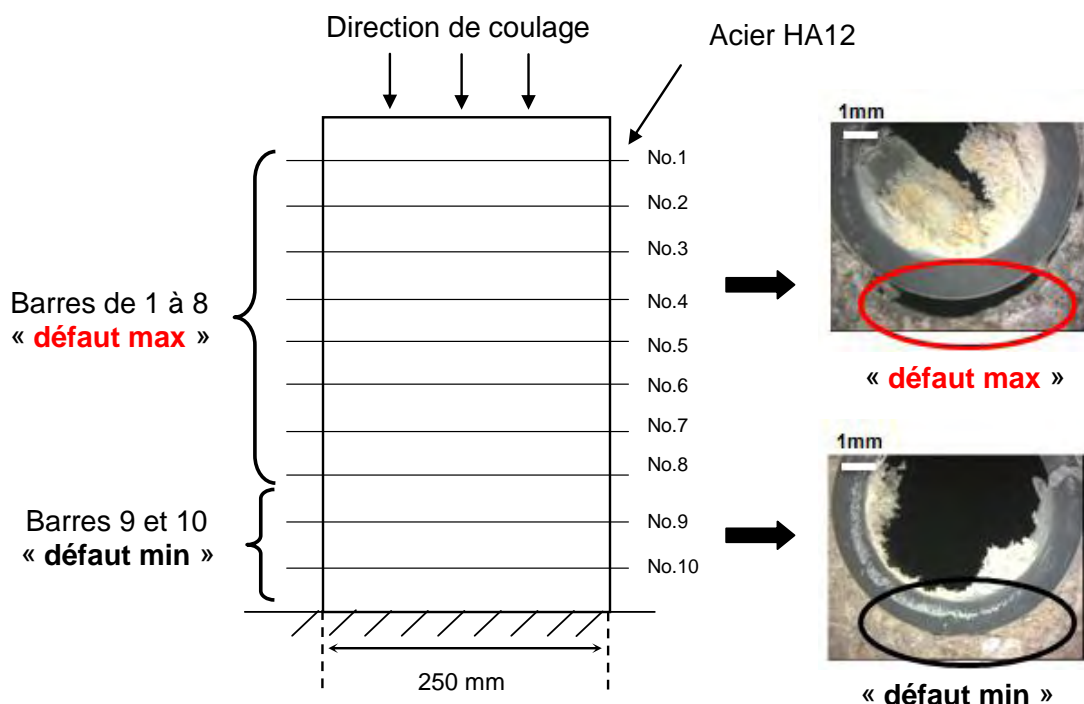


Figure II-6 : Niveaux des défauts d'interface acier-béton à considérer à différents niveaux

Pour chaque mur coulé, nous avons obtenu, après sciage en éprouvettes de petite taille ($80*100*125 \text{ mm}^3$) ne comportant qu'une barre d'acier, seize éprouvettes avec « défaut max » et quatre éprouvettes avec « défaut min ».

II.2.1.5 Epreuves de petites tailles

Afin d'équilibrer le nombre d'éprouvettes avec « défaut min » avec le nombre d'éprouvettes avec « défaut max » pour une même gâchée, nous avons coulé, en même temps que les éléments de grande hauteur, des éprouvettes de petite taille ($100*100*250 \text{ mm}^3$) ne comportant qu'une seule barre composée PVC-acier (Figure II-7). Ces éprouvettes de petite taille ne présentent pas de défauts d'interface. Elles seront appelées par la suite éprouvettes « défaut min ».

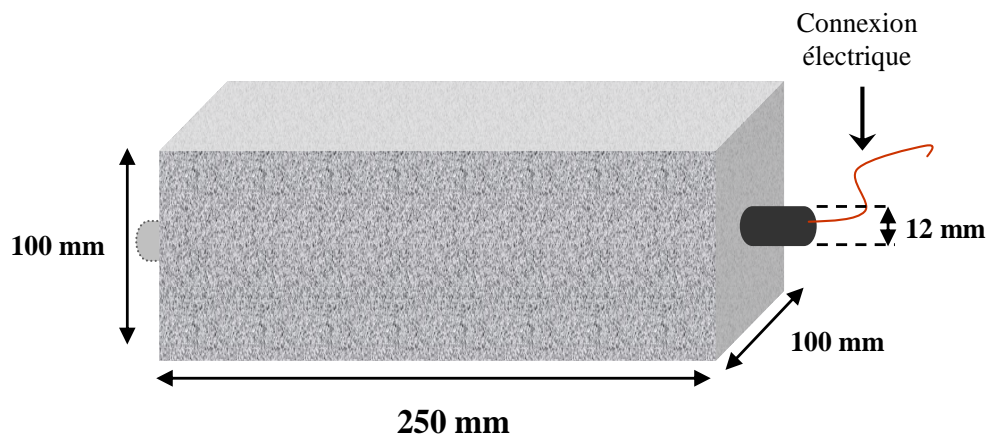


Figure II-7 : Epreuve de petite taille pour assurer une interface sans défaut (« défaut min »)

L'évaluation de la qualité d'interface à différents points sur la largeur des éprouvettes de petite taille montre une interface de bonne qualité (« défaut min ») (Figure II-8).

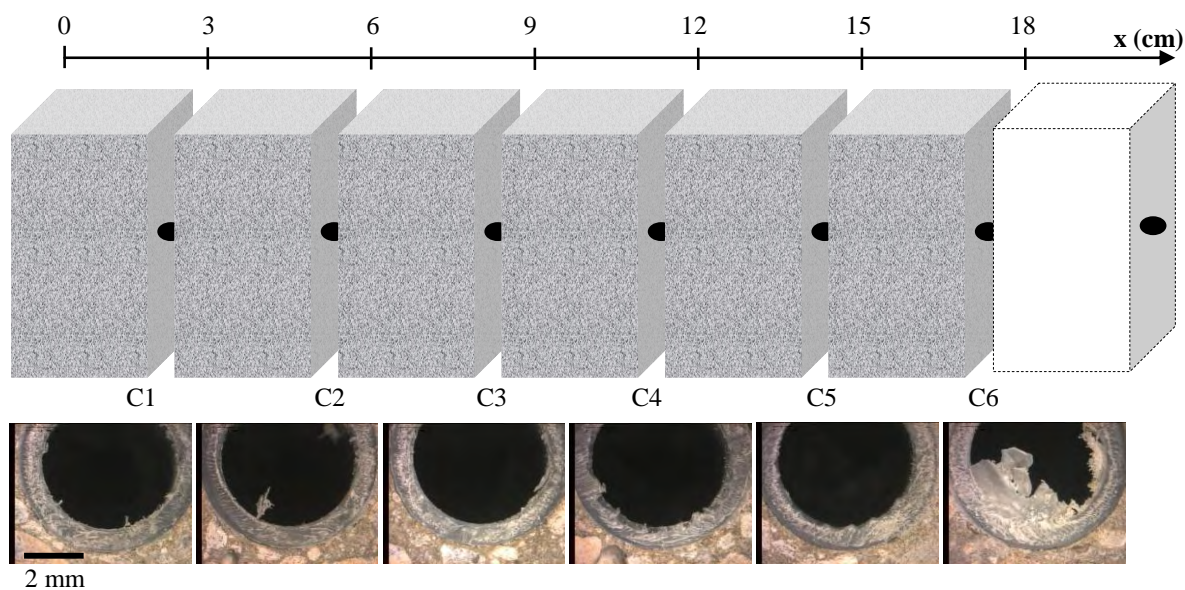


Figure II-8 : Qualité d'interface acier-béton d'une éprouvette de petite taille

II.2.1.6 Caractérisation du béton utilisé : Porosité accessible à l'eau

Le principe consiste à déterminer en fonction de la hauteur dans les murs la porosité ouverte sur des échantillons de béton durci à partir des pesées suivantes : masse d'un échantillon sec, sa masse lorsqu'il est saturé d'eau et son volume apparent par pesée hydrostatique. Ces mesures sont effectuées suivant les recommandations AFPC-AFREM (durabilité des bétons) [Norme 1, 1997]. Les dimensions des corps d'épreuve recommandées sont au minimum trois fois le diamètre du plus gros granulats. La saturation en eau des échantillons se fait sous vide dans des dessiccateurs afin de déterminer la masse de l'échantillon saturé, s'ensuit le séchage

à 105 ± 5 °C jusqu'à la stabilisation de la masse (deux pesées successives espacées de 24 heures ne diffèrent pas de plus de 0,05 %) afin d'obtenir la masse sèche de l'échantillon. La porosité accessible à l'eau notée ω , exprimée en pourcentage (%) est calculée suivant la formule suivante (Eq. II.1) :

$$\omega = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{V} = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sat} - m_{eau}} \times \rho_{eau,\theta} \times 100 \quad (Eq. II.1)$$

- V est le volume apparent en m^3 ,
- m_{sec} est la masse de l'échantillon séché à 105 ± 5 °C en kg,
- m_{sat} est la masse de l'échantillon saturé en eau en kg,
- m_{eau} est la masse dans l'eau (pesée hydrostatique) de l'échantillon saturé en kg,
- $\rho_{eau,\theta}$ est la masse volumique (en kg/m^3) de l'eau à la température d'essai θ .

L'évolution de la porosité accessible à l'eau du béton sur la hauteur du mur a été mesurée à partir d'échantillons de béton prismatiques de taille ($60*40*60$ mm³) prélevés par sciage sur un mur. Les résultats de mesure sont présentés dans la **Figure II-9**. Ils montrent une bonne homogénéité du béton entre le haut et le bas des éléments de grande hauteur coulés. En effet, la variation entre les valeurs mesurées ne dépasse pas 10 % : le béton le moins poreux est de façon logique situé en partie basse ceci est lié à l'effet gravitaire au pied du mur.

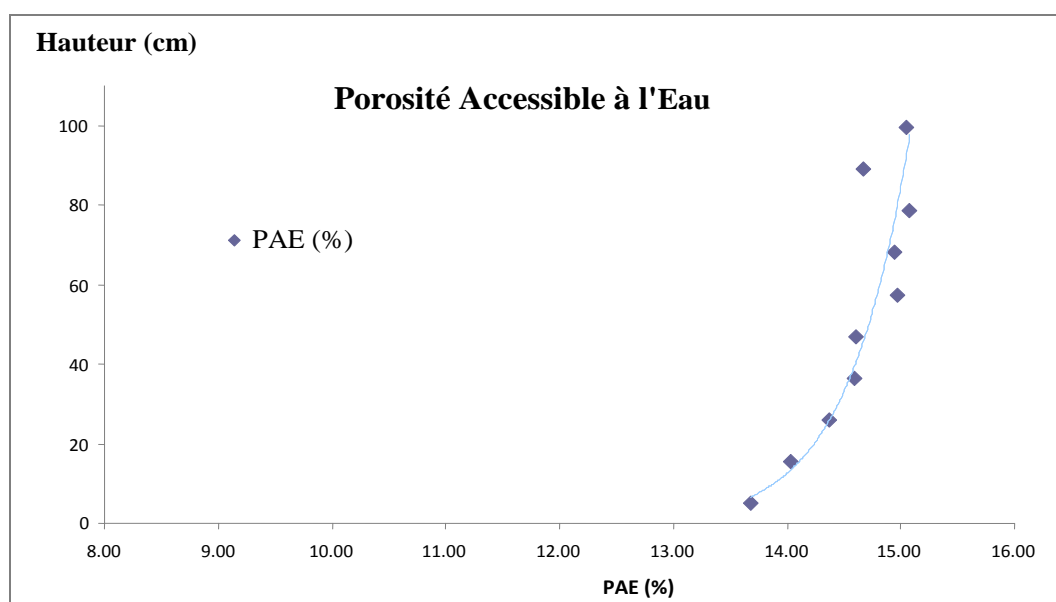


Figure II-9 : Evolution de la Porosité accessible à l'eau avec la hauteur du mur

II.2.1.7 Caractérisation du béton utilisé : Propriétés mécaniques

Afin de déterminer la résistance en compression uni-axiale et le module d'élasticité longitudinal du béton durci, après 28 jours de cure, nous avons coulé des éprouvettes cylindriques (11*22 cm) pour chaque coulage d'élément de forte hauteur. Les éprouvettes cylindriques utilisées ont été rectifiées afin d'avoir des surfaces d'extrémités planes et parallèles. La charge appliquée sur les éprouvettes est assurée par une presse hydraulique de 3000 kN contrôlée en force et conforme à la norme NF P18-411 [Norme 2, 1981].

L'essai de détermination de la résistance à la compression sur béton durci suit la référence normative NF EN 12390-3 [Norme 3, 2003]. En substance, cet essai consiste à appliquer la charge sans choc et l'accroître de façon continue à une vitesse constante jusqu'à la rupture. La vitesse de chargement doit être dans la plage [0,2 - 1] MPa/s. La vitesse de chargement appliquée dans notre cas est égale à 0,5 MPa/s. La résistance en compression est calculée en prenant la moyenne des résistances obtenues sur 3 éprouvettes. La résistance en compression est donnée par l'équation suivante (Eq. II.2) :

$$f_{cm28} = \frac{F}{A_c} \quad (Eq. II.2)$$

- f_{cm28} est la résistance moyenne en compression à 28 jours exprimée en MPa (N/mm²),
- F est la charge maximale exprimée en N,
- A_c est l'aire de la section de l'éprouvette sur laquelle la force est appliquée, en mm².

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

Le module d'élasticité longitudinal est déterminé suivant les recommandations RILEM CPC8 [Norme 4, 1972]. Les essais sont effectués sur des éprouvettes cylindriques (11*22 cm) que l'on fixe à l'intérieur d'une cage extensométrique J2P à l'aide de vis pointeaux comme montre la **Figure II-10**. Un dispositif (calle + couronne) permet de centrer la cage à mi-hauteur par rapport à l'éprouvette de manière à ce que les mesures soient effectuées hors de la zone des cônes de frettage. Cette cage extensométrique est munie de trois capteurs de déplacement longitudinaux LVDT disposés à 120 degrés chacun. Les capteurs sont reliés à une chaîne d'acquisition qui enregistre les évolutions des déformations en fonction de la force.

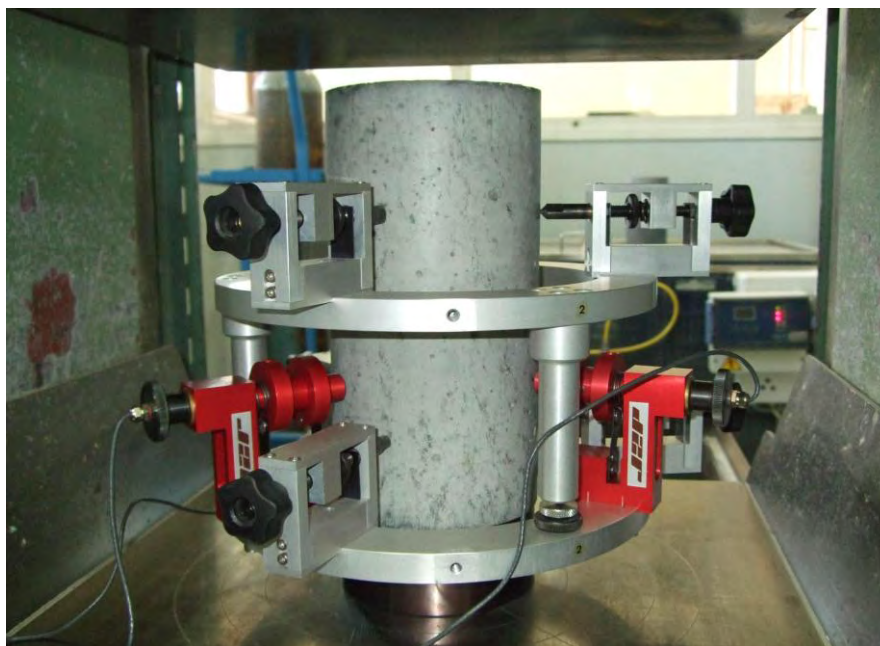


Figure II-10 : Cage extensométrique J2P

Le principe de chargement, tel que préconisé par la norme régissant cet essai, consiste à effectuer dix cycles de charge et décharge d'une amplitude égale à 1/3 de la charge de rupture (**Figure II-11**). La vitesse de chargement appliquée est égale à 0,5 MPa/s.

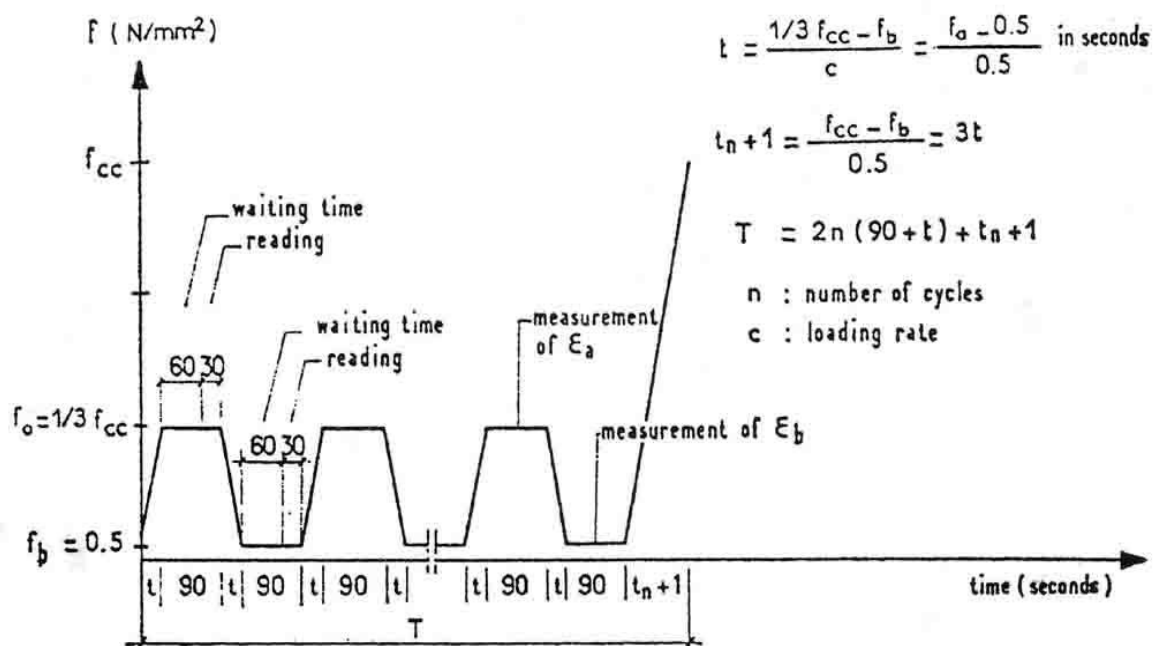


Figure II-11 : Paramètres du chargement pour la détermination du module d'élasticité longitudinal [Norme 4, 1972]

Le module d'élasticité longitudinal est évalué à partir du dernier cycle de charge/décharge suivant la formule suivante (Eq. II.3) :

$$E_{cm28} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\sigma_a - \sigma_b}{\varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (\text{Eq. II.3})$$

- σ_a est égale à 1/3 de la résistance en compression moyenne en MPa,
- σ_b est la contrainte de base, égale à 0,5 MPa,
- ε_a est la déformation longitudinale mesurée correspondant à la contrainte σ_a du cycle considéré,
- ε_b est la déformation longitudinale mesurée correspondant à la contrainte σ_b du cycle considéré.

Le module d'élasticité longitudinal, après 28 jours de cure, pour chaque coulage est de l'ordre de 37 ± 1 GPa.

II.2.2 Conditions de vieillissement

II.2.2.1 Conditions à humidité relative Contrôlée

Les conditions de vieillissement à humidité relative contrôlée (HR(%)) ont été choisies d'un commun accord avec l'Andra et ses partenaires dans ce programme. Le **Tableau II-5** présente les conditions en milieu aéré ou désaéré à HR(%) contrôlée. Après débitage, les éprouvettes ont été stockées en milieu aéré (période d'entreposage et d'exploitation du site de stockage) ou désaéré (post-fermeture du site de stockage). L'humidité relative de chaque condition de conservation est fixée en utilisant des solutions salines saturées. Pour les conditions aérées à HR (%) contrôlée (trois conditions), le travail a été réalisé en parallèle au LMDC et au CEA. Les conditions désaérées n'ont été mises en place qu'au CEA (deux conditions). Pour chaque condition de conservation, le nombre des échantillons avec « défaut max » (notés D) est égal au nombre des échantillons avec « défaut min » (notés N).

Tableau II-5 : Conditions expérimentales de vieillissement en HR(%) contrôlée et température ambiante

Condition environnementale	Lieu de conservation	Nombre d'éprouvettes	Conditions expérimentales
Aéré HR(%) 80	CEA	2 défauts max (D) 2 défauts min (N)	dans dessiccateur avec KBr
	LMDC	3 défauts max (D) 3 défauts min (N)	
Aéré HR(%) 90	CEA	2 défauts max (D) 2 défauts min (N)	dans dessiccateur avec KNO ₃
	LMDC	3 défauts max (D) 3 défauts min (N)	
Aéré HR(%) 95	CEA	2 défauts max (D) 2 défauts min (N)	dans dessiccateur avec K ₂ SO ₄
	LMDC	3 défauts max (D) 3 défauts min (N)	
Désaéré HR(%) 80	CEA	2 défauts max (D) 2 défauts min (N)	dans dessiccateur avec KBr dans boîte à gants L3MR
Désaéré HR(%) 95	CEA	2 défauts max (D) 2 défauts min (N)	dans dessiccateur avec K ₂ SO ₄ dans boîte à gants L3MR

Les dessiccateurs utilisés au LMDC pour conserver les échantillons en humidité relative contrôlée sont présentés dans la **Figure II-12**. Pour avoir une humidité relative homogène dans l'enceinte, un système de ventilation a été mis en place.

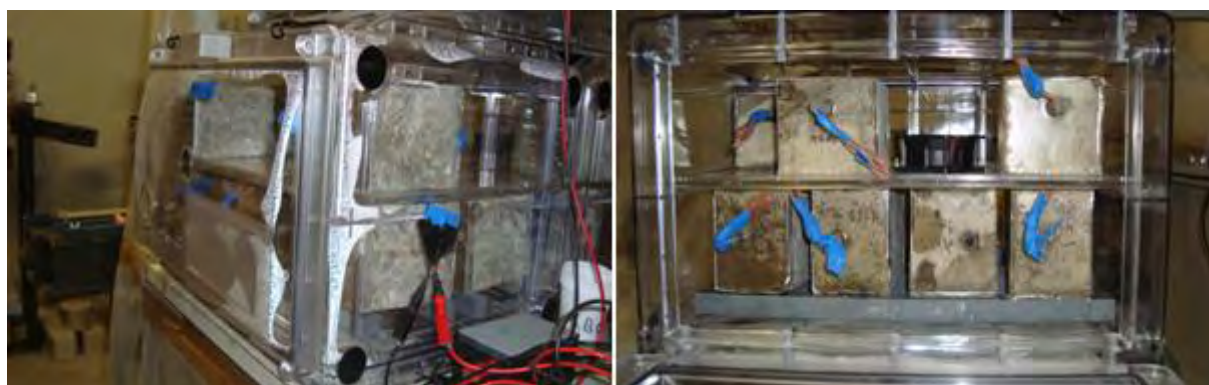


Figure II-12 : Dessiccateurs utilisés au LMDC pour la conservation des échantillons en milieu aéré à HR(%) contrôlée et température ambiante

Les dessiccateurs utilisés pour stocker les échantillons en humidité relative contrôlée et les boîtes à gants utilisées au CEA pour assurer un milieu désaéré de conservation sont présentés dans la **Figure II-13**.

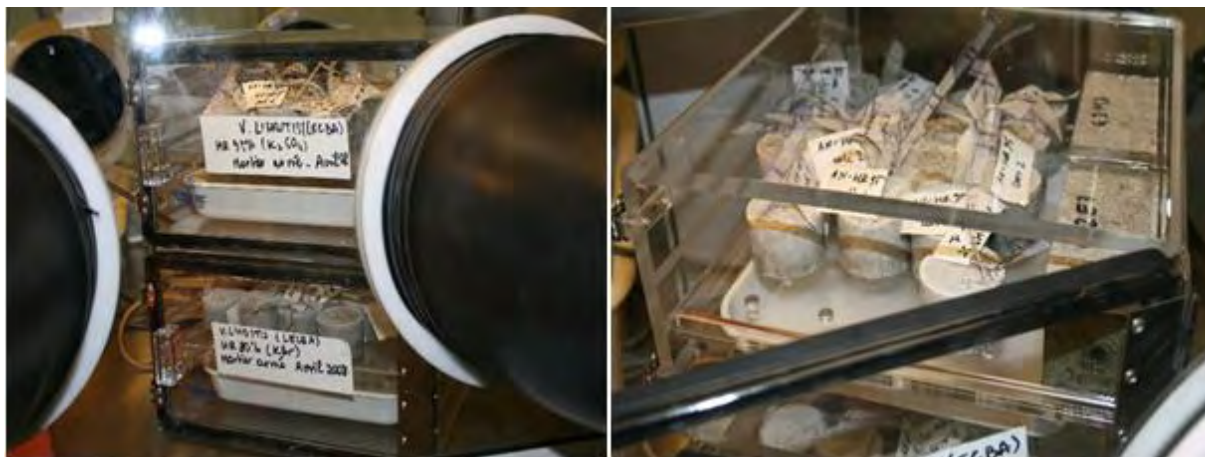


Figure II-13 : Dessiccateurs et boîtes à gants utilisés au CEA pour la conservation des échantillons en milieu aéré ou désaéré à HR(%) contrôlée et température ambiante

II.2.2.2 Conditions « eau de site » désaérée

Pour prendre en compte la phase de re-saturation après fermeture de la galerie du stockage et l'augmentation de la température au sein des alvéoles des déchets, deux conditions « eau de site » en milieu désaéré ont été choisies : 25 °C et 50 °C.

Le **Tableau II-6** présente les conditions en milieu désaéré « eau de site » à 25 °C et à 50 °C COMORES (CORrosion dans un MOrtier placé en conditions Représentatives de l'Eau de Site).

Tableau II-6 : Conditions expérimentales de vieillissement en « eau de site » désaérée

Condition environnementale	Lieu de conservation	Nombre d'éprouvettes	Conditions expérimentales
« Eau de site » + argilite au fond (25 °C)	CEA	2 défauts max (D) 2 défauts min (N)	Bocaux "Le Parfait" dans boîte à gants L3MR
« Eau de site » + argilite au fond (50 °C)	CEA	2 défauts max (D) 2 défauts min (N)	Enceinte COMORES

Les compositions de l'eau de site à 25 et 50 °C sont données en annexe (A-1). Pour ces conditions, le vieillissement des échantillons a été effectué au CEA. La **Figure II-14** montre une vue de l'enceinte de conservation des échantillons en « eau de site » à 50 °C.



Figure II-14 : Enceinte utilisée au CEA pour l'essai « eau de site » à 50 °C

II.2.3 Géométrie des différentes éprouvettes fabriquées au LMDC

II.2.3.1 Eprouvettes stockées au LMDC

Les échantillons conservés en milieu aéré au LMDC, sont des éprouvettes prismatiques de $(80 \times 100 \times 125 \text{ mm}^3)$ ne comportant qu'une barre d'acier et 20 mm d'enrobage du côté du défaut d'interface acier-béton. La **Figure II-15** présente la configuration de ce type d'éprouvette.

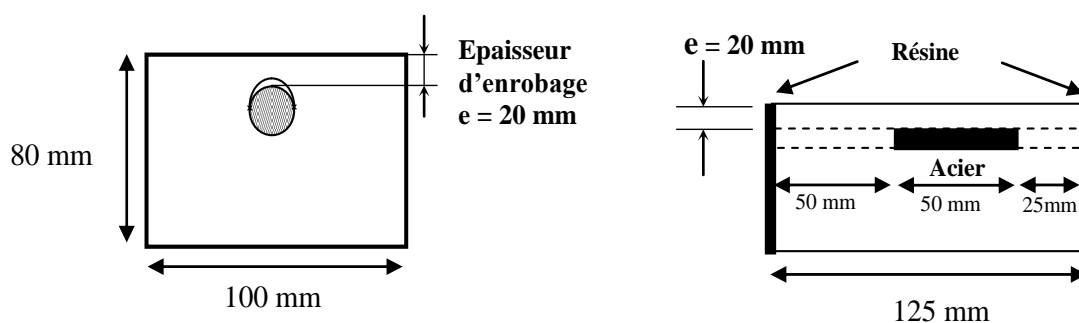


Figure II-15 : Forme des éprouvettes LMDC après débitage des murs

II.2.3.2 Eprouvtes stockées au CEA à HR(%) contrôlée

La géométrie des éprouvtes stockées au CEA dépend de la taille des enceintes utilisées pour chaque milieu de stockage. Pour s'adapter à la taille de ces enceintes, 2 types d'éprouvtes ont été fabriqués au LMDC.

1- Milieu aéré HR(%) contrôlée :

Les éprouvtes stockées au CEA en milieu aéré à humidité relative contrôlée ont la même forme que celles stockées au LMDC (**Figure II-15**). Les échantillons sont des éprouvtes prismatiques de $(80*100*125 \text{ mm}^3)$ ne comportant qu'une barre d'acier et 20 mm d'enrobage du côté du défaut d'interface acier-béton.

2- Milieu désaéré HR(%) contrôlée :

Pour le milieu désaéré les échantillons sont des éprouvtes prismatiques de $(52*52*125 \text{ mm}^3)$ ne comportant qu'une seule barre d'acier et 20 mm d'enrobage sur tous les côtés (**Figure II-16**).

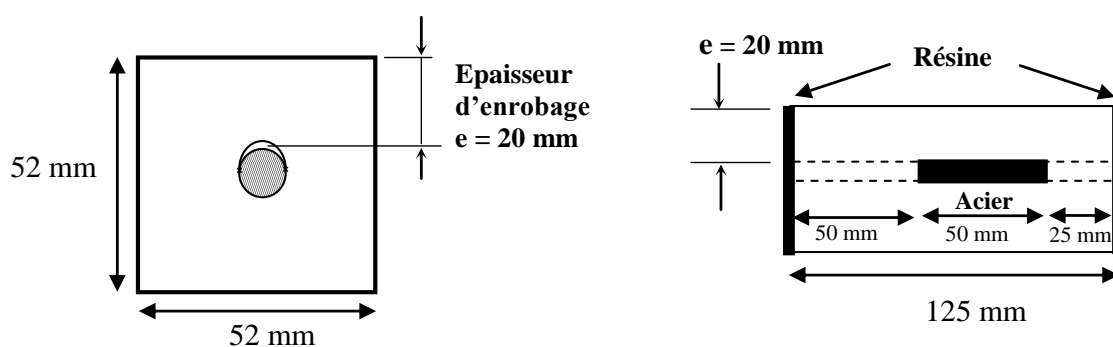


Figure II-16 : Forme des éprouvtes CEA stockées en milieu désaéré

II.2.3.3 Eprouvtes stockées au CEA en eau de site désaéré

La **Figure II-17** montre la forme des échantillons stockés au CEA en eau de site désaérée. Les éprouvtes sont de forme prismatique d'une taille de $(50*50*30 \text{ mm}^3)$ avec une barre d'acier de 10 mm à 19 mm d'enrobage du côté du défaut d'interface acier-béton.

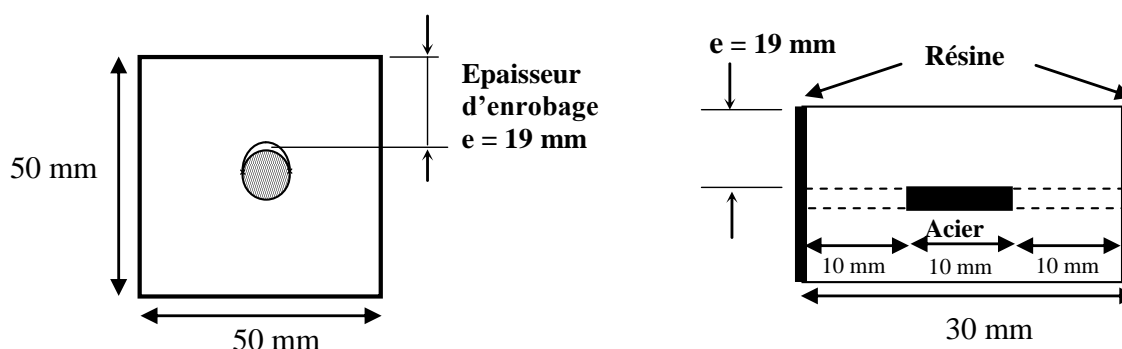


Figure II-17 : Forme des éprouvettes CEA stockées en eau de site désaéré

II.3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

II.3.1 Analyse de surface

II.3.1.1 Introduction

La réaction du fer avec l'eau et l'oxygène peut, suivant les conditions, donner naissance à plusieurs oxydes et hydroxydes qui possèdent différentes propriétés. La réaction de corrosion qui implique la précipitation des produits de corrosion autour des armatures est complexe. Selon les conditions autour des armatures, la réaction de corrosion peut favoriser la formation de certains produits de corrosion et limiter la précipitation des autres.

En général, L'oxydation du fer en milieu aqueux neutre et basique débute par la formation de l'hydroxyde ferreux qui, en fonction des conditions d'oxygénation et de pH du milieu, et de la nature des anions (X^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) présents, se transforme : d'abord en un composé ferreux-ferrique intermédiaire instable (rouille verte I ou II). Puis en un produit final principalement constitué, selon les conditions, de goethite, de lépidocrocite ou de magnétite, ou d'un mélange de ces composés [Chivot, 2004].

La magnétite (Fe_3O_4) : est l'un des principaux produits de corrosion couramment rencontrés. Elle est l'un des constituants de la rouille. La magnétite peut être obtenue par diverses voies :

- Oxydation restreinte du $Fe(OH)_2(s)$,
- Oxydation du fer par la vapeur d'eau,
- Réduction de la lépidocrocite ($\gamma-FeOOH(s)$).

L'hématite ($\alpha-Fe_2O_3$) : est également, comme la magnétite, l'un des produits de corrosion des aciers. En milieu humide, elle se présente sous la forme d'un oxyde hydraté ($Fe_2O_3 \cdot H_2O(s)$ ou $FeOOH(s)$).

La maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$) : est formée le plus souvent lors de l'oxydation de la magnétite en hématite, comme phase métastable intermédiaire. La formation de maghémite comme phase intermédiaire lors de la transformation de la magnétite en lépidocrocite, à la surface des aciers corrodés, a été mise en évidence par NASRAZADANI et RAMAN [Nasrazadani et Raman, 1993], dans le cadre de la corrosion atmosphérique.

La goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) : est un oxy-hydroxyde formée par précipitation de solutions de sels ferriques en milieu acide ou basique.

La lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) : est un oxy-hydroxyde qui se forme dans des conditions bien particulières. Généralement elle est obtenue par une oxydation rapide de la Rouille verte.

La magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont les produits de corrosion typique que l'on retrouve aux interfaces aciers corrodés-bétons [Chitty et al., 2008].

D'après MARCOTTE et HANSSON [Marcotte et Hansson, 2003], les conditions environnementales ont une grande influence sur la formation des produits de corrosion et peuvent également favoriser leur transformation. Par exemple, la magnétite (Fe_3O_4) s'oxyde en hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et en goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) en condition atmosphérique. CORNELL et SCHERTMANN mentionnent que la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) se forme seulement en présence de CO_2 [Cornell et Schertmann, 2003]. Enfin, la présence de chlore est nécessaire pour former de l'akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$) [Duffo et al., 2004].

Les méthodes d'analyse de surfaces (caractérisation chimique des surfaces) sont souvent indispensables pour étudier les processus de corrosion. Parmi les méthodes d'analyse de surface utilisées : le microscope électronique à balayage (MEB) couplé avec l'analyse élémentaire EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) et la spectroscopie micro-Raman.

II.3.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDS est la méthode qui a été utilisée pour observer l'interface acier-béton et caractériser la composition chimique de la couche de produits de corrosion formée à cette zone **après un et deux ans de conservation des échantillons**. L'EDS permet de connaître la composition chimique (teneurs massiques) dans certaines zones précises de l'interface acier-béton (couche de produits de corrosion de faible épaisseur).

Le principe du MEB consiste à envoyer un faisceau d'électrons finement focalisé qui balaie la surface de l'échantillon. Un détecteur mesure le flux d'électrons, secondaires ou rétrodiffusés, émis par l'échantillon irradié. Ce flux dépend directement de l'angle entre le faisceau incident et la surface ou de la composition chimique de la zone analysée.

Le principe de l'EDS consiste à bombarder la surface des échantillons par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV. L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon analysé. L'émission se produit dans une "poire" de dimensions de l'ordre du micromètre.

La caractérisation au MEB-EDS des échantillons a été effectuée au LMDC. L'appareil utilisé est un JEOL – JSM 6380 LV. Les électrons sont accélérés par une tension de 15 kV. L'imagerie est obtenue grâce à des électrons secondaires et rétrodiffusés dans la chambre d'analyse.

Les analyses de surface sont effectuées sur une coupe transversale réalisée sur chaque éprouvette. Les échantillons sont composés d'une armature avec 5 mm d'enrobage de béton prélevés sur les éprouvettes, par carottage, à chaque échéance. Ces échantillons sont ensuite enrobés dans de la résine époxy MECAPREX-MA2. Les surfaces de coupe sont ensuite polies en utilisant des papiers abrasifs au carbure de silicium jusqu'au grade 4000 (320, 600, 800, 1200, 1200/4000) lubrifiés à l'eau jusqu'à obtenir un poli « miroir ». Enfin, elles sont polies avec des suspensions diamantées de 1 à 3 μm . Les échantillons doivent être métallisés pour être conducteurs. La surface de l'échantillon est préalablement rendue conductrice par une couche de carbone d'environ 15 nm d'épaisseur, afin de permettre l'évacuation des charges qui, sinon, perturberaient la qualité de l'image et pourraient entraîner l'échauffement de l'échantillon et sa destruction.

Un échantillon avec défaut d'interface et un échantillon sans défaut d'interface de chaque condition de conservation sont analysés à chaque échéance de caractérisation de surface (une fois par an).

II.3.1.3 Spectroscopie micro-Raman

La microscopie Raman permet de coupler la microscopie optique classique à l'analyse de la matière par effet Raman. En effet, c'est une méthode d'étude de vibrations moléculaires qui permet d'évaluer l'énergie de vibration de molécules et de caractériser localement les phases de la couche des produits de corrosion (CPC). L'identification de phases se fait de manière indirecte. Les spectres obtenus sont ensuite comparés aux spectres de référence établis sur la

base de résultats de la littérature. Une liste de raies caractéristiques pour les oxydes de fer communément identifiés est proposée [Neff, 2004], [Neff, 2006] (voir annexe A-2).

Les analyses au micro-Raman ont été effectuées au Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (LADIR, CNRS de Thiais). Les analyses de surface sont effectuées sur les mêmes échantillons que ceux utilisés au MEB. Concernant les conditions expérimentales de caractérisation au micro-Raman les essais ont été réalisés avec le laser vert ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$: longueur d'onde du laser). L'appareil est calibré grâce au pic principal du spectre Raman du silicium ($520,1 \text{ cm}^{-1}$). La résolution des spectres Raman est d'environ 2 cm^{-1} et la surface analysée est d'environ $10 \text{ }\mu\text{m}^2$.

Un échantillon avec défaut d'interface et un échantillon sans défaut d'interface de chaque condition de conservation sont analysés à chaque échéance de caractérisation de surface (une fois par an).

II.3.2 Perte de masse

La corrosion d'un métal se traduit par une perte de masse. Pour déterminer la vitesse de dissolution de l'acier, il est nécessaire d'évaluer la perte de masse en fonction du temps.

La vitesse de corrosion V_{corr} (cm/an) est donnée par la relation (Eq. II.4) :

$$V_{corr} \text{ (cm/an)} = \frac{\Delta m_{1an}}{A \rho} \quad (\text{Eq. II.4})$$

- V_{corr} : Vitesse de corrosion en (cm/an),
- Δm_{1an} : Perte de masse en (g/an),
- A : Surface du métal corrodé en (cm^2),
- ρ : Densité du fer (g/cm^3).

La loi de FARADAY qui permet de relier le courant de corrosion à cette perte de masse s'écrit :

$$\Delta m = \frac{M I_{corr} t}{nF} \quad (\text{Eq. II.5})$$

- Δm est la perte de masse en (g)
- M est la masse atomique du métal (g/mol),
- I_{corr} est l'intensité du courant de corrosion (A),
- t est le temps de corrosion en (s),
- n est le nombre d'électrons de valence,
- F est la constante de Faraday égale à 96500 C/mole.

On évalue la perte de masse pour chaque essai réalisé. Pour cela, les barres d'acier utilisées sont pesées avant coulage (masse initiale). A l'échéance de l'essai, après fendage de l'éprouvette, les produits de corrosion sont éliminés (desquamation) selon le mode opératoire issu de la norme française (NF ISO 8407) [Norme 6, 2002]. Le détail de la méthode chimique employée pour éliminer les produits de corrosion est présenté en annexe (A-3). Cette méthode consiste à utiliser une solution de CLARKE. Cette solution contient pour 1000 ml d'acide chlorhydrique (solution à 37 % d'une densité de 1,19 g/cm³), 20 g d'oxyde antimoine (Sb₂O₃) et 50 g de chlorure stanneux (SnCl₂). Les produits de corrosion présents sur ces barres sont dissous dans cette solution et les barres d'acier ainsi nettoyées sont pesées.

On détermine, grâce à la loi de FARADAY, la vitesse de corrosion correspondante à l'essai de perte de masse qui est comparée à celle relevée lors de l'essai de résistance de polarisation.

II.3.3 Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été effectuées tous les trois mois sur les échantillons stockés en milieu aéré à HR(%) contrôlée au LMDC. Ces essais sont effectués en utilisant un Potentiostat/Galvanostat GAMRY® (G300).

La **Figure II-18** présente le schéma du dispositif utilisé pour l'étude du comportement électrochimique et du comportement à la corrosion des armatures dans le béton sain.

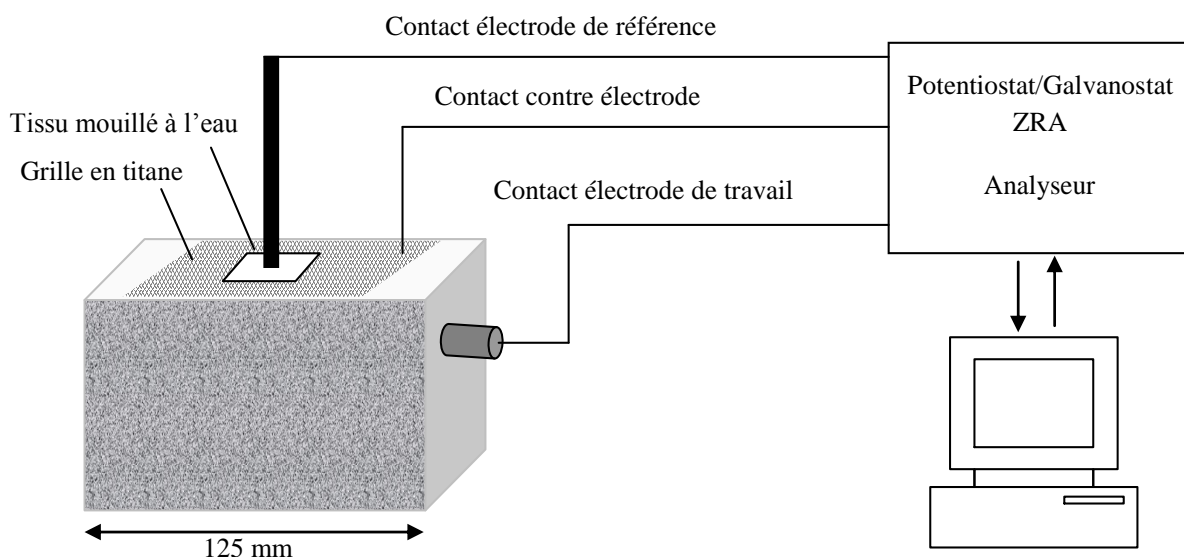


Figure II-18 : Schéma du montage utilisé pour les mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage classique à trois électrodes. La contre électrode (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors du tracé des courbes I-E) est constitué d'une grille en titane posée sur l'éprouvette, uniquement dans la zone qui correspond à la position de l'armature et à 20 mm de l'armature (du côté du défaut d'interface acier-béton).

L'électrode de référence (qui permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée) est une électrode au calomel saturé (ECS). La différence de potentiel de cette électrode à 25 °C par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est de +244 mV/ENH. Par la suite, tous les potentiels seront exprimés par rapport à l'électrode au calomel saturé et l'unité sera alors notée : mV/ECS. L'électrode de travail est l'armature en acier Fe E500 de l'éprouvette. La surface maximum de l'acier considérée, susceptible d'être accessible, est de 19 cm².

Pour établir le contact électrochimique entre l'électrolyte (solution interstitielle du béton) et la contre électrode (grille en titane) un tissu mouillé à l'eau du robinet est utilisé. L'électrode de référence est posée sur l'éprouvette (verticalement sur l'armature) et le contact est établi *via* le tissu imbibé à l'eau aussi. Nous avons considéré que l'utilisation du tissu mouillé pour établir le contact entre l'électrode de référence et le béton n'influence pas l'état de saturation des échantillons. Ceci permet d'éviter toute modification des conditions de conservation (HR(%) contrôlée). Donc les mesures électrochimiques ont été réalisées toujours dans les mêmes conditions hydriques (sur les éprouvettes dans leurs états hydriques de conservation), car c'est un facteur influant sur les mesures électrochimiques. En effet, la géométrie de l'éprouvette de

béton et de la contre électrode ainsi que la position de l'électrode de référence par rapport à l'électrode de travail sont des facteurs influant sur les résultats de mesure. Ces résultats ne sont comparables entre eux que si le même dispositif expérimental est utilisé [Andrade et al., 1995]. Donc, si les électrodes ne sont pas placées toujours avec la même géométrie, la chute ohmique sera variable et les mesures inexploitable.

Pour un acier enrobé dans le béton, deux aspects principaux doivent être considérés [Andrade et Alonso, 1996] : la stabilité et la linéarité.

Des valeurs suffisamment précises du R_p sont obtenues avec des vitesses de balayage de 2,5-10 mV/min. Concernant la linéarité, dans le cas d'une armature dans le béton, ceci a été démontré pour des variations de potentiel d'environ 20-30 mV autour du potentiel de corrosion [Andrade et Alonso, 1996].

La Figure II-19 présente le montage utilisé pour le suivi électrochimique, à l'état passif.

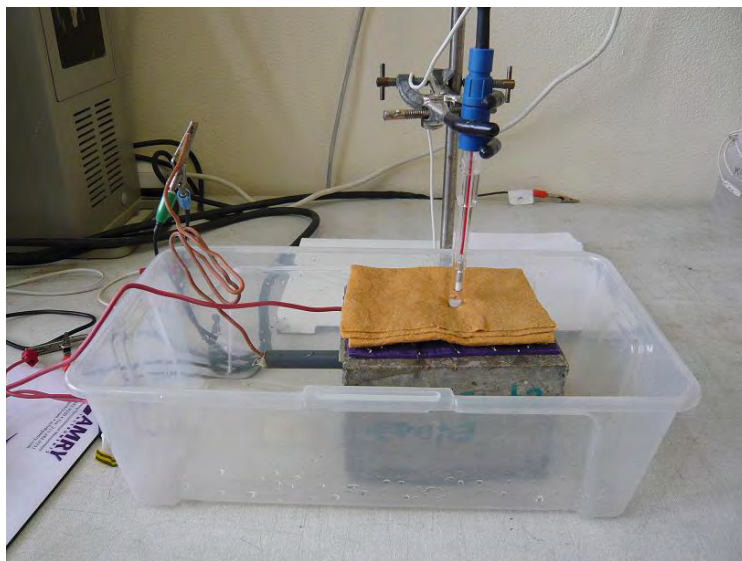


Figure II-19 : Dispositif utilisé pour les mesures électrochimiques à l'état passif

Pour déterminer la résistance de polarisation, une variation du potentiel en fonction du temps est imposée (mesure potentiodynamique). Le potentiel imposé a été varié de -10 à +10 mV par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de balayage en potentiel de 0,1 mV/s.

Une étude de stabilité du potentiel en fonction du temps a été effectuée. Statistiquement, le potentiel de corrosion se stabilise après 600 secondes maximum. La durée d'attente pour la stabilité du potentiel de corrosion avant de commencer la mesure potentiodynamique a été fixée à 600 s.

Pour l'évaluation de la résistance électrolytique de l'enrobage entre l'acier et l'électrode de référence, nous avons utilisé la méthode de l'impédance. Pour ce faire nous avons enregistré la réponse en fréquence ($\omega=2\pi f$) suite à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude à la valeur de potentiel de corrosion du système acier-béton. La **Figure II-20** présente un exemple du diagramme d'impédance dans le plan de NYQUIST utilisé pour évaluer la chute ohmique à travers le béton d'enrobage. Le modèle simplifié pour calculer la résistance du béton est présenté dans la **Figure II-21**.

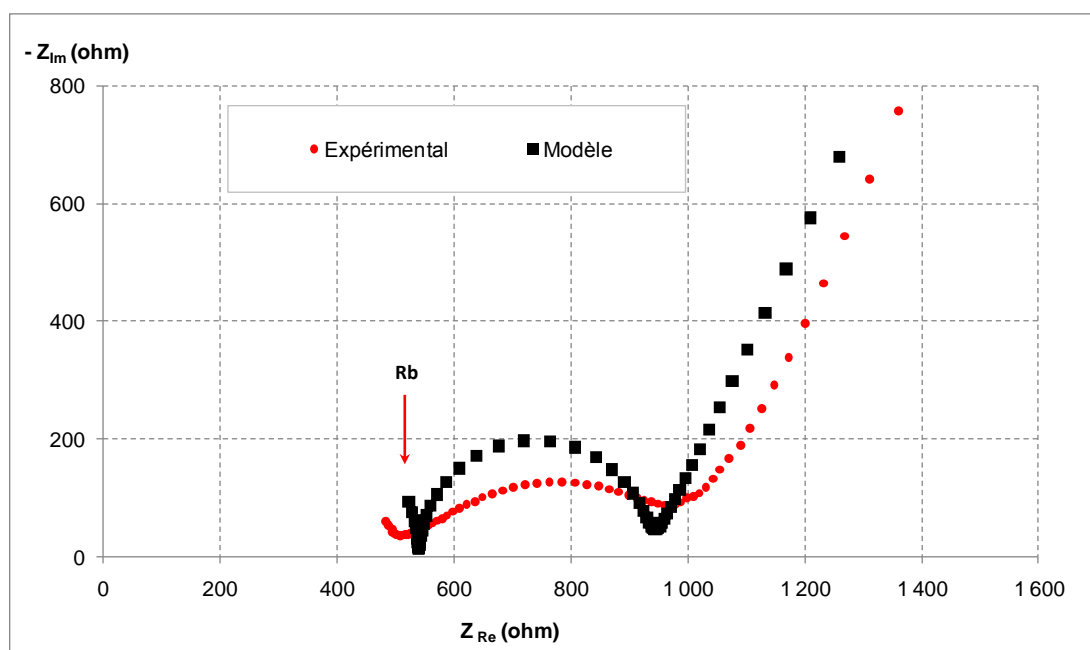


Figure II-20 : Exemple du diagramme d'impédance utilisé pour estimer la résistance du béton dans le plan de NYQUIST

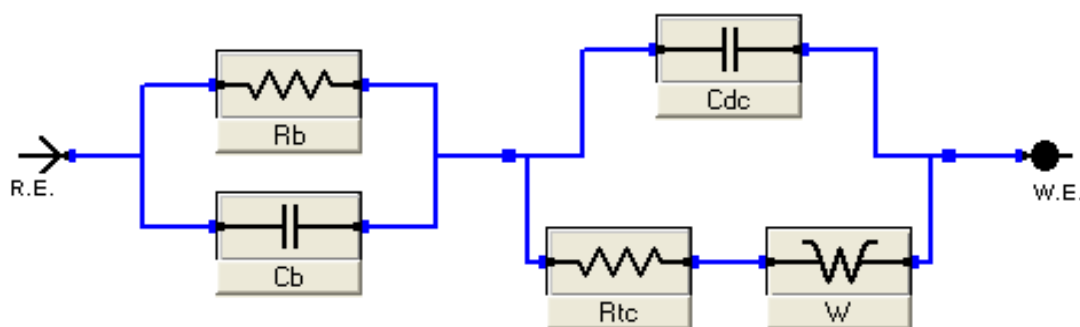


Figure II-21 : Modèle utilisé pour évaluer la résistance du béton (R_b)

- R.E : Electrode de référence
- W.E : Electrode de travail (armature)

- C_b : Capacité du réseau poreux,
- R_{tc} : Résistance du transfert de charge,
- C_{dc} : capacité de la double couche,
- W : Impédance de WARBURG (transport de masse).

Une autre représentation du diagramme d'impédance dans le plan de BODE peut être utilisée.

La **Figure II-22** présente un exemple du diagramme d'impédance expérimental dans ce plan.

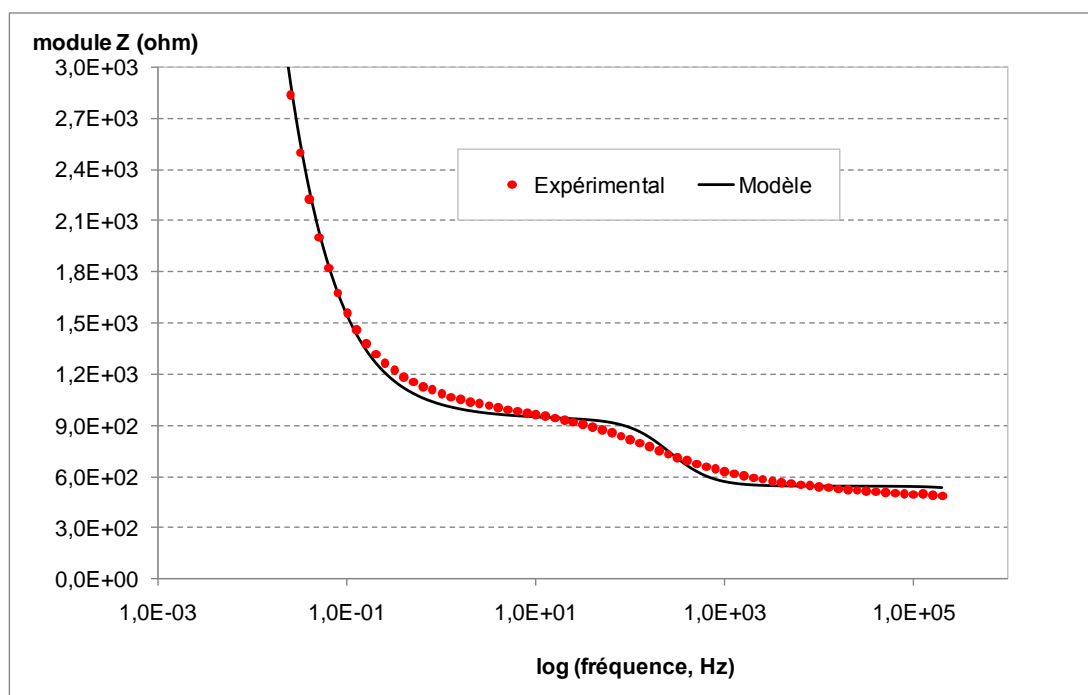


Figure II-22 : Exemple du diagramme d'impédance utilisé pour estimer la résistance du béton dans le plan de BODE

II.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.4.1 Caractérisation de l'état initial

II.4.1.1 Introduction

La surface des barreaux d'aciers utilisés est initialement couverte par une couche de calamines/oxydes. En effet au cours de la fabrication et des traitements thermiques des aciers, ces derniers s'oxydent même en absence d'électrolytes aqueux, lorsque les phénomènes de diffusion dans les solides deviennent importants, typiquement à des températures supérieures à 300 °C [Landolt, 1993]. L'objectif est de caractériser l'état initial pour pouvoir étudier le devenir de ces oxydes durant la période de conservation des éprouvettes après coulage (dans

l'eau à 20 °C) et avant la mise en place dans les enceintes de vieillissement puis après les échéances de conservation fixées.

Après coulage et avant mise en enceinte de vieillissement les échantillons ont été conservés en milieu saturé entre 60 et 80 jours. L'état initial **après coulage** retenu dans ce travail est considéré après trois mois de cure. La caractérisation de cet état initial au moment de la mise en enceinte de conservation, est donc effectuée sur des échantillons âgés de trois mois.

II.4.1.2 Caractérisation de l'état initial avant coulage

II.4.1.2.1 Types d'oxydes

La couche d'oxydes adhérente qui se forme sur la surface des barres (Calamines) au cours de la fabrication et des traitements thermiques est constituée, dans la plupart des cas, de trois oxydes (produit de corrosion à haute température) qui sont, en partant de l'interface métal-oxyde, la wüstite (FeO) la magnétite (Fe₃O₄) et l'hématite (Fe₂O₃) [Landolt, 1993]. Le **Tableau II-7** présente les pourcentages massiques du fer et de l'oxygène de ces trois oxydes et d'un oxyhydroxyde de fer (OFH) (formule brute : FeOOH).

Tableau II-7 : Pourcentages massiques des éléments de chaque oxyde de fer

Produit	% massiques des éléments dans chaque oxyde	
	% wt (Fe)	% wt (O)
Wustite (FeO)	77,8	22,2
Magnétite (Fe ₃ O ₄)	72,4	27,6
Hématite Fe ₂ O ₃)	70,0	30,0
OFH (FeOOH)	63,6	36,4

La caractérisation de la couche d'oxydes initiale présente sur les barreaux avant coulage (formée au cours de la fabrication des barres et pendant le stockage à l'usine et au laboratoire) a été effectuée au MEB-EDS sur trois coupes transversales. Au total, cent cinquante caractérisations ont été effectuées (50 zones d'analyse par échantillon). L'épaisseur de la couche d'oxydes initiale est déterminée par observation au MEB. La précision pour l'agrandissement utilisé (x500) est de 0,5 µm. Sur chaque image, seule l'épaisseur maximale observable est retenue pour l'analyse statistique. Un exemple de zones d'analyse est présenté **Figure II-23**.

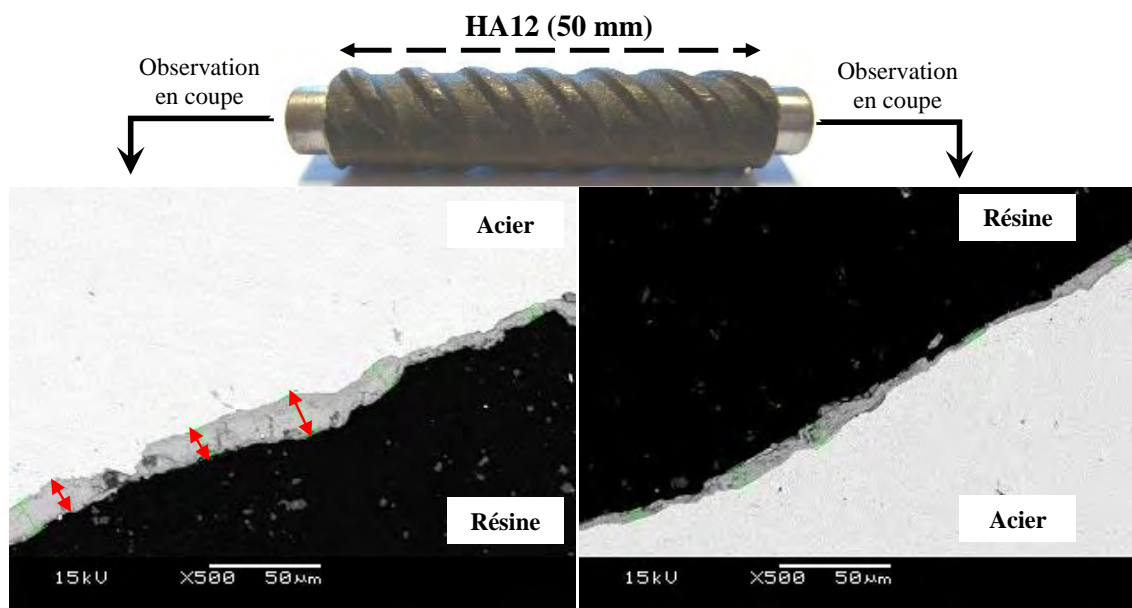


Figure II-23 : Mesure de l'épaisseur en coupe de la couche d'oxydes initiale

Le **Tableau II-8** présente la dispersion de l'épaisseur de la couche d'oxydes préexistante ainsi caractérisée.

Tableau II-8 : Intervalle de variation de l'épaisseur de la couche d'oxydes initiale

Zones de mesure	Epaisseur max (µm)	Epaisseur min (µm)	Epaisseur moyenne (µm)
150	20,1 ± 0,5	2,0 ± 0,5	6,4 ± 0,5

L'épaisseur de la couche d'oxydes initiale préexistante sur la surface des barres d'acier utilisées (formée avant leur utilisation) varie localement sur un ordre de grandeur 2 – 20 µm.

La caractérisation chimique par EDS de la couche d'oxydes initiale a été effectuée sur les trois échantillons utilisés (plusieurs zones d'analyse par échantillon : pourcentages numérotés sur la **Figure II-24**). La **Figure II-24** présente huit zones d'analyse (**Tableau II-9**). L'épaisseur maximale de la couche d'oxydes sur les deux échantillons présentés ci-dessous est de l'ordre de 10 µm.

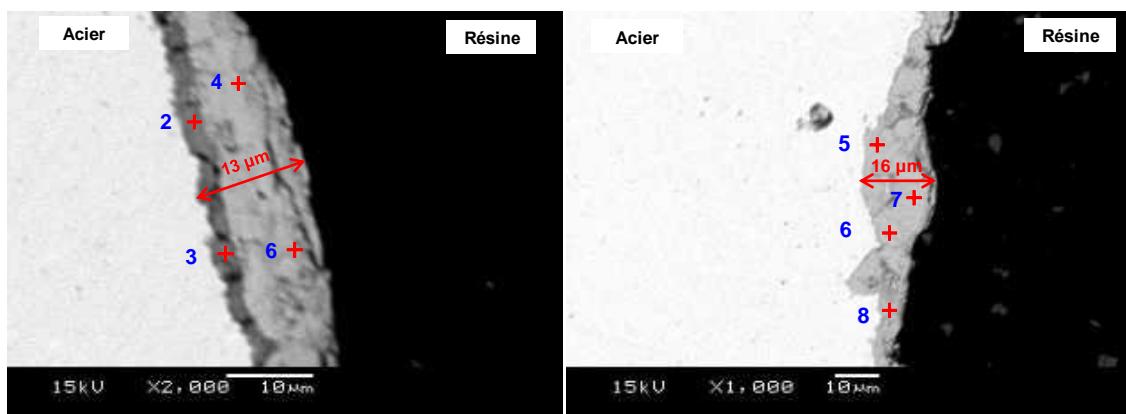


Figure II-24 : Zones de l'analyse élémentaire en coupe de la couche d'oxydes initiale

Tableau II-9 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse (éléments présents sur la couche d'oxydes initiale)

Zone d'analyse	Pourcentage massique de l'élément (wt. %)		
	Fer (Fe)	Calcium (Ca)	Oxygène (O)
1	66,91	0,46	32,27
2	64,77	0,21	34,64
3	72,77	0,09	27,06
4	69,92	0,08	29,86
5	74,48	0,06	25,28
6	72,29	0,10	27,54
7	72,74	0,09	27,04
8	67,61	0,28	31,87

L'échantillon sur lequel nous avons effectué les zones d'analyse de 1 à 4 présente deux couches d'oxydes distinctes, une couche externe (couleur claire) et une couche interne (couleur foncée). L'échantillon sur lequel nous avons effectué les zones d'analyse de 5 à 8 présente une seule couche (couleur claire). L'analyse élémentaire sur les huit zones d'analyse montre un appauvrissement en fer de la couche d'oxydes de couleur foncée (zones d'analyse 1 et 2). Ces résultats serviront de base pour identifier une évolution éventuelle de ces oxydes préexistants une fois l'armature coulée dans le béton ou pour détecter de nouveaux oxydes résultants d'une corrosion à l'état passif. L'identification précise de ces oxydes préexistants au micro-Raman ne pouvait pas matériellement être réalisée directement sur armature avant coulage dans le béton. Cependant, ces oxydes préexistants se retrouveront en très grande quantité sur les échantillons analysés au micro-Raman après 1 an de conservation en milieu aéré ou désaéré à HR(%) contrôlée. Ils seront donc identifiés et présentés ultérieurement.

II.4.1.2.2 Perte de masse due aux oxydes préexistants

Comme cité précédemment, les barreaux d'aciers utilisés sont initialement recouverts d'une couche d'oxydes compacte et dense. Pour prendre en compte cette couche d'oxydes dans l'essai de perte de masse sur les éprouvettes conservées en humidité relative contrôlée (HR(%)), la détermination de la masse des barreaux d'acier sans la couche d'oxydes (masse référence) est nécessaire. Cet essai est fait sur dix barreaux d'acier de 5 cm de longueur qui sont similaires à ceux utilisés pour la fabrication des murs. Les résultats de l'essai de perte de masse sur ces barreaux témoins sont présentés dans le **Tableau II-10** et dans le diagramme de la **Figure II-25**. L'élimination des produits de corrosion (desquamation) est faite suivant la procédure issue de la norme française (NF ISO 8407) [**Norme 6, 2002**]. Le détail de la méthode chimique employée pour éliminer les produits de corrosion est présenté en annexe (**A-3**).

Tableau II-10 : Perte de masse des échantillons témoins (T)

Eprouvette	m_0 (mg) (initiale)	m_1 (mg) (après desquamation)	Δm ($m_0 - m_1$) (mg)
	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	
T1	44127,1	44033,2	93,8
T2	44694,5	44599,6	94,8
T3	44868,3	44757,8	110,5
T4	43755,3	43659,0	96,3
T5	43816,1	43709,9	106,2
T6	43952,3	43852,1	100,2
T7	45226,2	45108,1	118,1
T8	44971,8	44863,0	108,9
T9	43949,8	43813,0	136,9
T10	43664,4	43535,6	128,8
Moyenne T			109,5 \pm 26,5

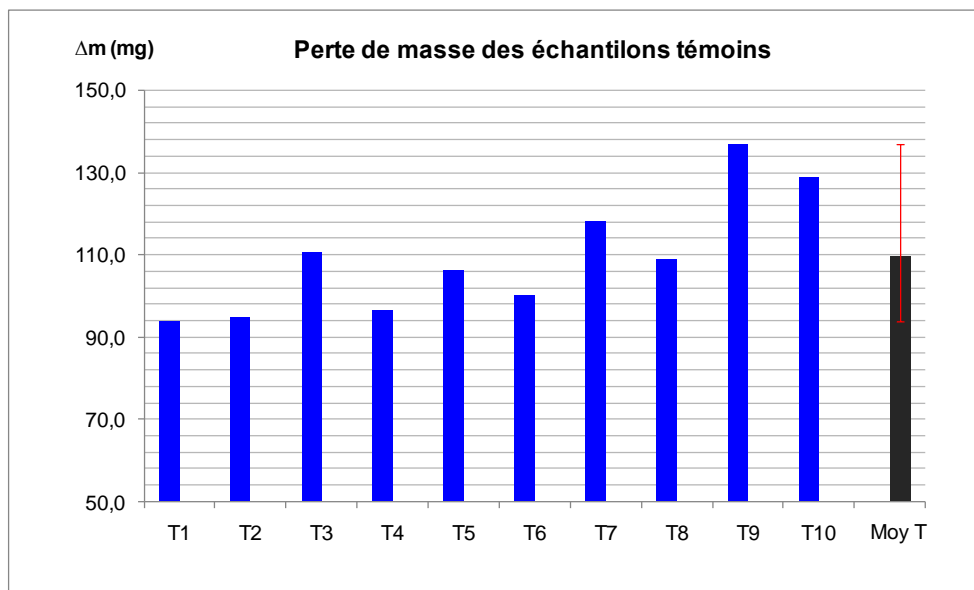


Figure II-25 : Perte de masse sur des barreaux d'acier témoins

La perte de masse moyenne mesurée sur les barreaux de référence (non coulés dans le béton) est de $109,5 \pm 26,5$ mg. Cette masse sera déduite de la perte de masse totale sur les barreaux coulés dans le béton.

II.4.1.3 Caractérisation de l'état initial après coulage

II.4.1.3.1 Couche/type d'oxydes après 3 mois de cure

- Analyse au MEB-EDS

Pour caractériser l'état initial après coulage (EI 2), deux éprouvettes avec deux défauts d'interface différents ont été utilisées. Ces éprouvettes ont été analysées au MEB-EDS après une période de trois mois de cure. La **Figure II-26** montre des zones d'analyse sur les deux échantillons utilisés (un échantillon avec défaut d'interface « défaut max » et un échantillon sans défaut d'interface « défaut min »). Les pourcentages massiques des éléments chimiques présents dans les zones analysées sont donnés dans le **Tableau II-11**.

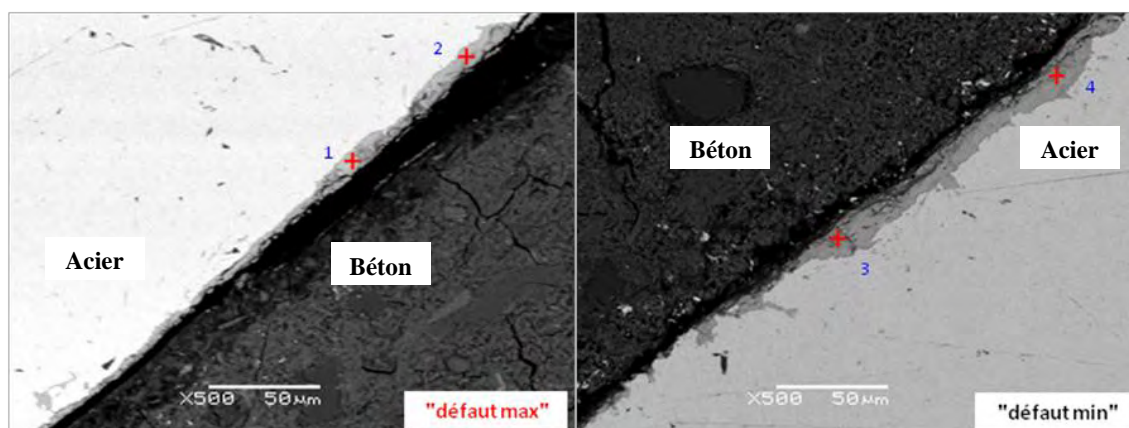


Figure II-26 : Zones d'analyse EDS après trois mois de cure – état initial après coulage (EI 2)

Tableau II-11 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse – état initial après coulage (EI 2)

Echantillon	Zone d'analyse	Pourcentage massique de l'élément (wt.%)		
		wt.% (Fe)	wt.% (Ca)	wt.% (O)
EI 2-D « défaut max »	1	77,49	0,24	22,06
	2	77,69	0,60	21,23
EI 2-N « défaut min »	3	74,68	0,29	24,77
	4	74,77	0,34	24,73

L'analyse élémentaire (EDS) sur les quatre zones d'analyse montre la présence d'une couche d'oxydes qui contient à plus de 98 % en masse du fer et de l'oxygène. Les pourcentages massiques de ces éléments semblent proches des résultats de caractérisation au MEB-EDS de la couche d'oxyde initiale avant coulage donnés au **Tableau II-9**.

- Analyse au micro-Raman

La caractérisation de l'état initial après coulage au micro-Raman a été effectuée au CEA. Un échantillon avec « défaut max » (EI 2-D) et un échantillon avec « défaut min » (EI 2-N) ont été analysés au micro-Raman après trois mois de conservation en milieu saturé aéré. Les zones d'analyse au micro-Raman sur ces échantillons (avec et sans défaut d'interface) sont présentées sur les **figures II-27** et **II-28** respectivement. Un exemple de spectre d'analyse est donné pour chaque échantillon. Les produits identifiés sur les autres zones d'analyse sont donnés dans le **Tableau II-12**.

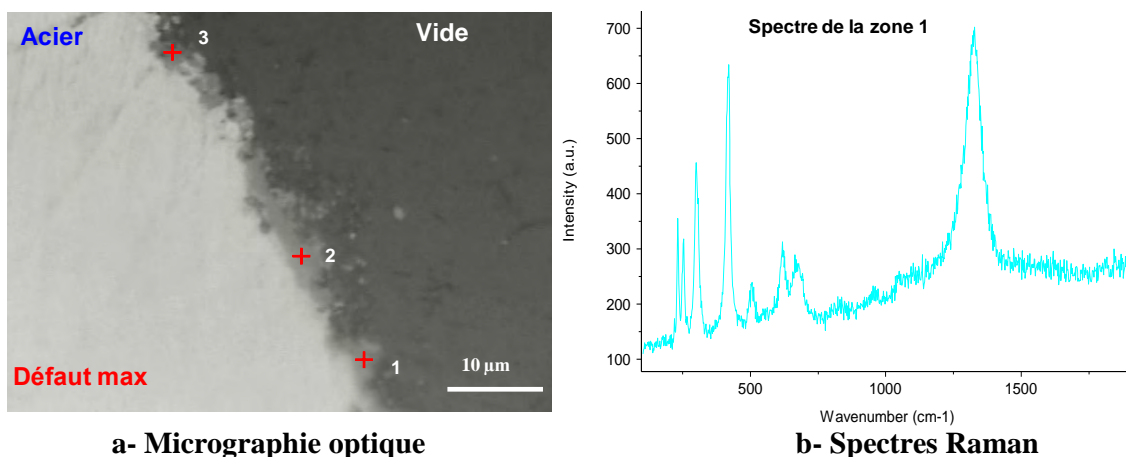


Figure II-27 : Zones d'analyse après trois mois de cure sur l'échantillon avec « défaut max » (EI 2-D)

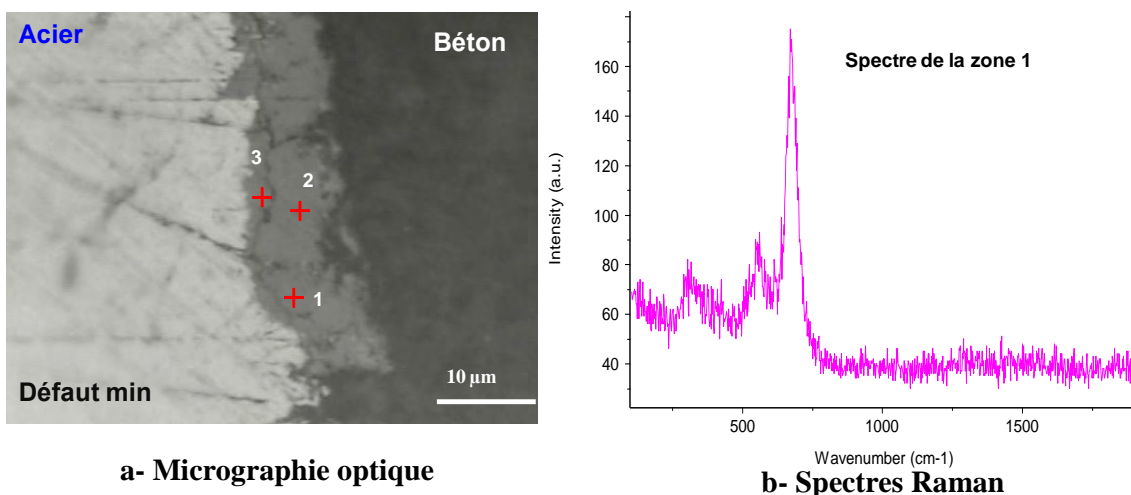


Figure II-28 : Zones d'analyse après trois mois de cure sur l'échantillon avec « défaut min » (EI 2-N)

Tableau II-12 : Résultats d'analyse après trois mois en milieu aéré saturé – Etat initial après cure

Echantillon	Zone d'observation	Produits identifiés
EI 2-D « défaut max »	1	Hématite
	2	Magnétite
	3	Magnétite
EI 2-N « défaut min »	1	Magnétite
	2	Magnétite
	3	Magnétite

Les résultats des analyses en coupe au micro-Raman sur les échantillons laissés en période de cure pendant trois mois, afin de caractériser l'état initial après coulage, montrent la présence

de la magnétite dans le cas des deux échantillons (avec ou sans défaut). Dans le cas de l'échantillon avec défaut (EI 2-D) l'hématite a été observée sur une zone d'analyse (zone d'observation 1 de la **Figure II-27-a**).

II.4.1.3.2 Perte de masse après 3 mois de cure

La détermination de la perte de masse après trois mois de conservation en milieu saturé a été effectuée sur deux armatures (avec et sans défaut). La **Figure II-29** montre les pertes de masse sur une armature avec « défaut max » et sur une armature avec « défaut min » après trois mois de cure.

Les pertes de masse mesurées sur les armatures avec et sans défaut sont très proches, de l'ordre de 52 mg dans les deux cas. Cette perte de masse inclut les oxydes préexistants avant le coulage. Il est aussi important de noter que ces pertes de masse sont deux fois plus faibles que celles mesurées sur les échantillons d'aciers testés avant le coulage (**Figure II-25**). Ceci est certainement dû au fait que les échantillons ne proviennent pas de la même barre. Il existe donc aussi une forte dispersion entre les barres HA12 de 5 cm même issues d'une même barre.

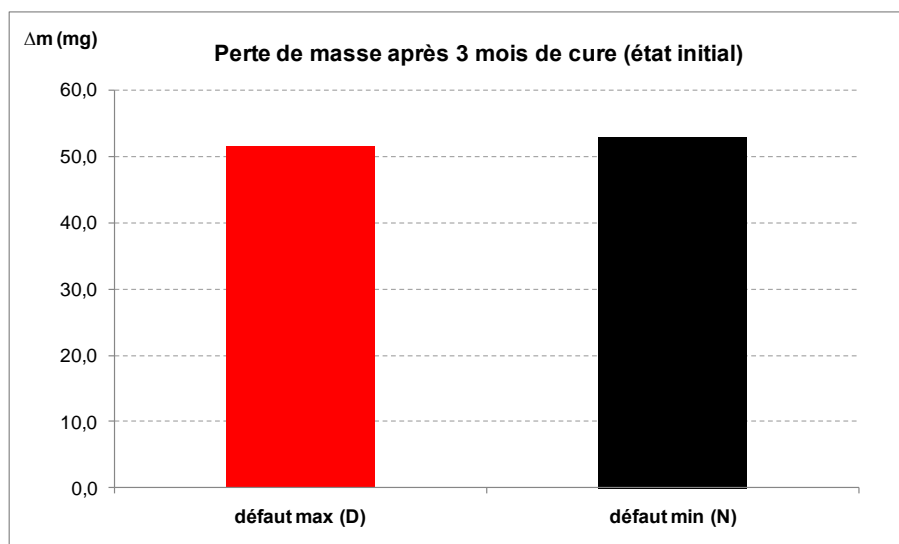


Figure II-29 : Perte de masse après trois mois de cure – Etat initial après coulage

- Etat de surface après nettoyage du béton autour des armatures

La surface des armatures des éprouvettes, cassées par fendage pour déterminer la perte de masse à l'état initial après coulage, a été observée tout de suite après fendage et avant la mise en œuvre de l'essai de perte de masse (**Figure II-30**). Pour chaque armature la surface inférieure et la surface supérieure ont été observées afin de comparer l'état de surface entre la

face de cohésion (supérieure) et de décohésion (inférieure) dans le cas d'une éprouvette avec « défaut max », ceci en comparaison avec les éprouvettes sans défaut d'interface. Aucun échantillon d'acier ne présente de trace de corrosion significative.

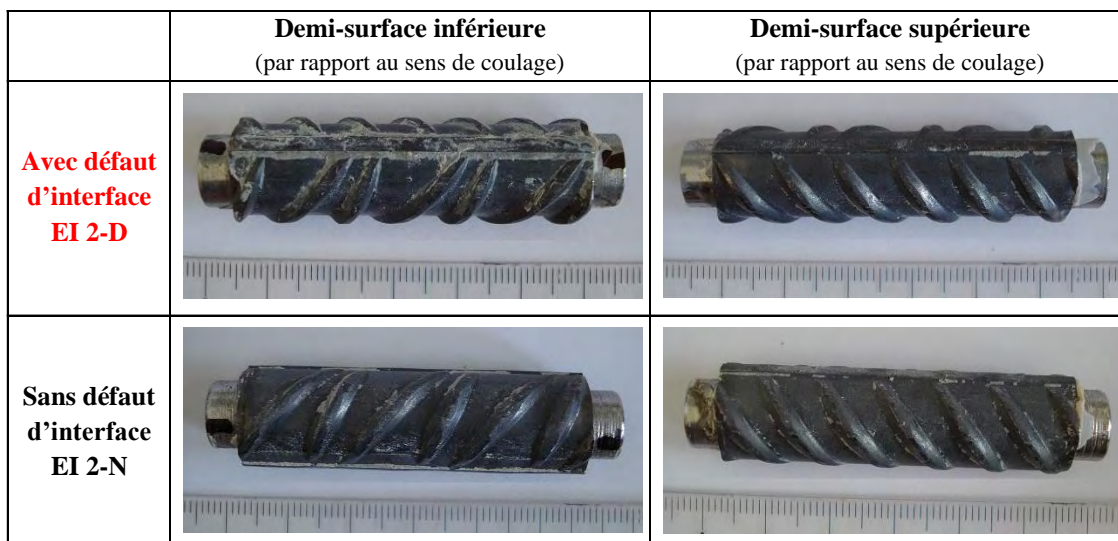


Figure II-30 : Observation de la surface des armatures après fendage – Etat initial après coulage (EI 2)

II.4.2 Résultats après deux ans de conservation en HR(%) contrôlée

II.4.2.1 Suivi électrochimique

II.4.2.1.1 Potentiels de corrosion

Les mesures électrochimiques n'ont été mises en œuvre qu'après une période de 120 jours environ qui correspond à la période de cure des murs de béton, à leur découpage et à la mise en place de la résine. Les **figures II-31, II-32 et II-33** présentent l'évolution sur deux ans des potentiels de corrosion, respectivement pour les humidités relatives (HR) de 80 %, 90 % et 95 %. Pour chaque type d'échantillon, la valeur moyenne (sur trois valeurs) et la dispersion sont présentées.

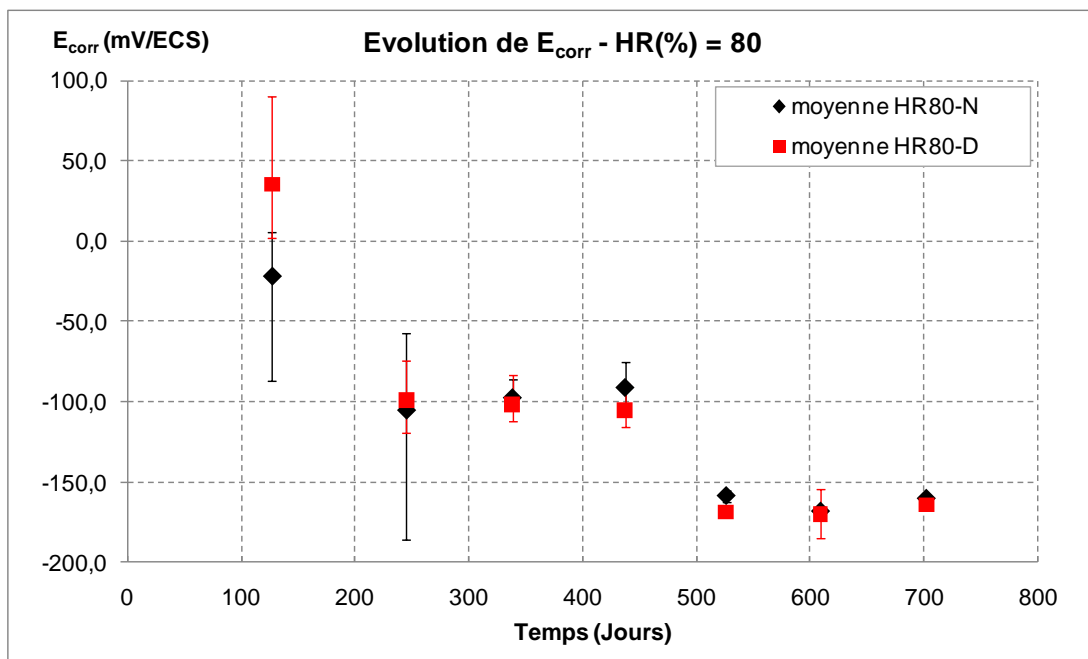


Figure II-31 : Evolution du potentiel de corrosion – HR(%) 80

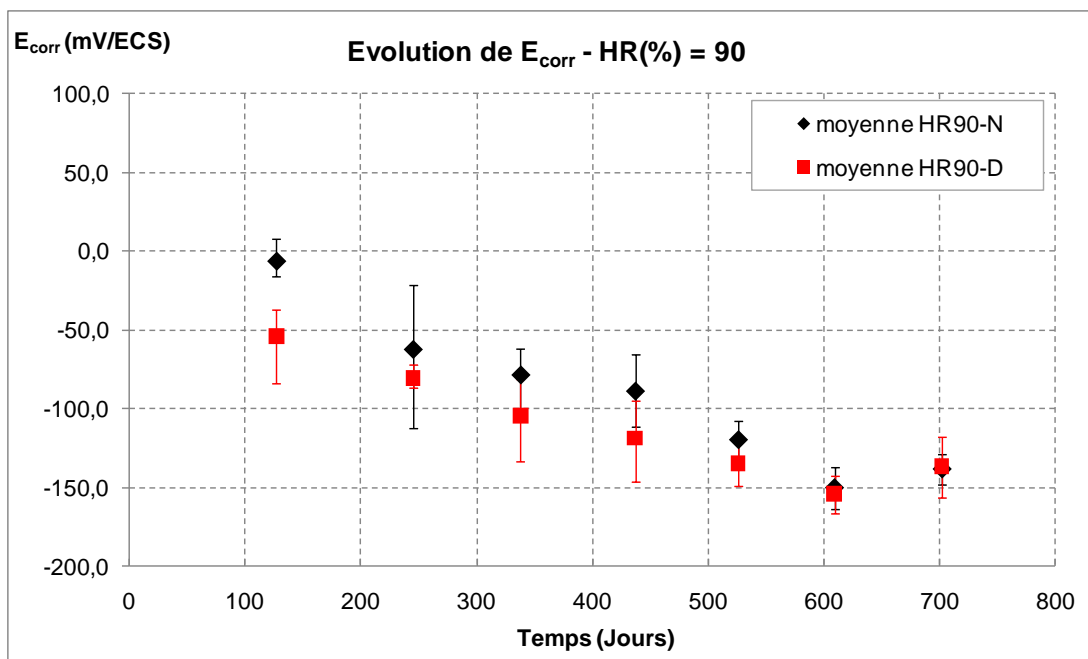


Figure II-32 : Evolution du potentiel de corrosion – HR(%) 90

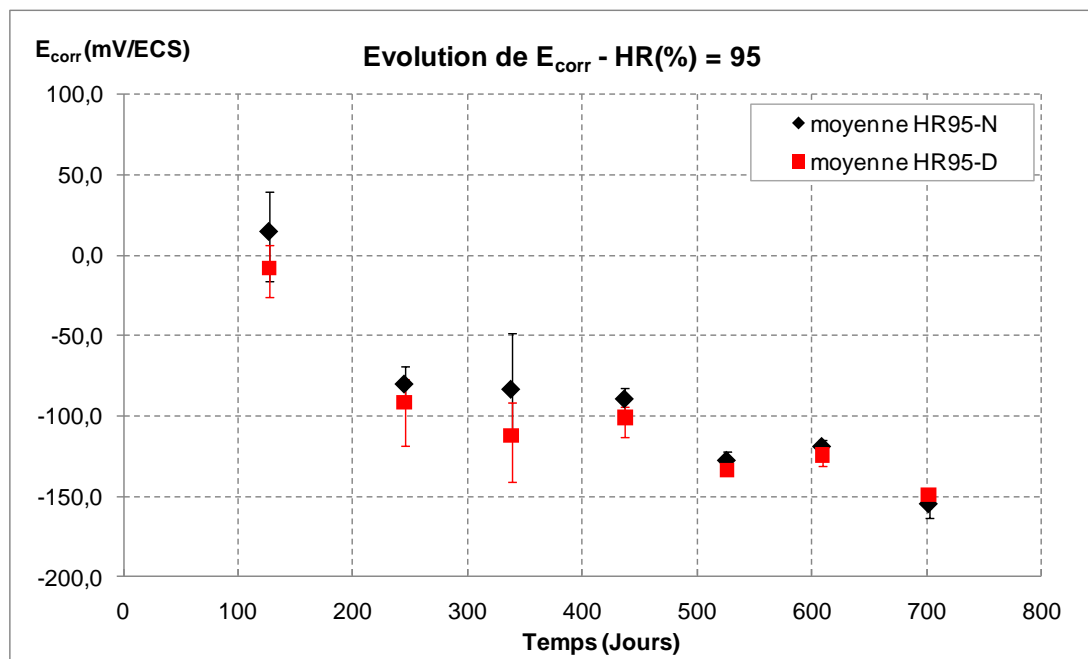


Figure II-33 : Evolution du potentiel de corrosion – HR(%) 95

Quelles que soient les conditions de conservation, les potentiels de corrosion ont tendance à diminuer au cours du temps pour se stabiliser à des valeurs variant entre -120 mV/ECS et -180 mV/ECS avec une diminution de la dispersion des données. Ces valeurs de potentiel de corrosion sont bien représentatives d'un acier à l'état passif (**Tableau I-1**). Les résultats ne permettent pas de mettre en évidence une quelconque influence de l'état d'interface acier-béton sur le potentiel de corrosion de l'armature. Le milieu de conservation n'a pas non plus d'influence significative.

II.4.2.1.2 Courants de corrosion

Les **figures II-34, II-35 et II-36** présentent les densités de courant de corrosion évaluées sur les éprouvettes conservées en milieu aéré à humidité relative contrôlée (HR(%) : 80 %, 90 % et 95 %) jusqu'à deux ans.

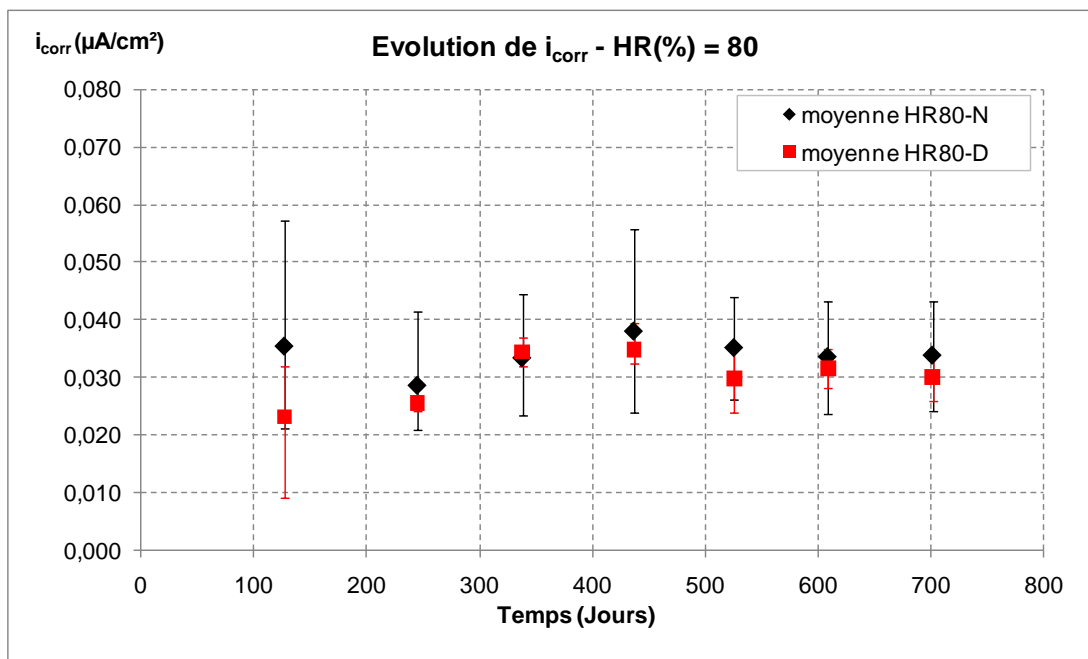


Figure II-34 : Evolution du courant de corrosion – HR(%) 80

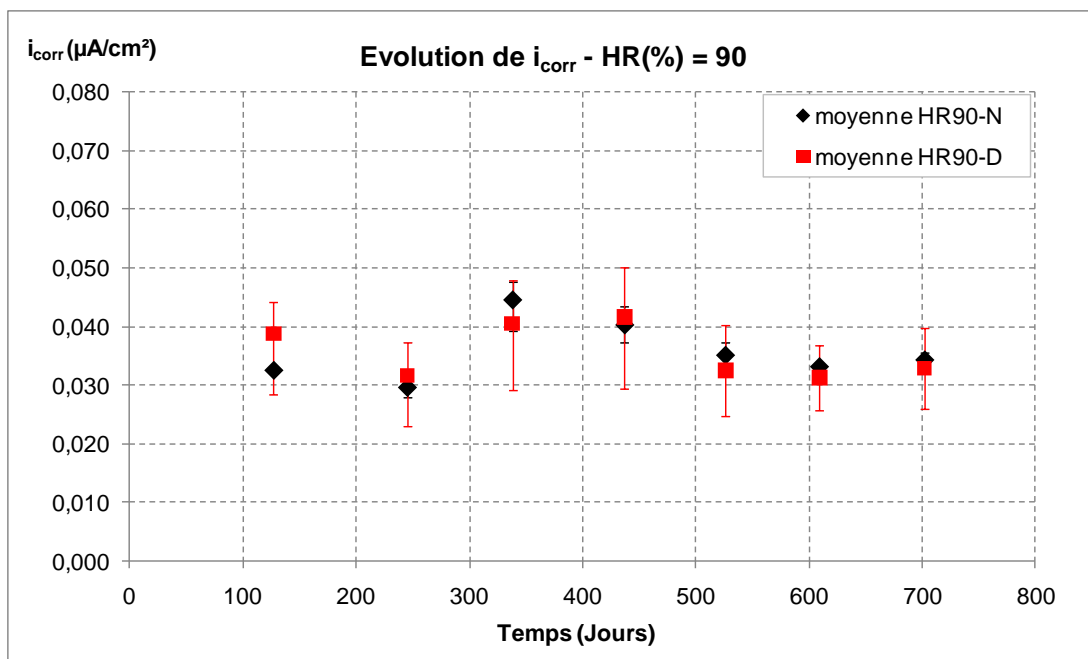


Figure II-35 : Evolution du courant de corrosion – HR(%) 90

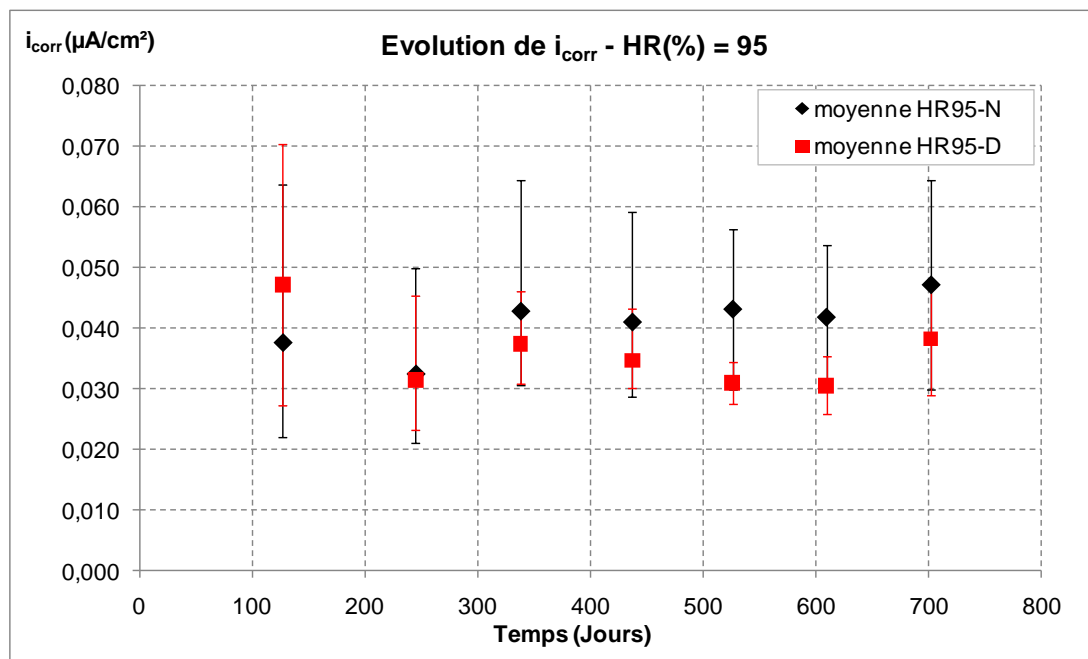


Figure II-36 : Evolution du courant de corrosion – HR(%) 95

L'évolution des densités de courant de corrosion évaluées au cours de ces deux premières années de conservation reste faible, de l'ordre de $0,023 \pm 0,009$ à $0,047 \pm 0,020 \mu A/cm^2$. Les valeurs des densités de courant de corrosion correspondent à une corrosion de l'acier à l'état passif. Pour ces échéances et étant données les dispersions observées sur les résultats, il n'est pas possible de mettre en évidence une influence de la qualité de l'interface acier-béton sur la corrosion à l'état passif. Les densités de courant de corrosion des échantillons sans défaut semblent augmenter très légèrement pour l'humidité relative à 95 %. En effet, après 2 ans de conservation la densité de courant de corrosion varie de $0,034 \pm 0,010$ à $0,047 \pm 0,017 \mu A/cm^2$ entre HR(%) 80 et HR(%) 95 pour les échantillons sans défaut d'interface. Dans le cas des échantillons avec défaut d'interface la densité de courant de corrosion varie de $0,030 \pm 0,004$ à $0,038 \pm 0,009 \mu A/cm^2$ entre HR(%) 80 et HR(%) 95. Ces valeurs restent très peu significatives étant données les dispersions observées.

II.4.2.2 Perte de masse

Les résultats de l'essai de perte de masse sur les échantillons stockés en milieu aéré, à HR(%) contrôlée, pendant un an sont présentés **Tableau II-13** et **Figure II-37**. Une éprouvette avec défaut (D1) et une éprouvette sans défaut (N1) de chaque condition ont été utilisées pour cet essai. Les valeurs mesurées initialement (témoin) sur les échantillons d'acier avant coulage sont rappelées dans le **Tableau II-13** et la **Figure II-37** (Moyenne (T)).

La perte de masse moyenne mesurée sur les barreaux témoins (non coulés dans le béton) est de 110 mg. Les échantillons « défaut max » stockés pendant un an en milieu aéré à HR(%) contrôlée montrent une perte de masse moyenne de 181,2 mg. La différence entre la perte de masse moyenne des échantillons avec « défaut max » et ceux avec « défaut min » reste négligeable. Malgré la dispersion des mesures, il semble que les échantillons soumis à la corrosion à l'état passif présentent une perte de masse plus élevée de 70 mg en moyenne par rapport aux échantillons de référence. La perte de masse mesurée semble augmenter avec l'augmentation de HR(%) pour cette échéance à un an.

Tableau II-13 : Perte de masse des échantillons conservés un an en HR(%) contrôlée

Eprouvette	m ₀ (mg) (masse initial)	m ₁ (mg) (après desquamation)	Δm (mg)
	± 0,1	± 0,1	
Moyenne (T)			109,5 ± 26,5
HR80-D1	48000,7	47851,5	149,2
HR90-D1	48337,9	48158,0	179,9
HR95-D1	48172,6	47957,0	215,6
Moyenne (D1)			181,6
HR80-N1	48232,4	48068,5	163,9
HR90-N1	48310,1	48122,6	187,5
HR95-N1	48315,1	48118,4	196,7
Moyenne (N1)			182,7

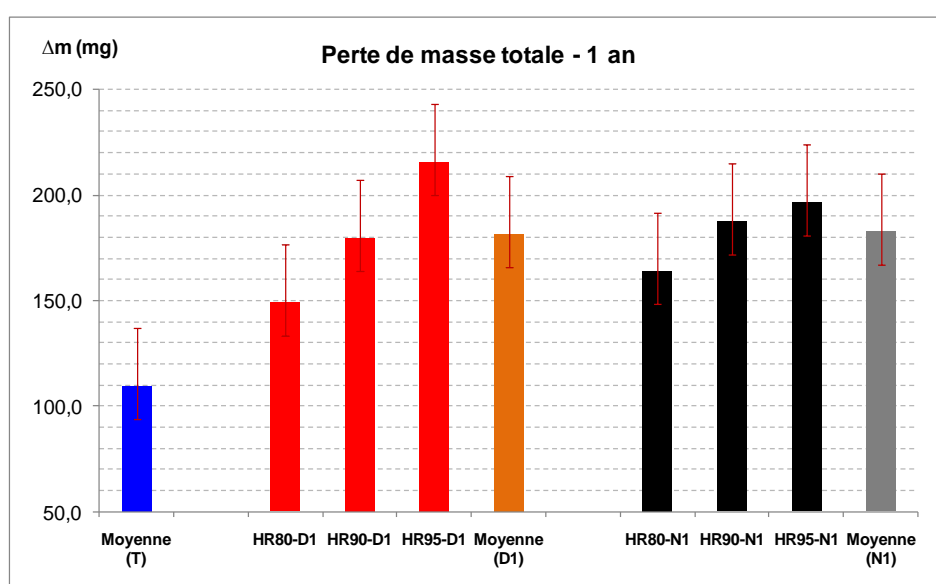


Figure II-37 : Pertes de masse après un an en milieu aéré à HR(%) contrôlée

Les résultats de l'essai de perte de masse sur les échantillons stockés en milieu aéré à HR(%) contrôlée pendant deux ans sont présentés **Tableau II-14** et **Figure II-38**. Une éprouvette avec défaut (D2) et une éprouvette sans défaut (N2) de chaque condition ont été utilisées pour cet essai. Les valeurs mesurées initialement (témoin) sur les échantillons d'acier avant coulage sont rappelées (Moyenne (T)). Encore une fois, les résultats représentent une valeur moyenne sur une période de deux ans et donc ne permettent pas de connaître l'évolution de la cinétique de corrosion sur cette période.

La différence entre la perte de masse moyenne des échantillons avec « défaut max » et ceux avec « défaut min » reste négligeable après deux ans de conservation. Contrairement à ce qui est observé à l'échéance d'un an, il n'y a pas d'évolution significative avec l'accroissement de l'humidité relative. L'effet de l'humidité relative (entre 80 % et 95 %) semble donc négligeable, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par mesures électrochimiques. Cet effet négligeable permet d'utiliser la perte de masse moyenne des trois conditions HR(%) afin de comparer les pertes de masse avec et sans défaut d'interface.

Tableau II-14 : Perte de masse des échantillons conservés deux ans en HR(%) contrôlée

Eprouvette	m_0 (mg) (masse initial)	m_1 (mg) (après desquamation)	Δm (mg)
	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	
Moyenne (T)			109,5 \pm 26,5
HR80-D2	47 926,5	47685,4	241,1
HR90-D2	48 197,8	48012,5	185,3
HR95-D2	48 250,2	48079,3	170,9
Moyenne (D2)			199,1
HR80-N2	48 211,0	48007,8	203,1
HR90-N2	48 418,4	48208,6	209,7
HR95-N2	48 217,3	48058,4	159,0
Moyenne (N2)			190,6

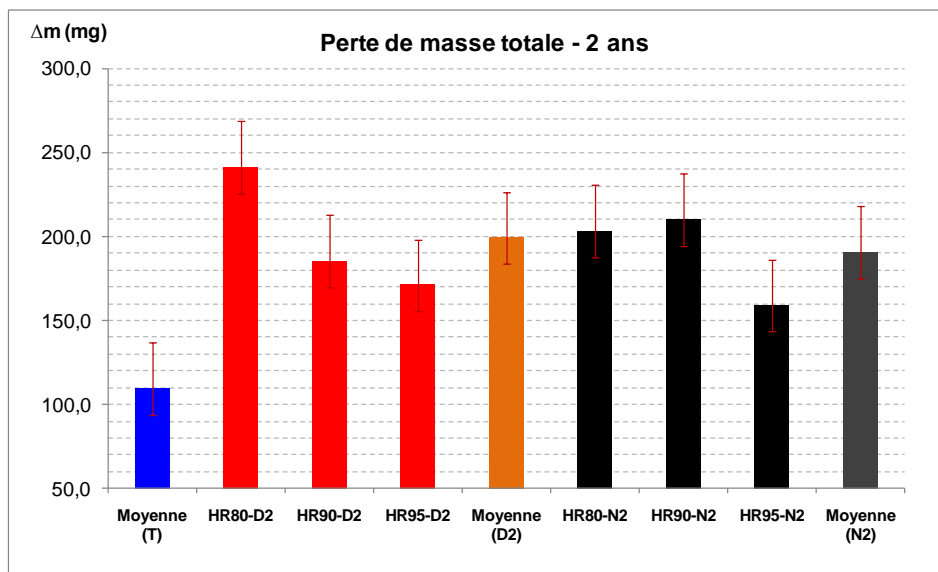


Figure II-38 : Pertes de masse après deux ans en milieu aéré à HR(%) contrôlée

La **Figure II-39** permet de comparer les résultats de perte de masse à 1 et 2 ans. Il apparaît que l'augmentation de perte de masse mesurée après 1 an (environ 70 mg en moyenne) par rapport à l'état initial avant coulage n'est pas retrouvée. En effet, en raisonnant sur les valeurs moyennes, à l'échéance de deux ans, l'augmentation de perte de masse par rapport à l'échéance d'un an n'est que de 20 mg et 10 mg respectivement pour les échantillons avec et sans défaut d'interface acier-béton (notés D et N respectivement). Ces valeurs sont donc très faibles par rapport à celles mesurées après un an de conservation étant donné la dispersion sur la masse des oxydes préexistants de (+/- 26,5 mg) environ. Ces résultats semblent montrer que la cinétique de corrosion à l'état passif diminue avec le temps. Ceci n'a pas été observé à travers les mesures électrochimiques réalisées entre 120 et 700 jours de conservation puisque les valeurs de densité de courant de corrosion sont restées relativement stables durant cette période.

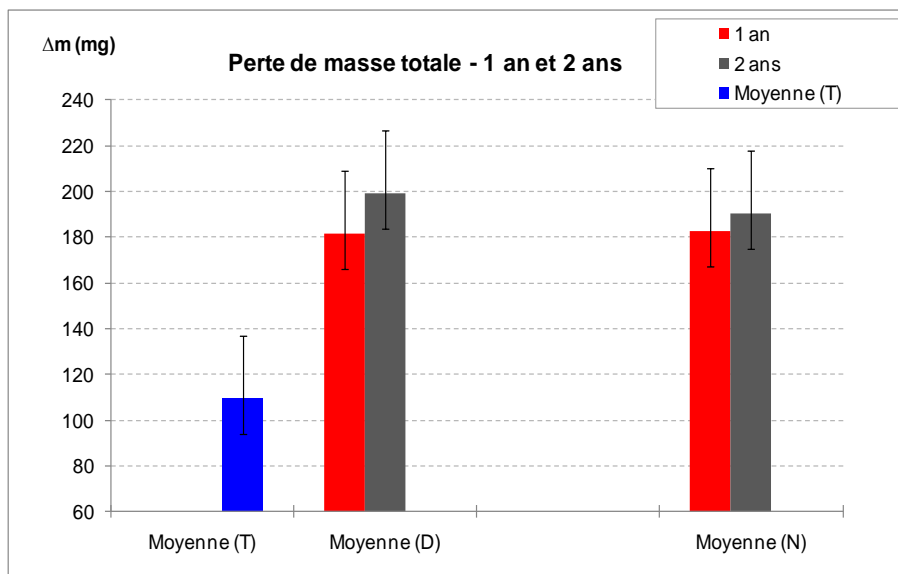


Figure II-39 : Comparaison des pertes de masse après un et deux ans en milieu aéré à HR(%) contrôlée

II.4.2.3 Comparaison des vitesses de corrosion

La **Figure II-40** présente les vitesses de corrosion déterminées par mesure de résistance de polarisation et par perte de masse après un an de stockage en HR(%) contrôlée en fonction de l'état de l'interface acier-béton et de l'humidité relative (HR).

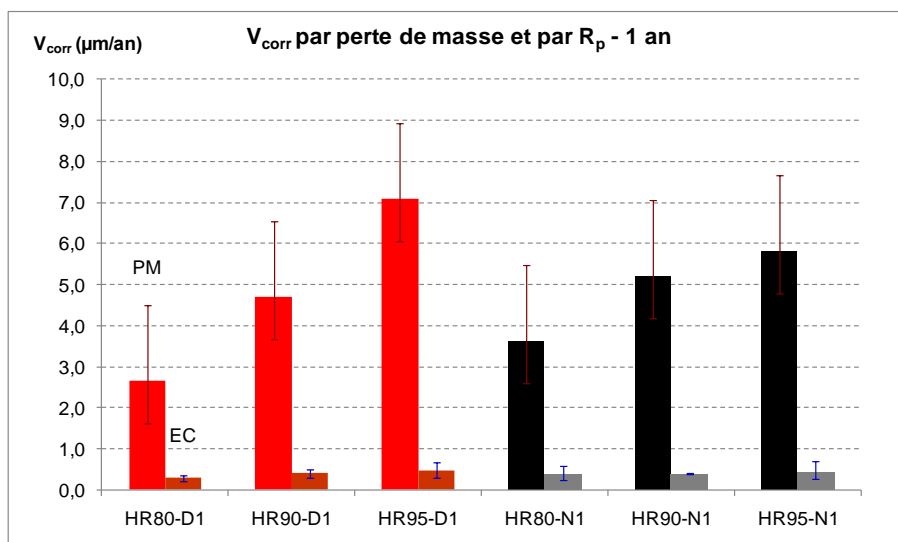


Figure II-40 : Vitesses de corrosion mesurées par perte de masse (PM) et par Résistance de polarisation (EC) après un an en milieu aéré à HR(%) contrôlée

Il apparait sur la **Figure II-40** que la vitesse de corrosion obtenue par perte de masse (PM) ne correspond pas à la vitesse de corrosion déduite des mesures de résistance de polarisation (EC) quelle que soient la qualité d'interface ou l'humidité relative. La vitesse de corrosion

(PM) est d'un ordre de grandeur supérieure à la vitesse de corrosion (EC). Une explication à cet écart sera proposée en fin de paragraphe.

La **Figure II-41** présente les vitesses de corrosion déterminées par mesure de résistance de polarisation et par perte de masse après deux ans de stockage en HR(%) contrôlée en fonction de l'état de l'interface acier-béton et de l'humidité relative.

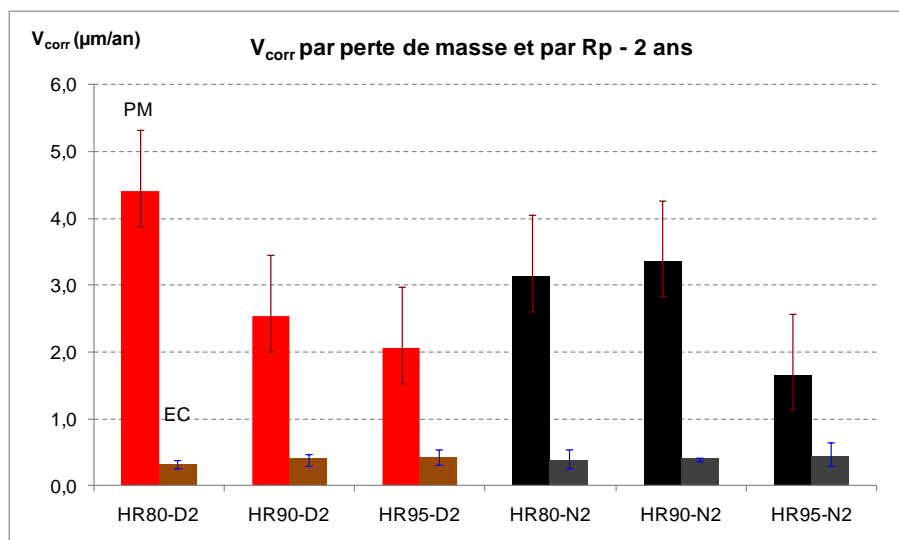


Figure II-41 : Vitesses de corrosion mesurées par perte de masse (PM) et par Résistance de polarisation (EC) après deux ans en milieu aéré à HR(%) contrôlée

Comme précédemment et même si l'écart a tendance à diminuer, il apparait toujours sur la **Figure II-41** que la vitesse de corrosion obtenue par perte de masse (PM) ne correspond pas à la vitesse de corrosion déduite des mesures de résistance de polarisation (EC) quelle que soient la qualité d'interface ou l'humidité relative. La vitesse de corrosion (PM) est toujours très nettement supérieure à la vitesse de corrosion (EC).

Pour expliquer cet écart important entre la vitesse de corrosion obtenue par perte de masse (PM) et la vitesse de corrosion déduite des mesures de résistance de polarisation (EC), la comparaison est maintenant réalisée sur la période située entre 340 et 700 jours de vieillissement. Pour cela, les valeurs de perte de masse utilisées pour le calcul des vitesses de corrosion correspondent à la différence entre les pertes de masse mesurées à 1 an et à 2 ans.

La **Figure II-42** et le **Tableau II-15** montrent les résultats obtenus. Les deux méthodes d'évaluation de la vitesse de corrosion donnent dans ces conditions des résultats nettement plus cohérents. L'écart devient négligeable pour les éprouvettes sans défaut d'interface acier-béton. Pour les éprouvettes avec défauts, la vitesse de corrosion est trois fois plus élevée

lorsqu'elle est mesurée par pesée. Un écart persiste donc, mais sans rapport avec ceux présentés dans les **figures II-40** et **II-41** (un ordre de grandeur supérieur).

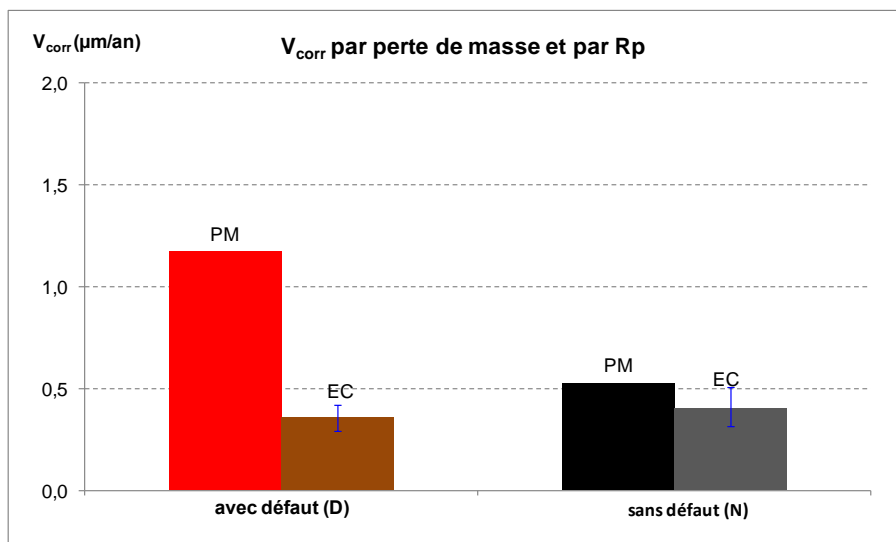


Figure II-42 : Taux de corrosion mesurée par perte de masse (PM) et par Résistance de polarisation (EC) au cours de la deuxième année en milieu aéré à HR(%) contrôlée

Tableau II-15 : Taux de corrosion mesuré par perte de masse (PM) et par Résistance de polarisation (EC) au cours de la deuxième année en milieu aéré à HR(%) contrôlée

Interface	Vitesse de corrosion (µm/an) déterminée par	
	Perte de masse (PM)	Mesure de Rp (EC)
Avec défaut (D)	1,18	0,36
Sans défaut (N)	0,53	0,41

En conséquence, l'écart de plus d'un ordre de grandeur obtenu sur les mesures présentées dans les **figures II-40** et **II-41** peut être expliqué de deux façons :

- il résulte de l'activité de corrosion à l'état passif sur la période de 0 à 120 jours où aucune mesure électrochimique n'a pu être réalisée (période de cure des murs) et qui est pris en compte dans la mesure de perte de masse. Cependant, les résultats présentés dans la **Figure II-29** (état initial après 3 mois de cure) ne confirment pas cette hypothèse puisque les pertes de masse alors mesurées étaient inférieures à celles obtenues à l'état initial avant coulage (110 mg). Cette explication n'est donc pas recevable.
- Il résulte de la quantité d'oxydes préexistants avant coulage et de leur dispersion.

En effet, en raisonnant sur l'écart des pertes de masses obtenues après 1 et 2 ans, l'influence de la masse des oxydes préexistants est éliminée en grande partie (mais pas complètement puisque la dispersion entre les différents échantillons de 5 cm de longueur issus d'une même barre persiste). La vitesse de corrosion à l'état passif à retenir est donc celle mesurée par résistance de polarisation et qui est en accord avec la différence de perte de masse mesurée entre 1 et 2 ans de conservation à HR(%) contrôlée.

En ce qui concerne les pertes de masse mesurées à 1 an, il est donc fort probable que le décalage de 70 mg en moyenne obtenu par rapport à celles mesurées avant coulage provienne en majorité du décalage entre la quantité d'oxydes préexistants. En effet, les échantillons d'aciers utilisés pour fabriquer les murs de béton ne proviennent pas de la même barre d'acier HA12 que celle utilisée pour caractériser l'état initial avant coulage (masse initiale de référence de 110 mg environ). Or, il existe une dispersion sur la quantité d'oxydes préexistants entre les différentes barres HA12 issues d'un même lot (cf. § II.4.1.3.2). Il est important de noter que tous les échantillons d'acier utilisés pour les essais à HR(%) contrôlée sont issus de la même barre HA12.

II.4.2.4 Analyse de surface

II.4.2.4.1 Caractérisation après un an en milieu aéré à HR(%) contrôlée

- Analyse au MEB-EDS

Après un an de conservation en milieu aéré à humidité relative contrôlée, les observations au MEB-EDS sur les échantillons stockés dans ces conditions de conservation ont été effectuées au LMDC. Pour chaque condition de conservation, une éprouvette avec « défaut max » (D1) et une éprouvette avec « défaut min » (N1) ont été analysées. Les **figures II-43** et **II-44** montrent des exemples de zones d'analyse sur les échantillons conservés un an en milieu aéré à humidité relative contrôlée (HR(%) 80 et HR(%) 95).

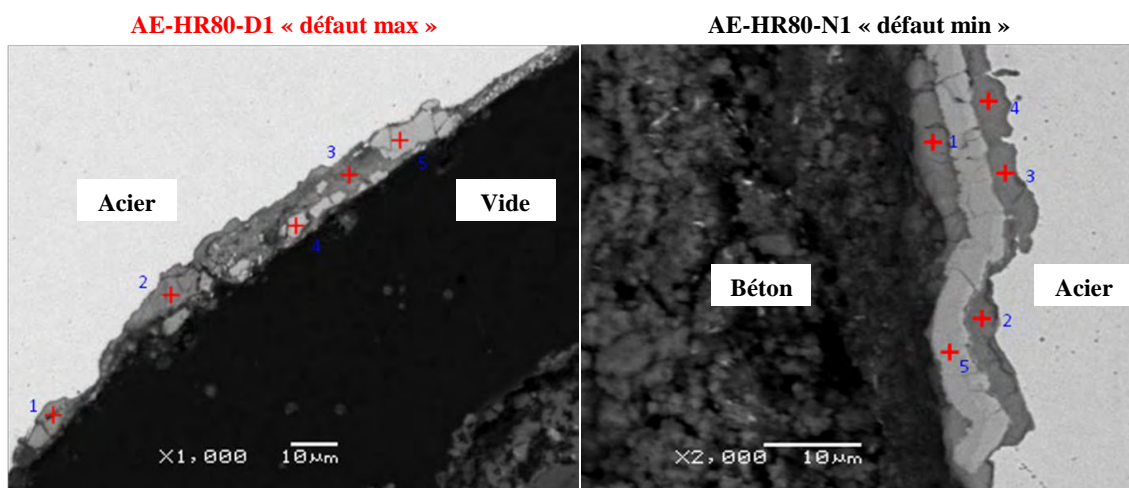


Figure II-43 : Zones d'analyse EDS après 1 an – milieu aéré à HR(%) 80

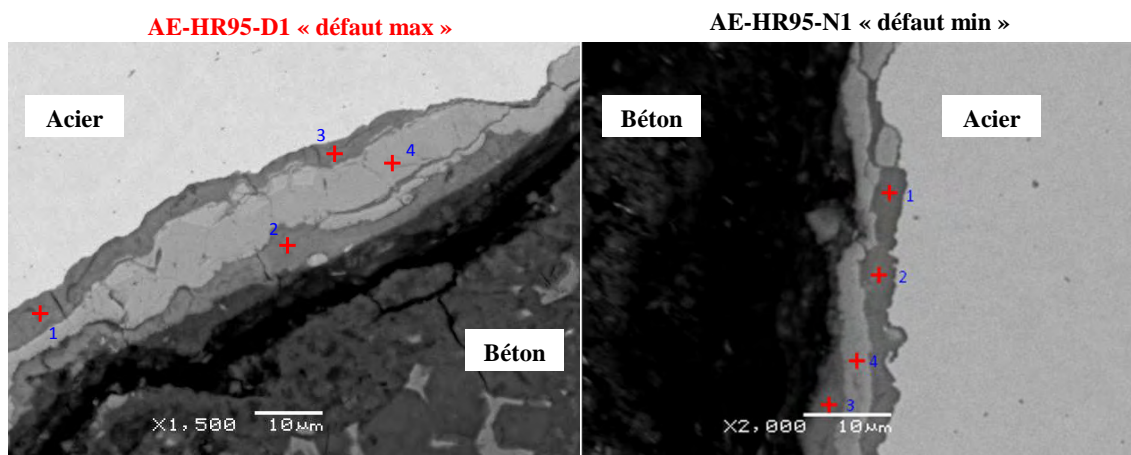


Figure II-44 : Zones d'analyse EDS après 1 an – milieu aéré à HR(%) 95

Le **Tableau II-16** ressemble les pourcentages massiques des principaux éléments présents dans les zones analysées (Fe, O, Ca) sur les échantillons conservés en milieu aéré à humidité relative contrôlée.

Tableau II-16 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse au MEB après 1 an en milieu aéré à HR(%) contrôlée

Echantillon	Zone d'analyse	Pourcentage massique de l'élément (wt.%)		
		wt.% (Fe)	wt.% (Ca)	wt.% (O)
AE-HR80-D1 (Milieu aéré, HR(%) 80 « défaut max »)	1	54,75	6,52	33,70
	2	55,49	9,60	32,36
	3	35,60	16,89	35,88
	4	76,72	0,39	22,82
	5	74,90	0,25	24,79
AE-HR80-N1 (Milieu aéré, HR(%) 80 « défaut min »)	1	68,28	10,99	19,24
	2	63,49	8,75	26,01
	3	65,59	9,81	23,50
	4	62,75	9,58	26,91
	5	79,95	0,36	19,51
AE-HR95-D1 (Milieu aéré, HR(%) 95 « défaut max »)	1	50,44	15,72	32,89
	2	58,61	8,99	31,38
	3	50,57	10,96	37,21
	4	69,40	0,66	29,72
AE-HR95-N1 (Milieu aéré, HR(%) 95 « défaut min »)	1	68,82	8,27	21,96
	2	64,92	5,87	28,79
	3	70,89	4,66	23,83
	4	83,22	0,52	16,06

Les résultats des observations au MEB de la surface des armatures en coupe transversale après un an de stockage, en milieu aéré à HR(%) contrôlée, montrent la formation d'une nouvelle couche d'oxydes des deux côtés de l'interface métal-couche d'oxydes initiale. La caractérisation élémentaire (EDS) montre que l'on retrouve le fer et l'oxygène, présents dans la couche d'oxydes initiale avant coulage, et du calcium avec un pourcentage massique allant de 5 à 17 %. Cette couche d'oxydes néoformée après un an de conservation a été observée sur tous les échantillons analysés (stockés en milieu aéré à HR(%) contrôlée). Dans la plupart des cas, cette couche contient moins de fer, plus d'oxygène par rapport à la couche d'oxydes initiale caractérisée avant coulage (**Tableau II-9**) et surtout beaucoup plus de calcium. Sur les images issues des observations au MEB, cette couche d'oxydes néoformée qui contient systématiquement du calcium se différencie de la couche d'oxydes initiale par sa teinte gris foncé (présence d'un élément plus léger que le fer qui est le calcium).

Pour quantifier l'effet de l'interface acier-béton sur la densité de la couche d'oxydes néoformée riche en calcium, une méthode expérimentale a été développée. Cette méthode consiste, sur une coupe transversale, à mesurer la proportion d'interface acier-béton le long du périmètre où cette couche néoformée est observable. Ainsi, un balayage de tout le périmètre de l'interface est réalisé au MEB pour chaque type d'échantillon. Un exemple de mesure des longueurs de zones de présence de cette couche est présenté **Figure II-45**.

Etant donné qu'une seule coupe est réalisée pour chaque type d'échantillon, le résultat obtenu reste totalement dépendant de la section d'analyse. Ainsi, des observations, visuellement, de la surface d'armature obtenue après fendage des éprouvettes sont réalisées afin de compléter les analyses en coupe.

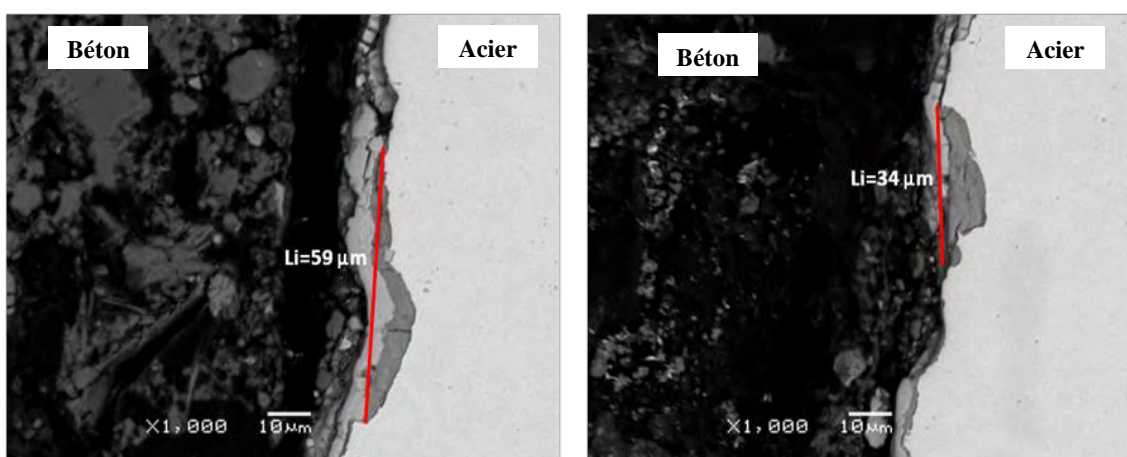


Figure II-45 : Exemple d'évaluation du taux de la couche néoformée

Pour les échantillons avec défaut d'interface (D), le taux de la couche néoformée est calculé sur les deux moitiés de chaque armature (côté supérieur et côté inférieur) (**Figure II-46**).

La proportion de l'interface acier-béton recouverte par la couche néoformée (X) est exprimée en pourcentage (%) par :

- $X_{sup} = 100 \times \frac{\sum Li}{L_{sup}}$: Pour la moitié supérieure de l'interface acier-béton,
- $X_{inf} = 100 \times \frac{\sum Li}{L_{inf}}$: Pour la moitié inférieure de l'interface acier-béton.
- Li : Sont les longueurs des zones avec la couche néoformée en μm ,
- L_{sup} : Est la longueur de l'interface acier-béton du côté supérieur en μm ,
- L_{inf} : Est la longueur de l'interface acier-béton du côté inférieur en μm .

Dans le cas des armatures avec défaut d'interface (D) le vide entre l'armature et l'enrobage béton a été observé sur une longueur de l'ordre de $1/3$ du périmètre de l'armature (**Figure II-46**). Donc, la longueur de l'interface avec défaut est de l'ordre de $(1/3 \cdot \phi \cdot \pi)$ (ϕ : diamètre de l'armature = 12 mm). Les longueurs des côtés inférieur et supérieur qui ont été utilisées pour calculer le taux de la couche néoformée dans le cas des armatures avec défaut d'interface sont : $L_{inf} = 1/3 (\phi \cdot \pi)$ et $L_{sup} = 2/3 (\phi \cdot \pi)$.

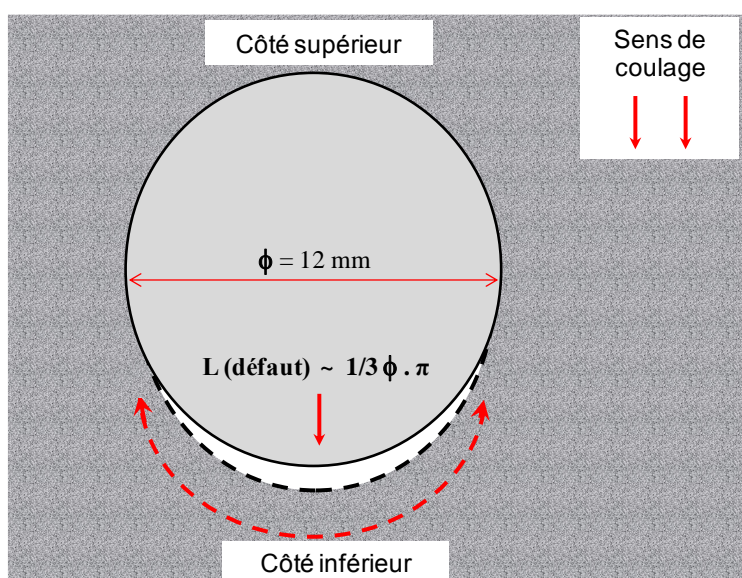


Figure II-46 : Côtés supérieur et inférieur considérés par rapport au sens de coulage d'une armature

Dans le cas des échantillons sans défaut d'interface (N), le taux de la couche néoformée a été évalué sur les deux moitiés de chaque armature aussi (côté supérieur et côté inférieur) et de la même manière que dans le cas des armatures avec défaut. Dans ce cas, les longueurs des côtés supérieur et inférieur sont toutes les deux égales. Donc, les longueurs qui ont été utilisées pour calculer le taux de la couche néoformée dans le cas des armatures sans défaut d'interface sont : $L_{inf} = 0,5 (\phi \cdot \pi)$ et $L_{sup} = 0,5 (\phi \cdot \pi)$ en μm .

Le **Tableau II-17** montre les résultats de la quantification de la couche néoformée en fonction de l'interface acier-béton (avec ou sans défaut) après un an de conservation en milieu aéré à HR(%) contrôlée. Pour chaque condition de conservation, une éprouvette avec « défaut max » (D1) et une éprouvette avec « défaut min » (N1) ont été caractérisées. Ces résultats sont présentés dans le diagramme de la **Figure II-47**.

Tableau II-17 : Proportion du périmètre de la section d'analyse recouverte par la couche néoformée en fonction de l'interface acier-béton après 1 an en milieu aéré à HR(%) contrôlée

Milieu aéré		interface inférieur	interface supérieur
HR(%)	Défaut	$X_{inf} (\%) \pm 0,5$	$X_{sup} (\%) \pm 0,5$
80	Oui	8,2	4,1
80	Non	3,1	5,8
95	Oui	6,8	2,8
95	Non	4,2	4,3

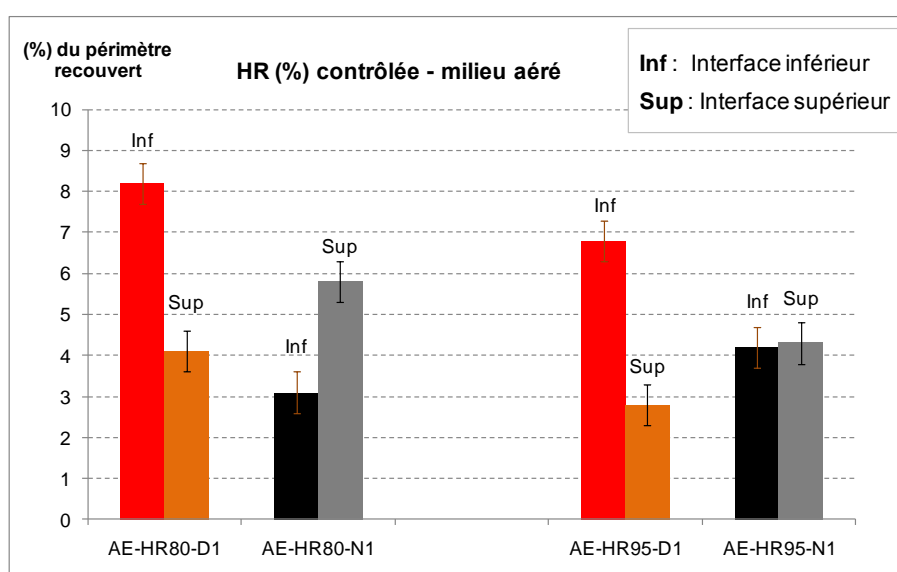


Figure II-47 : Quantification de la couche néoformée en fonction de l'état de l'interface acier-béton et en fonction du côté de caractérisation après 1 an en milieu aéré à HR(%) contrôlée

En milieu aéré, pour les échantillons présentant un défaut d'interface 9,6 à 12,3 % de la circonférence de l'armature est recouverte par la couche d'oxydes néoformée, contre 8,5 à 8,9 % de la circonférence de l'armature dans le cas des échantillons sans défaut. Malgré la présence de cette couche d'oxydes néoformée, les épaisseurs cumulées des différentes couches d'oxydes observées restent inférieures ou égales, après un an, à l'épaisseur de la couche initiale observée avant le coulage (Figure II-23). Il n'y a donc pas de caractère expansif de la couche d'oxydes néoformée mis en évidence.

- Analyse au micro-Raman

Après un an de conservation en milieu aéré à humidité relative contrôlée, les observations au micro-Raman ont été effectuées au CEA. Pour chaque condition de conservation, une éprouvette avec « défaut max » (D1) et une éprouvette avec « défaut min » (N1) ont été

analysées (tableaux II-18, II-19 et II-20). Les spectres d'analyse, pour chaque échantillon, sont donnés en annexe (A-4).

Les zones d'analyse au micro-Raman sur les échantillons (avec et sans défaut d'interface) stockés en milieu aéré à HR(%) 80 sont présentées sur la Figure II-48. Les produits identifiés sur ces zones d'analyse sont donnés dans le Tableau II-18.

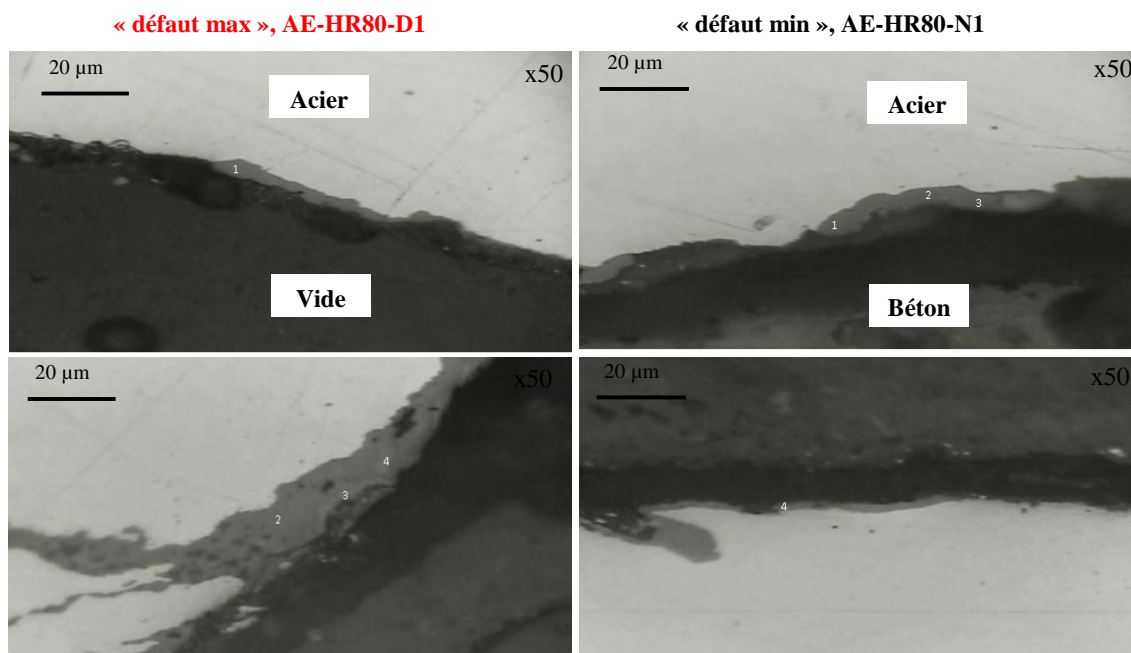


Figure II-48 : Zones d'analyse au micro-Raman après 1 an – milieu aéré à HR(%) 80

Tableau II-18 : Résultats d'analyse au micro-Raman des échantillons après 1 an en milieu aéré à HR(%) 80

Echantillon	Zone d'observation	Produits identifiés
AE-HR80-D1 (Milieu aéré, HR(%) 80 « défaut max »)	1	Magnétite
	2	Magnétite
	3	Hématite, Magnétite
	4	Hématite, Magnétite
AE-HR80-N1 (Milieu aéré, HR(%) 80 « défaut min »)	1	Magnétite
	2	Magnétite
	3	Hématite, Magnétite
	4	Magnétite

Les résultats des analyses au micro-Raman en coupe transversale sur les échantillons (avec ou sans défaut d'interface) après un an en milieu aéré à HR(%) = 80, montrent la présence de la magnétite et de l'hématite. Ces oxydes existaient à l'état initial. Ce sont des produits de

corrosion des aciers à chaud qui se sont formés au cours de la fabrication et du traitement thermique des armatures.

La couche d'oxydes néoformée n'est pas présente sur la section d'analyse de ces échantillons. Cependant, cela ne permet pas de conclure qu'ils n'existent pas sur la totalité de la surface d'acier. Il faudrait pour cela réaliser plusieurs coupes. Etant donné qu'il n'était pas possible de réaliser plusieurs coupes sur un même échantillon, des observations de la surface d'armature obtenue après fendage des éprouvettes sont réalisées afin de compléter les analyses en coupe.

Les zones d'analyse au micro-Raman sur les échantillons (avec et sans défaut d'interface) stockés en milieu aéré à HR(%) 90 sont présentées sur la **Figure II-49**. Les produits identifiés sur ces zones d'analyse sont donnés dans le **Tableau II-19**.

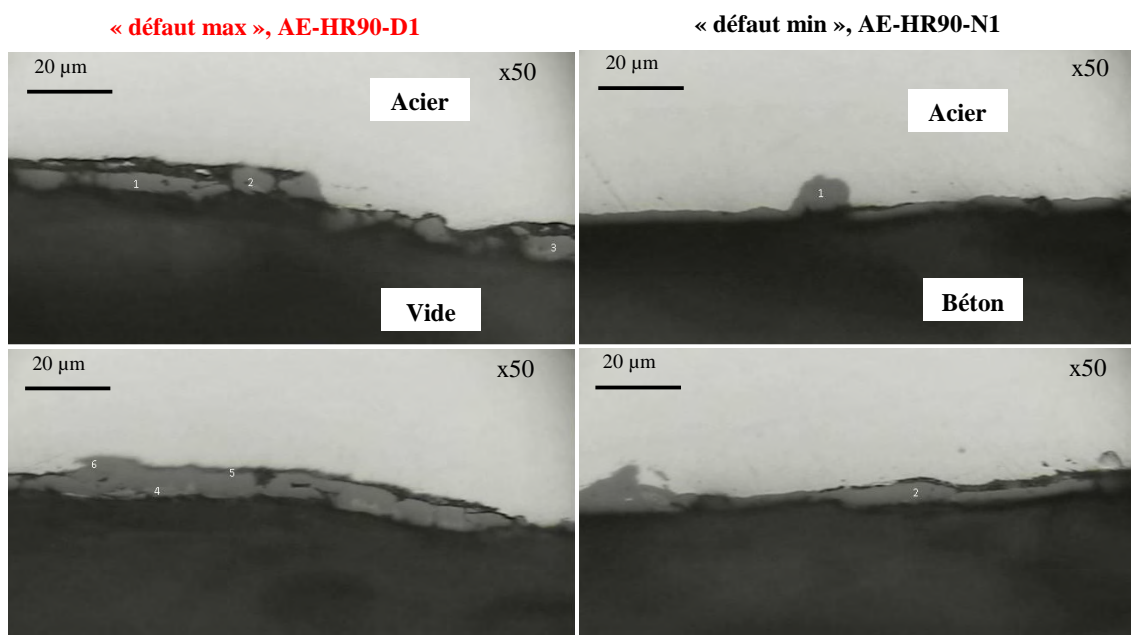


Figure II-49 : Zones d'analyse au micro-Raman après 1 an – milieu aéré à HR(%) 90

Tableau II-19 : Résultats d'analyse au micro-Raman des échantillons après 1 an en milieu aéré à HR(%) 90

Echantillon	Zone d'observation	Produits identifiés
AE-HR90-D1 (Milieu aéré, HR(%) 90 « défaut max »)	1	Magnétite
	2	Magnétite
	3	Magnétite
	4	Hématite
	5	Magnétite
	6	Wüstite
AE-HR90-N1 (Milieu aéré, HR(%) 90 « défaut min »)	1	Magnétite
	2	Magnétite

Les résultats des analyses au micro-Raman en coupe transversale sur les échantillons stockés un an en milieu aéré à HR(%) = 90 (avec et sans défaut), montrent la présence de la magnétite et de l'hématite voire de la wüstite. Ces oxydes existaient aussi à l'état initial.

Comme le cas précédant, La couche d'oxydes néoformée n'est pas présente sur la section d'analyse de ces échantillons.

Les zones d'analyse au micro-Raman sur les échantillons (avec et sans défaut d'interface) stockés en milieu aéré à HR(%) 95 sont présentées sur la **Figure II-50**. Les produits identifiés sur ces zones d'analyse sont donnés dans le **Tableau II-20**.

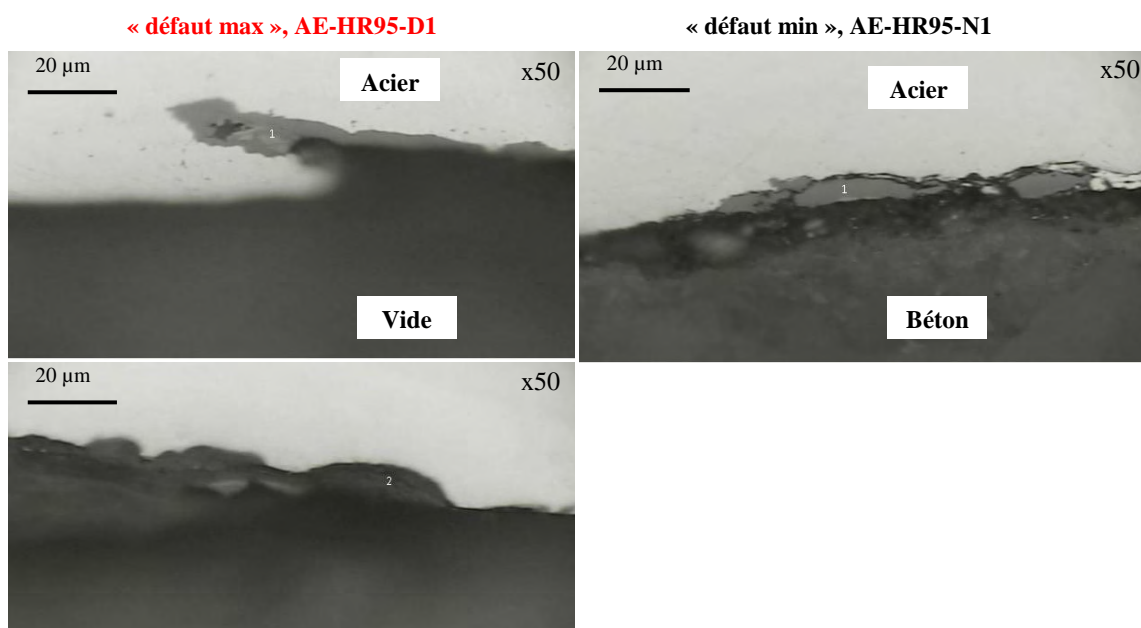


Figure II-50 : Zones d'analyse au micro-Raman après 1 an – milieu aéré à HR(%) 95

Tableau II-20 : Résultats d'analyse au micro-Raman des échantillons après 1 an en milieu aéré à HR(%) 95

Echantillon	Zone d'observation	Produits identifiés
AE-HR95-D1 (Milieu aéré, HR(%) 95 « défaut max »)	1	Magnétite
	2	Oxyhydroxyde de fer mal cristallisé
AE-HR95-N1 (Milieu aéré, HR(%) 95 « défaut min »)	1	Magnétite

Les résultats des analyses au micro-Raman en coupe transversale sur les échantillons stockés un an en milieu aéré à HR(%) = 95 (avec et sans défaut), montrent la présence de la magnétite et d'un oxyhydroxyde de fer mal cristallisé. Ce produit a été formé au cours de la période de conservation en milieu aéré à HR(%) contrôlée pendant un an.

- Etat de surface après fendage

Etant donné que les analyses au micro-Raman et au MEB-EDS en coupe ne couvrent qu'une très faible partie de la surface (quelques zones analysées par échantillon), les éprouvettes récupérées après les coupes, réalisées pour les analyses de surface (MEB-EDS et micro-Raman), ont été cassées par fendage afin d'observer visuellement l'état de surface des armatures. D'autres vues proviennent des éprouvettes conservées au LMDC et destinées à la détermination de la perte de masse. Les **figures II-51** et **II-52** montrent quelques vues des armatures récupérées après fendage. Pour chaque armature, la surface inférieure et la surface supérieure ont été observées, tout de suite après fendage, afin de comparer l'état de surface de la face de cohésion (face supérieure) avec celui de la face de décohésion (face inférieure) dans le cas d'une éprouvette avec « défaut max », ceci en comparaison avec les éprouvettes sans défaut d'interface.

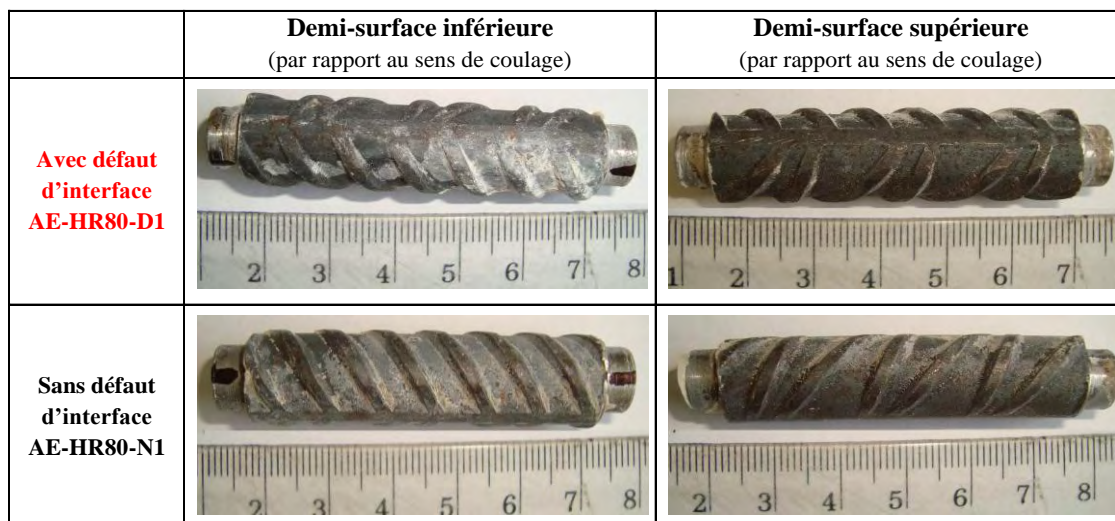


Figure II-51 : Observation de la surface des armatures après fendage – 1 an en milieu aéré à HR(%) 80

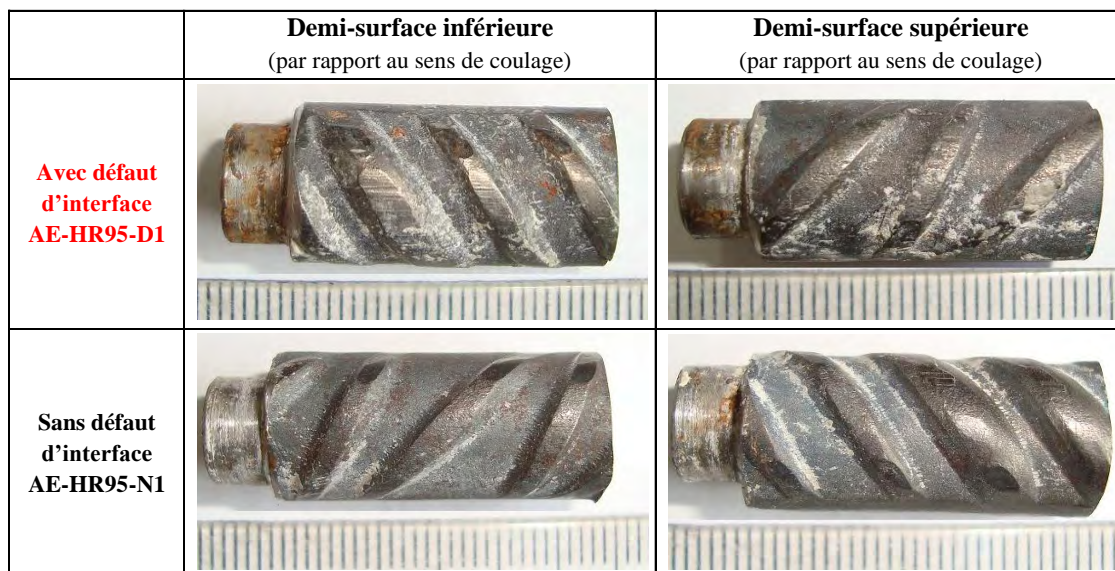


Figure II-52 : Observation de la surface des armatures après fendage – 1 an en milieu aéré à HR(%) 95

Après fendage des échantillons stockés en milieu aéré à HR(%) contrôlée, des taches de produits de corrosion ont été observées, immédiatement après enlèvement du béton, sur les surfaces des armatures du côté des décohésions acier-béton (faces inférieures) dans le cas des échantillons avec « défaut max ». Ces produits observés sur quelques zones d'analyse au micro-Raman peuvent correspondre à un oxyhydroxyde de fer mal cristallisé dans le cas des échantillons stockés en milieu aéré à HR(%) 95 ou à la couche riche en calcium observée au MEB-EDS sur la plupart des échantillons analysés et en priorité en présence de défauts.

Pour chaque échantillon, une seule coupe transversale est réalisée et analysée au micro-Raman. De plus, seulement des taches de produits de corrosion très dispersées ont été

observées sur les surfaces des armatures avec « défaut max » du côté de décohésion. Ces observations peuvent expliquer l'absence des spectres Raman correspondants aux taches de produits de corrosion observées.

A échéance d'un an, il apparaît une différence entre le cas « défaut min » et le cas « défaut max ». Les taches de produits de corrosion observées sur la partie inférieure des armatures des éprouvettes avec « défaut max » (côté décohésion) ne sont pas observées sur la partie supérieure de ces mêmes armatures. Elles ne sont pas non plus relevées sur la surface des armatures des éprouvettes avec « défaut min » (figures II-51 et II-52).

L'évolution de la densité de présence, des produits de corrosion observés, sur les surfaces des armatures avec le temps (échéances à 2 ans) sera présentée dans le paragraphe des résultats de caractérisation de surface à deux ans (cf. § II.4.2.4.4).

II.4.2.4.2 Caractérisation après un an en milieu désaéré à HR(%) contrôlée - Analyse au MEB-EDS

Après un an de conservation en milieu désaéré à humidité relative contrôlée, les observations au MEB-EDS ont été effectuées au LMDC. Pour chaque condition de conservation, une éprouvette avec « défaut max » (D1) et une éprouvette avec « défaut min » (N1) ont été analysées.

Les figures II-53 et II-54 montrent des exemples zones d'analyse sur les échantillons conservés un an en milieu désaéré à humidité relative contrôlée (HR(%) 80 et HR(%) 95).

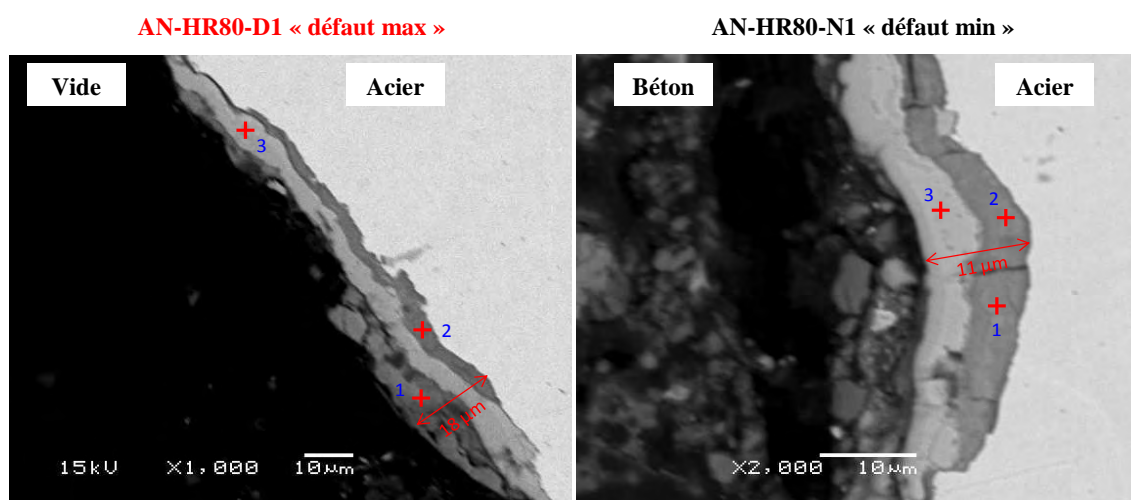


Figure II-53 : Zones d'analyse EDS après 1 an – milieu désaéré à HR(%) 80

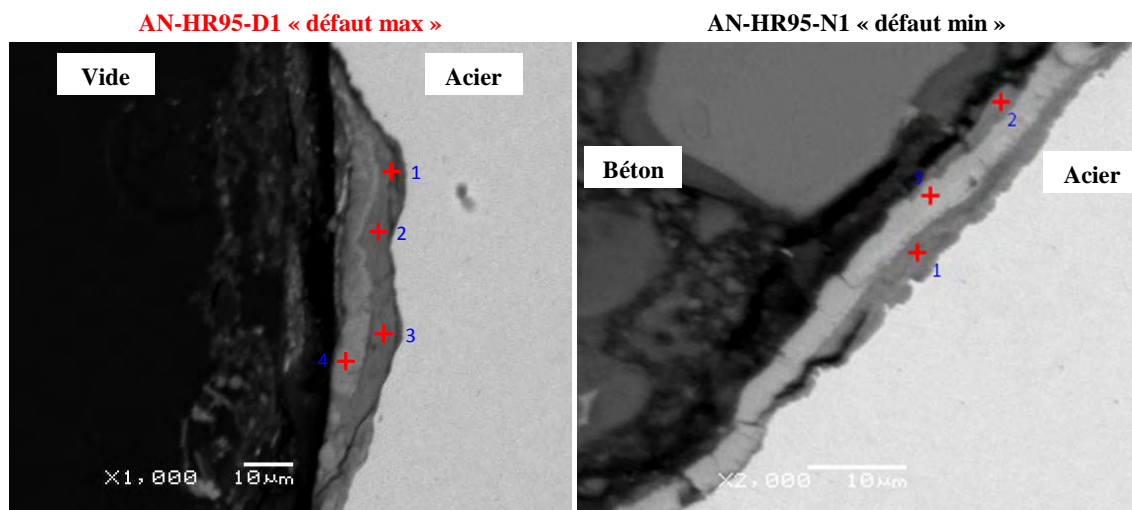


Figure II-54 : Zones d'analyse EDS après 1 an – milieu désaéré à HR(%) 95

Le **Tableau II-21** ressemble les pourcentages massiques des principaux éléments présents dans les zones analysées (Fe, O, Ca) sur les échantillons conservés en milieu désaéré à HR(%) contrôlée.

Tableau II-21 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse après 1 an en milieu désaéré à HR(%) contrôlée

Echantillon	Zone d'analyse	Pourcentage massique de l'élément (wt.%)		
		wt.% (Fe)	wt.% (Ca)	wt.% (O)
AN-HR80-D1 (Milieu désaéré, HR(%) 80 « défaut max »)	1	62,28	5,99	31,08
	2	54,90	7,52	36,67
	3	72,10	0,30	27,55
AN-HR80-N1 (Milieu désaéré, HR(%) 80 « défaut min »)	1	69,26	7,70	22,25
	2	70,83	8,05	19,91
	3	84,84	0,31	14,57
AN-HR95-D1 (Milieu désaéré, HR(%) 95 « défaut max »)	1	40,12	38,28	21,24
	2	47,72	23,80	26,49
	3	48,31	19,37	30,18
	4	61,19	6,08	32,15
AN-HR95-N1 (Milieu désaéré, HR(%) 95 « défaut min »)	1	55,51	11,52	31,68
	2	58,25	9,13	30,82
	3	76,29	0,50	22,96

Après un an de stockage en milieu désaéré à HR(%) contrôlée, les observations au MEB montrent, comme pour le milieu aéré, la formation d'une nouvelle couche d'oxydes des deux

côtés de l'interface métal-couche d'oxydes initiale. Cette couche néoformée est similaire à celle observée sur les échantillons conservés en milieu aéré (**Tableau II-16**). En effet, cette couche contient un pourcentage massique important en calcium (**Tableau II-21**).

L'évaluation de la proportion de l'armature recouverte par la couche néoformée sur la section d'analyse a été effectuée de la même manière qu'en milieu aéré à HR(%) contrôlée. Comme cité précédemment, la méthode consiste à mesurer la longueur de toutes les zones avec la couche néoformée le long du périmètre de l'interface acier-béton (**Figure II-45**).

Les résultats de quantification de la couche néoformée en fonction de l'état de l'interface acier-béton (avec ou sans défaut d'interface) sont présentés dans le **Tableau II-22** et la **Figure II-55**.

Tableau II-22 : Proportion du périmètre de la section d'analyse recouverte par la couche néoformée en fonction de l'interface acier-béton après 1 an en milieu désaéré à HR(%) contrôlée

Milieu désaéré		interface inférieur	interface supérieur
HR(%)	Défaut	$X_{inf} (\%) \pm 0,5$	$X_{sup} (\%) \pm 0,5$
80	Oui	8,2	4,1
80	Non	7,5	3,7
95	Oui	8,8	6,2
95	Non	3,2	1,5

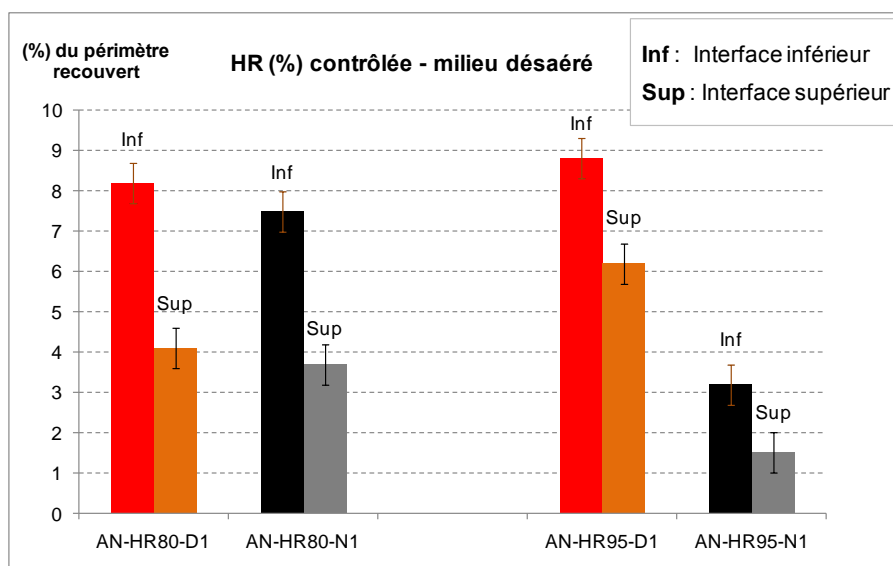


Figure II-55 : Quantification de la couche néoformée en fonction de l'état de l'interface acier-béton et en fonction du côté de caractérisation après 1 an en milieu désaéré à HR(%) contrôlée

En milieu désaéré, pour les échantillons présentant un défaut d'interface 8,2 à 8,8 % de la demi-circonférence inférieure (côté décohésion) est recouverte par la couche d'oxydes néoformée, contre 4,1 à 6,2 % sur la demi-circonférence supérieure (côté cohésion). Pour les échantillons sans défaut d'interface la proportion de la circonférence recouverte par la couche néoformée varie de 3,2 à 7,5 % pour la moitié inférieure de l'armature et de 1,5 à 3,7 % du côté supérieur. De plus, comme pour le cas aéré, les épaisseurs de la couche d'oxydes observées après un an restent similaires à celles mesurées à l'état initial (**Figure II-23**).

- Analyse au micro-Raman

Après un an de conservation en milieu désaéré à humidité relative contrôlée, les observations au micro-Raman ont été effectuées. Pour chaque condition de conservation, une éprouvette avec « défaut max » (D1) et une éprouvette avec « défaut min » (N1) ont été analysées. Les résultats sont présentés sous forme des tableaux d'identification des zones analysées. Les spectres d'analyse, pour chaque échantillon, sont donnés en annexe (**A-4**).

Les zones d'analyse au micro-Raman sur les échantillons (avec et sans défaut d'interface) stockés en milieu désaéré à HR(%) 80 sont présentées sur la **Figure II-56**. Les produits identifiés sur ces zones d'analyse sont donnés dans le **Tableau II-23**.

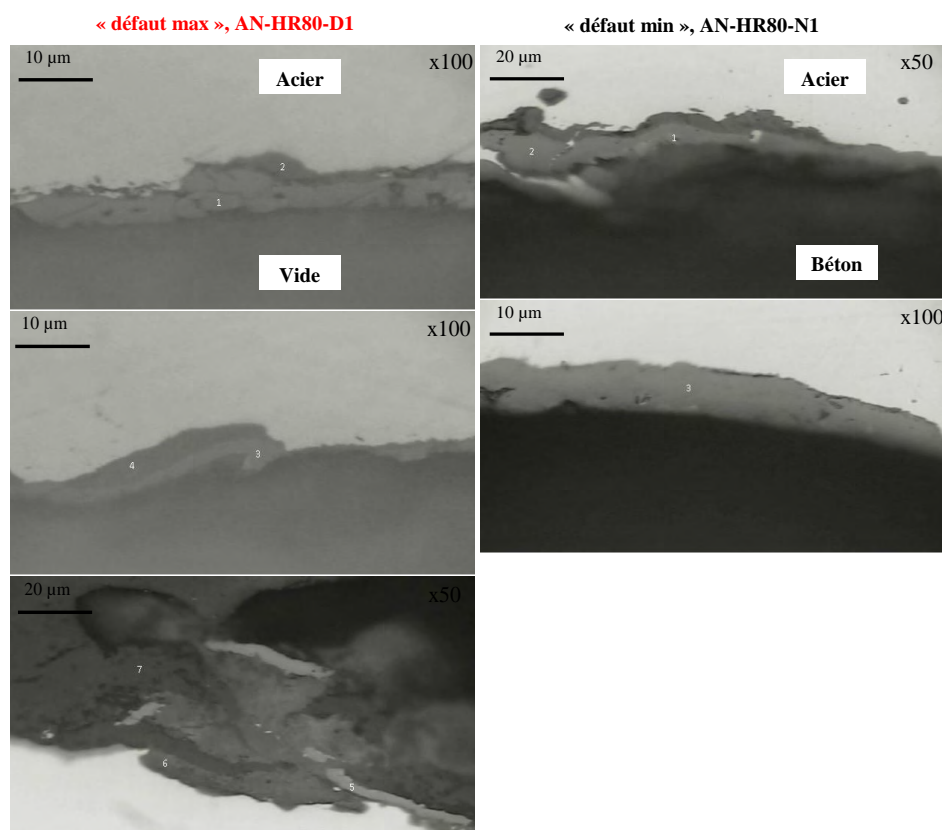


Figure II-56 : Zones d'analyse au micro-Raman après 1 an – milieu désaéré à HR(%) 80

Tableau II-23 : Résultats d'analyse au micro-Raman des échantillons après 1 an en milieu désaéré à HR(%) 80

Echantillon	Zone d'observation	Produits identifiés
AN-HR80-D1 (Milieu désaéré, HR(%) 80 « défaut max »)	1	Magnétite, Wüstite
	2	Oxyhydroxyde de fer mal cristallisé
	3	Magnétite
	4	Oxyhydroxyde de fer mal cristallisé
	5	Magnétite, Wüstite
	6	Oxyhydroxyde de fer mal cristallisé
	7	Oxyhydroxyde de fer mal cristallisé
AN-HR80-N1 (Milieu désaéré, HR(%) 80 « défaut min »)	1	Magnétite
	2	Magnétite
	3	Magnétite, Wüstite

Les résultats des analyses au micro-Raman en coupe transversale sur les échantillons stockés en milieu désaéré à HR(%) = 80 (AN-HR80-D1 et AN-HR80-N1), mettent en évidence la présence de la magnétite et de la wüstite sur la majorité des zones analysées. Comme cité précédemment, ces oxydes existaient à l'état initial avant coulage, ce sont les calamines adhérentes sur la surface des armatures qui se sont formées au cours de la fabrication et du traitement thermique des barres d'acier. D'autre part, une nouvelle couche d'oxydes a été observée à l'interface acier-couche d'oxydes initiale. La caractérisation au micro-Raman des zones concernées par la formation de cette nouvelle couche (points d'analyse 2, 4, 6 et 7 sur l'échantillon AN-HR80-D1) montre qu'il s'agit d'un oxyhydroxyde de fer mal cristallisé qui est un produit de corrosion des aciers dans le béton. Ce produit a déjà été observé en milieu aéré. Ce produit s'est formé au cours de la période de conservation en milieu désaéré à HR(%) contrôlée pendant un an.

Les zones d'analyse au micro-Raman sur les échantillons (avec et sans défaut d'interface) stockés en milieu désaéré à HR(%) 95 sont présentés sur la **Figure II-57**. Le **Tableau II-24** montre les produits identifiés sur les zones analysées des échantillons stockés en milieu désaéré à HR(%) 95.

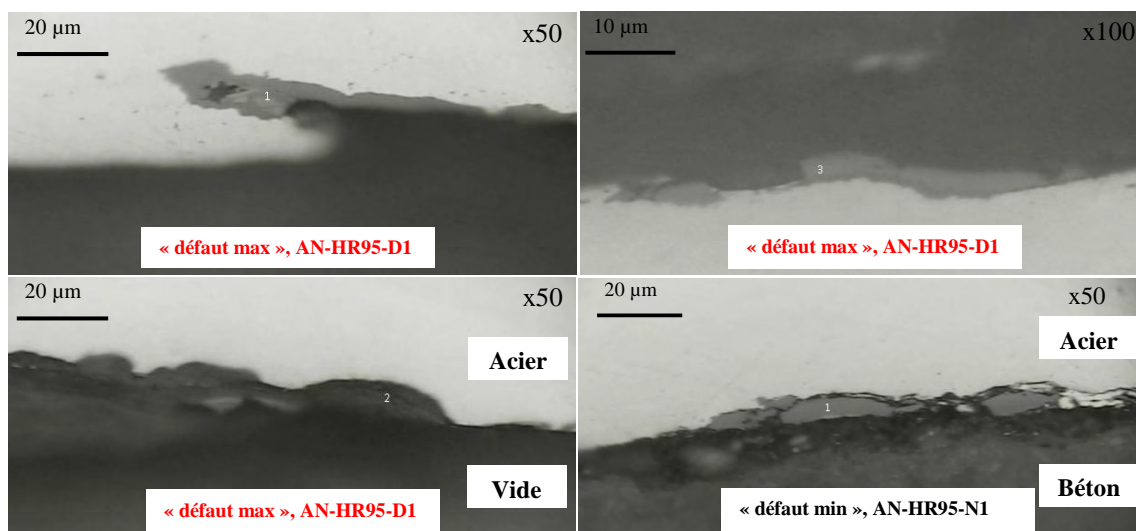


Figure II-57 : Zones d'analyse au micro-Raman après 1 an – milieu désaéré à HR(%) 95

Tableau II-24 : Résultats d'analyse au micro-Raman des échantillons après 1 an en milieu désaéré à HR(%) 95

Echantillon	Zone d'observation	Produits identifiés
AN-HR95-D1 (Milieu désaéré, HR(%) 95 « défaut max »)	1	Magnétite
	2	Oxyhydroxyde de fer mal cristallisé
	3	Magnétite
AN-HR95-N1 (Milieu désaéré, HR(%) 95 « défaut min »)	1	Magnétite

Les résultats des analyses en coupe au micro-Raman sur les échantillons stockés en milieu désaéré à HR(%) = 95 (AN-HR95-D1 et AN-HR95-N1) montrent la présence de la magnétite sur les zones analysées des deux échantillons (avec et sans défaut). De plus, un oxyhydroxyde de fer mal cristallisé a été de nouveau identifié sur l'échantillon avec défaut d'interface (AN-HR95-D1).

- Etat de surface après fendage

Les figures II-58 et II-59 montrent quelques vues des armatures récupérées après fendage. Pour chaque armature, la surface inférieure et la surface supérieure ont été observées, tout de suite après fendage, afin de comparer l'état de surface entre la face de cohésion (face supérieure) et de décohésion (face inférieure) dans le cas d'une éprouvette avec « défaut max », ceci en comparaison avec les éprouvettes sans défaut d'interface.

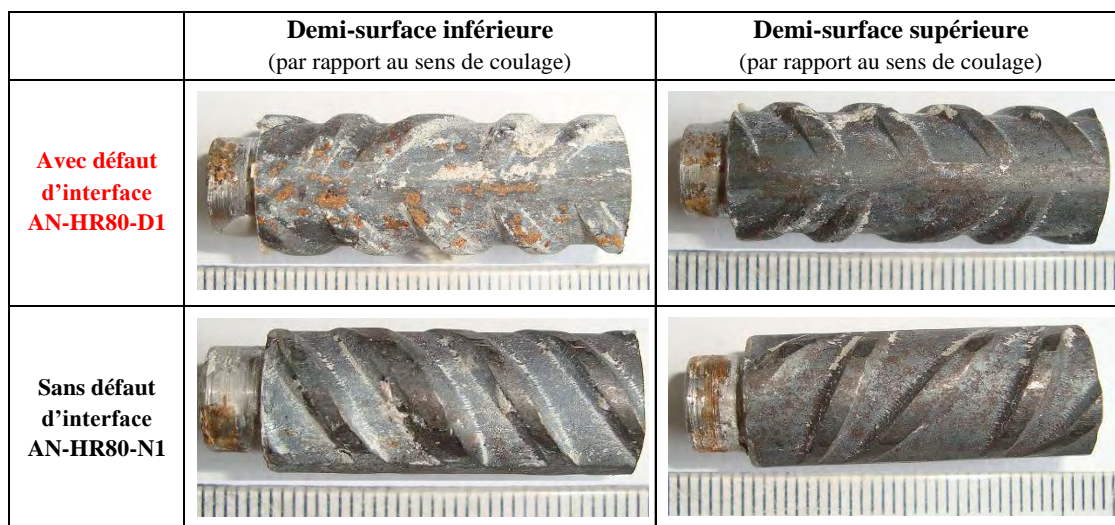


Figure II-58 : Observation de la surface des armatures après fendage – 1 an en milieu désaéré à HR(%) 80

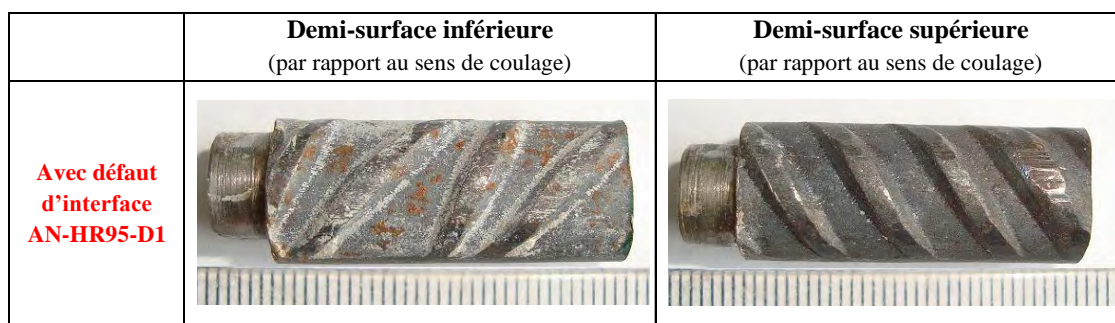


Figure II-59 : Observation de la surface des armatures après fendage – 1 an en milieu désaéré à HR(%) 95 (éprouvette avec « défaut max »)

Après fendage des échantillons stockés en milieu désaéré à HR(%) contrôlée, il apparaît une différence entre les échantillons avec et sans défaut d'interface. En effet, dans le cas des échantillons avec « défaut max », des taches de produits de corrosion ont été observées sur les surfaces des armatures du côté des décohésions acier-béton (faces inférieures). Ces taches ne sont pas observées sur la partie supérieure des armatures avec défaut d'interface. Elles ne sont pas non plus relevées sur la surface des armatures des éprouvettes avec « défaut min ». Ces produits peuvent correspondre à l'oxyhydroxyde de fer mal cristallisé (identifié au micro-Raman) ou à la couche riche en calcium (observée au MEB-EDS). A noter que les échantillons conservés un an en milieu désaéré présentent une plus forte densité de taches de produits de corrosion que ceux conservés en milieu aéré (**figures II-51 et II-52**).

II.4.2.4.3 Caractérisation après un an en milieu désaéré saturé « eau de site »

Après un an de conservation en milieu désaéré saturé « eau de site », les observations au MEB-EDS sur les échantillons stockés dans ces conditions de conservation ont été effectuées. Comme cité précédemment au paragraphe (II.2.2.2) pour cette partie, deux conditions de conservation ont été choisies : milieu désaéré « eau de site » à 25°C (AN-ES25) ou à 50°C (AN-ES50).

Pour chaque condition de conservation, une éprouvette avec « défaut max » (D1) et une éprouvette avec « défaut min » (N1) ont été analysées.

Les figures II-60 et II-61 montrent des zones d'analyse sur les échantillons conservés un an en milieu désaéré saturé (« eau de site » à 25 °C et à 50 °C).

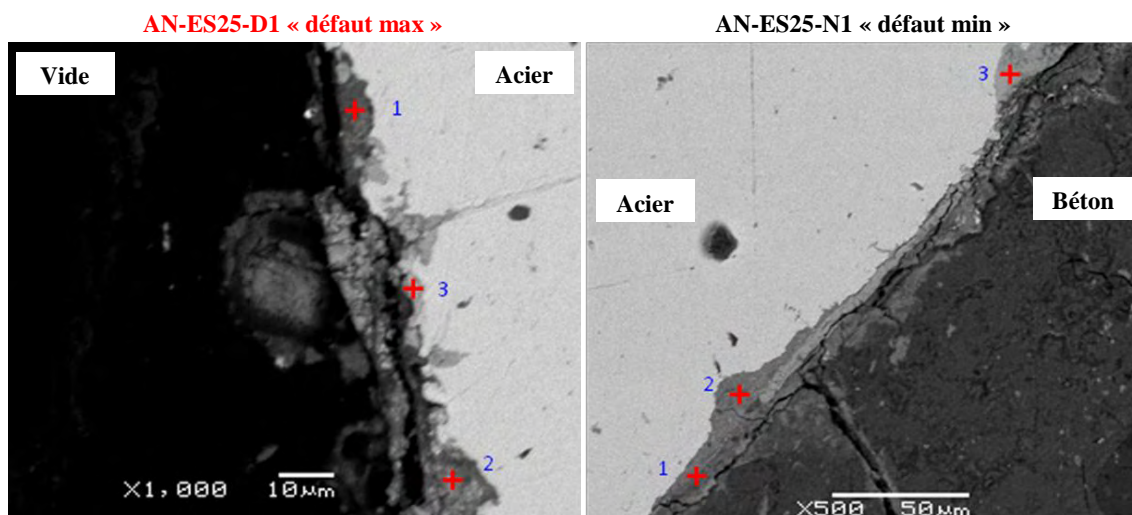


Figure II-60 : Zones d'analyse EDS après 1 an – milieu désaéré « eau de site » à 25 °C

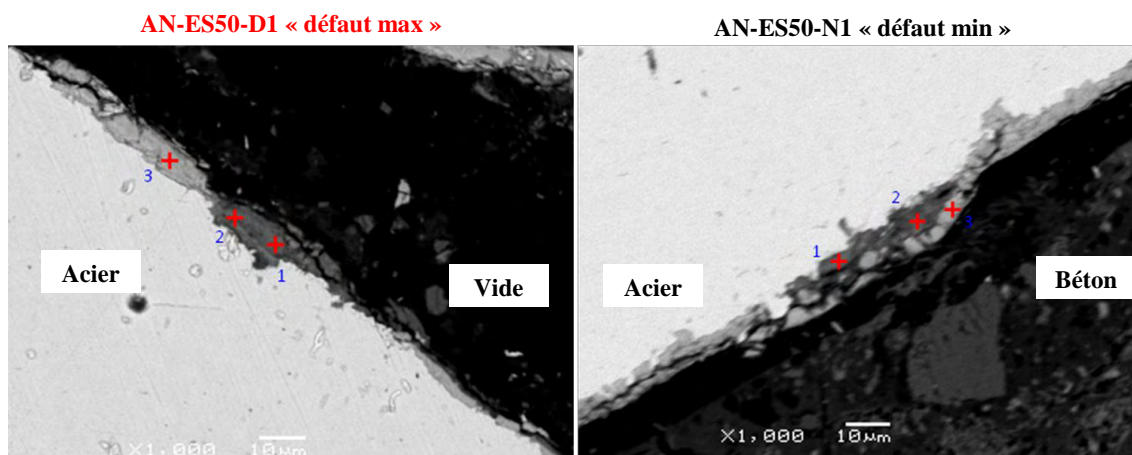


Figure II-61 : Zones d'analyse EDS après un an – milieu désaéré « eau de site » à 50 °C

Le **Tableau II-25** ressemble les pourcentages massiques des principaux éléments présents dans les zones analysées (Fe, O, Ca) sur les échantillons conservés un an en milieu désaéré saturé « eau de site » à 25 °C et à 50 °C.

Tableau II-25 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse – milieu désaéré saturé « eau de site »

Echantillon	Zone d'analyse	Pourcentage massique de l'élément (wt.%)		
		wt.% (Fe)	wt.% (Ca)	wt.% (O)
AN-ES25-D1 (Milieu désaéré, eau de site à 25 °C « défaut max »)	1	53,05	12,08	32,87
	2	63,67	4,47	30,90
	3	77,09	0,73	21,58
AN-ES25-N1 (Milieu désaéré, eau de site à 25 °C « défaut min »)	1	63,31	4,07	32,00
	2	53,65	6,55	37,23
	3	68,99	0,42	30,59
AN-ES50-D1 (Milieu désaéré, eau de site à 50 °C « défaut max »)	1	25,25	28,64	45,51
	2	29,39	25,20	44,75
	3	67,60	0,24	32,03
AN-ES50-N1 (Milieu désaéré, eau de site à 50 °C « défaut min »)	1	39,81	22,03	37,94
	2	29,92	15,64	54,33
	3	70,00	1,61	28,22

Les observations au MEB en coupe après un an en milieu désaéré « eau de site » à 25 et 50 °C montrent, comme pour le milieu aéré ou désaéré à HR(%) contrôlée, la formation d'une nouvelle couche riche en calcium. Cette couche d'oxydes néoformée après un an de conservation a été observée sur tous les échantillons analysés (stockés en « eau de site » désaérée). Un pourcentage massique de calcium plus élevé dans le cas des échantillons conservés en « eau de site » à 50 °C a été observé.

L'évaluation de la proportion de l'armature recouverte par la couche néoformée sur la section d'analyse a été effectuée de la même manière qu'en milieu aéré ou désaéré à HR(%) contrôlée. Les résultats de quantification de la couche néoformée en fonction de l'état de l'interface acier-béton (avec ou sans défaut d'interface) sont présentés dans le **Tableau II-26** et la **Figure II-62**.

Tableau II-26 : Proportion du périmètre de la section d'analyse recouverte par la couche néoformée en fonction de l'interface acier-béton après 1 an en milieu désaéré

Milieu désaéré		interface inférieur	interface supérieur
Eau de site	Défaut	$X_{inf} (\%) \pm 0,5$	$X_{sup} (\%) \pm 0,5$
T = 25 °C	Oui	4,3	2,2
T = 25 °C	Non	2,5	3,9
T = 50 °C	Oui	3,4	0,9
T = 50 °C	Non	0,8	0,8

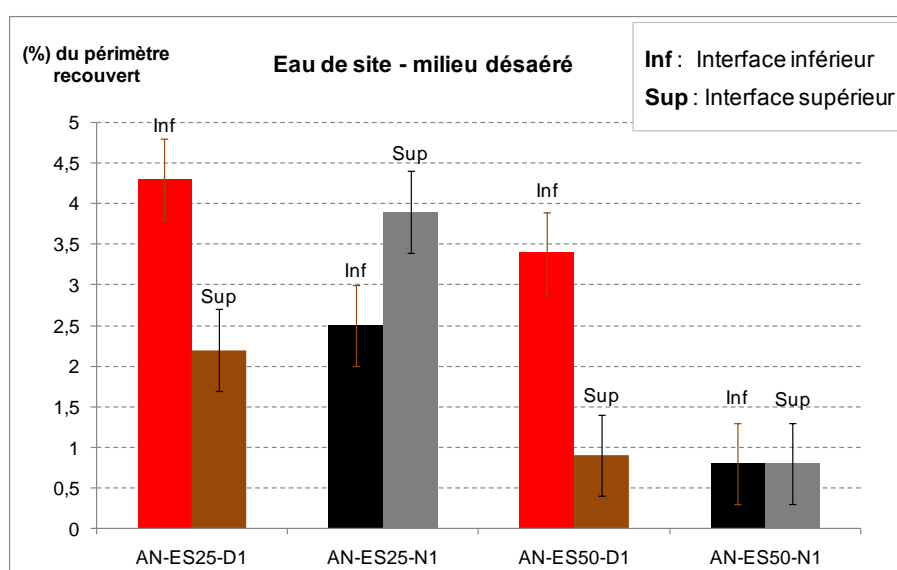


Figure II-62 : Quantification de la couche formée en fonction de l'interface acier-béton et en fonction du côté de caractérisation après 1 an en milieu désaéré « eau de site »

En milieu désaéré saturé « eau de site », pour les échantillons présentant un défaut d'interface 3,4 à 4,3 % de la demi-circonférence inférieure (côté décohesion) est recouverte par la nouvelle couche d'oxydes néoformée, contre 0,9 à 2,2 % sur la demi-circonférence supérieure (côté cohésion). Pour les échantillons sans défaut d'interface la proportion de la circonférence recouverte par la couche néoformée varie en fonction de la température de 0,8 à 2,5 % pour la moitié inférieure de l'armature et de 0,8 à 3,9 % du côté supérieur. De plus, comme pour le cas en HR(%) contrôlée, les épaisseurs de la couche d'oxydes observées après un an restent similaires à celles mesurées à l'état initial (Figure II-23).

II.4.2.4.4 Caractérisation après deux ans en milieu aéré à HR(%) contrôlée - Analyse au MEB-EDS

Après deux ans de conservation en milieu aéré à humidité relative contrôlée, deux autres échantillons de chaque condition de conservation ont été analysés (une éprouvette avec « défaut max » (D2) et une éprouvette avec « défaut min » (N2)).

Des exemples des zones d'analyse sur les échantillons sélectionnés (HR(%) 80 et HR(%) 95) après deux ans de conservation en milieu aéré à humidité relative contrôlée sont présentés sur les figures II-63 et II-64.

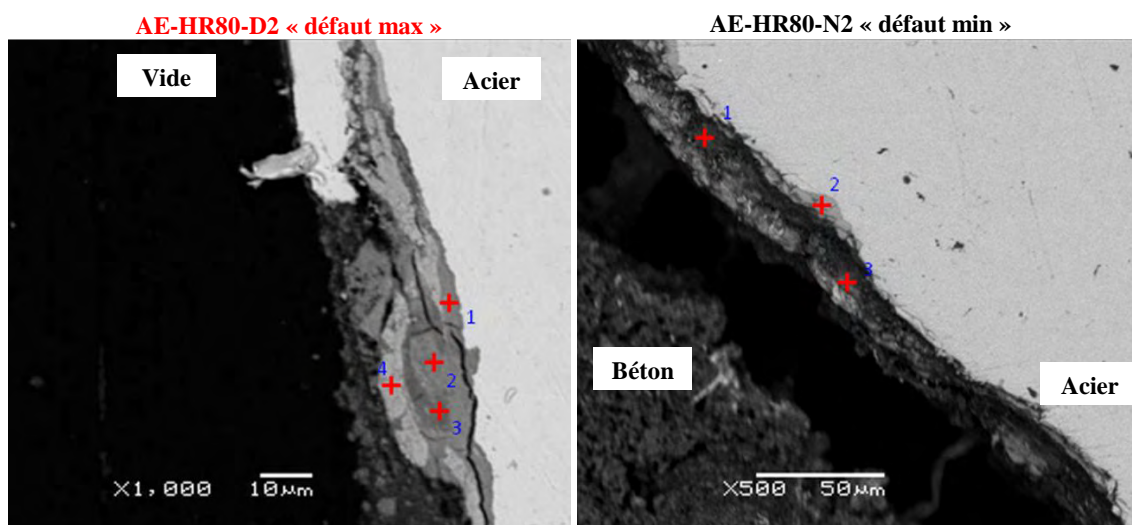


Figure II-63 : Zones d'analyse EDS après 2 ans – milieu aéré à HR(%) 80

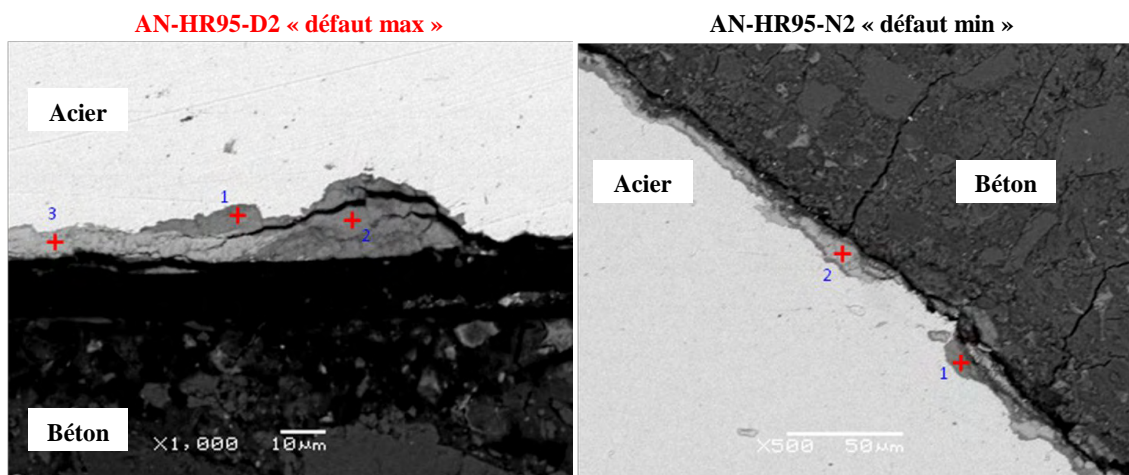


Figure II-64 : Zones d'analyse EDS après 2 ans – milieu aéré à HR(%) 95

Le **Tableau II-27** ressemble les pourcentages massiques des principaux éléments présents dans les zones analysées (Fe, O, Ca) sur les échantillons conservés en milieu aéré à HR(%) contrôlée pendant deux ans (échéance 2).

Tableau II-27 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse – échéance à 2 ans en milieu aéré à HR(%) contrôlée

Echantillon	Zone d'analyse	Pourcentage massique de l'élément (wt.%)		
		wt.% (Fe)	wt.% (Ca)	wt.% (O)
AE-HR80-D2 (Milieu aéré, HR(%) 80 « défaut max »)	1	65,63	3,54	30,05
	2	66,04	4,75	28,59
	3	77,00	9,69	10,71
	4	70,03	0,94	28,37
AE-HR80-N2 (Milieu aéré, HR(%) 80 « défaut min »)	1	25,80	24,60	45,20
	2	34,45	23,66	36,29
	3	83,85	0,44	15,55
AE-HR95-D2 (Milieu aéré, HR(%) 95 « défaut max »)	1	58,65	6,32	34,31
	2	55,92	6,03	37,34
	3	77,89	0,57	21,43
AE-HR95-N2 (Milieu aéré, HR(%) 95 « défaut min »)	1	43,89	6,45	49,13
	2	74,74	0,60	24,59

Les observations au MEB en coupe après deux ans de conservation en milieu aéré à HR(%) contrôlée confirment la présence de la couche néoformée caractérisée à l'échéance d'un an.

Une diminution de la densité des zones avec la couche néoformée à l'interface acier-béton a été observée. La quantification de cette couche d'oxydes après deux ans de conservation en milieu aéré à HR(%) contrôlée a été effectuée de la même manière que pour l'échéance à un an. L'évaluation de la proportion de l'armature recouverte par cette couche néoformée en fonction de l'état de l'interface acier-béton est présentée dans le **Tableau II-28** et la **Figure II-65**.

Tableau II-28 : Proportion du périmètre de la section d'analyse recouverte par la couche néoformée en fonction de l'interface acier-béton après 2 ans en milieu aéré à HR(%) contrôlée

Milieu aéré		interface inférieur	interface supérieur
HR(%)	Défaut	X _{inf} (%) ± 0,5	X _{sup} (%) ± 0,5
80	Oui	2,6	1,4
80	Non	1,7	2,4
95	Oui	2,1	0,9
95	Non	1,5	1,9

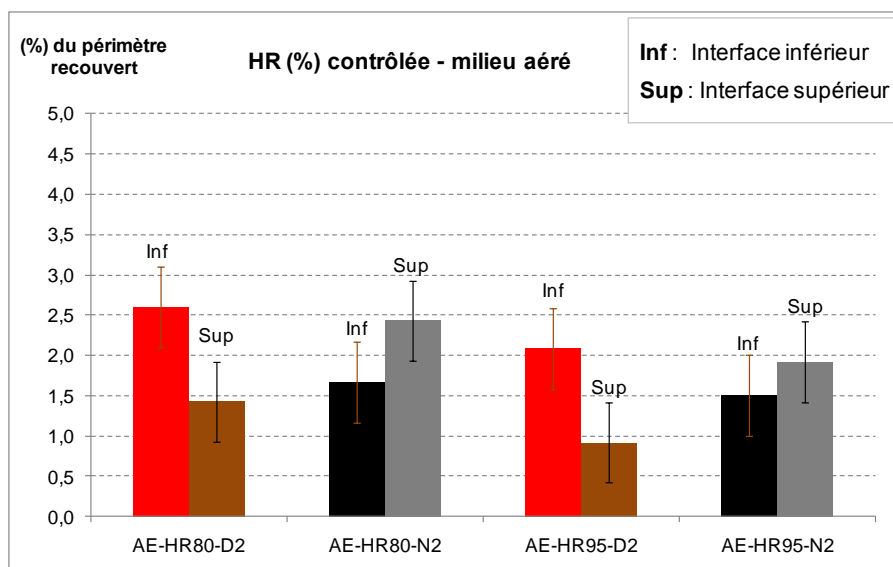


Figure II-65 : Quantification de la couche formée en fonction de l'interface acier-béton après 2 ans de conservation en milieu aéré à HR(%) contrôlée

Après deux ans en milieu aéré, pour les échantillons présentant un défaut d'interface 2,1 à 2,6 % de la demi-circonférence inférieure (côté décohésion) est recouverte par la couche d'oxydes néoformée, contre 0,9 à 1,4 % sur la demi-circonférence supérieure (côté cohésion). Pour les échantillons sans défaut d'interface la proportion de la circonférence recouverte par la couche néoformée varie de 1,5 à 1,7 % pour la moitié inférieure de l'armature et de 2,4 à 1,9 % du côté supérieur. Les quantités d'oxydes formés constituant la couche néoformée (contenant du calcium) sont toujours plus importantes du côté de défaut.

Finalement, la couche néoformée existe en plus faible quantité après deux ans de conservation en milieu aéré à HR(%) contrôlée qu'après un an. Une diminution des pourcentages des zones avec la couche néoformée a été observée sur tous les échantillons analysés. De plus, comme pour l'échéance à un an, les épaisseurs de la couche d'oxydes néoformée observées après un an restent similaires à celles mesurées à l'état initial (**Figure II-23**).

- Etat de surface après fendage

Après deux ans de conservation en milieu aéré à HR(%) contrôlée, comme à l'échéance d'un an, les surfaces des armatures récupérées après fendage ont été observées. Les **figures II-66** et **II-67** montrent quelques vues des surfaces de ces armatures. Pour chaque armature, la surface inférieure et la surface supérieure ont été observées séparément afin de comparer l'état de surface entre la face de cohésion (face supérieure) et de décohésion (face inférieure) dans le cas d'une éprouvette avec « défaut max », ceci en comparaison avec les éprouvettes sans défaut d'interface.

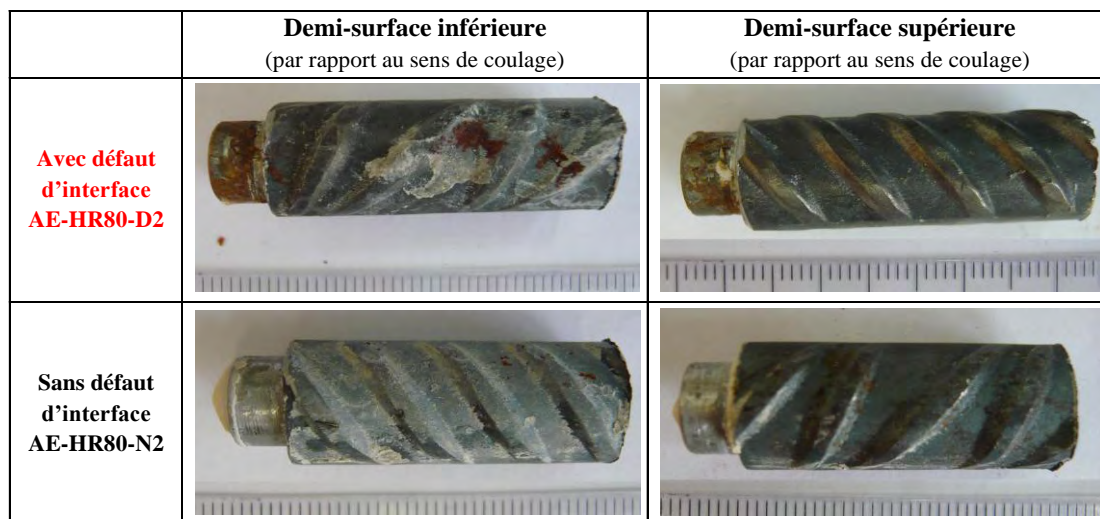


Figure II-66 : Observation de la surface des armatures après fendage – 2ans en milieu aéré à HR(%) 80

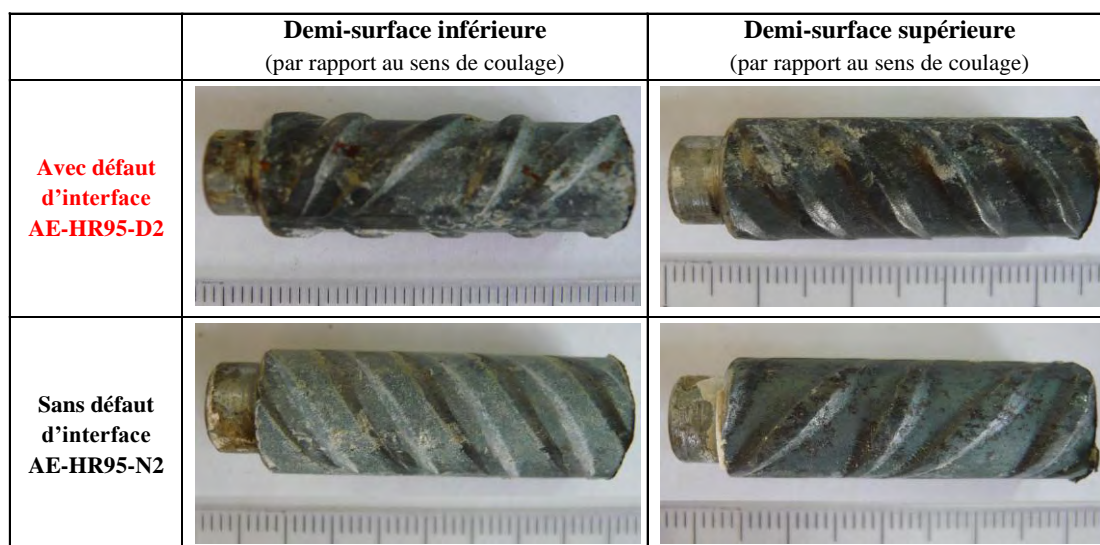


Figure II-67 : Observation de la surface des armatures après fendage – 2ans en milieu aéré à HR(%) 95

Après fendage des échantillons stockés en milieu aéré à HR(%) contrôlée, la présence des taches de produits de corrosion sur les surfaces des armatures du côté des décohésions acier-béton (faces inférieures) dans le cas des échantillons avec « défaut max » est confirmée. Ces taches observées peuvent correspondre à l'oxyhydroxyde de fer mal cristallisé caractérisé sur quelques zones d'analyse au micro-Raman pendant la première échéance (un an) ou à la couche riche en calcium observée au MEB-EDS sur la plupart des échantillons analysés et en priorité en présence de défauts.

II.4.2.4.5 *Caractérisation après deux ans en milieu désaéré à HR(%) contrôlée*
 - Analyse au MEB-EDS

Après deux ans de conservation en milieu désaéré à humidité relative contrôlée, deux autres échantillons de chaque condition de conservation ont été analysés (une éprouvette avec « défaut max » (D2) et une éprouvette avec « défaut min » (N2)).

Des exemples des zones d'analyse sur les échantillons analysés (HR(%) 80 et HR(%) 95) après deux ans de conservation en milieu aéré à humidité relative contrôlée sont présentés sur les figures II-68 et II-69.

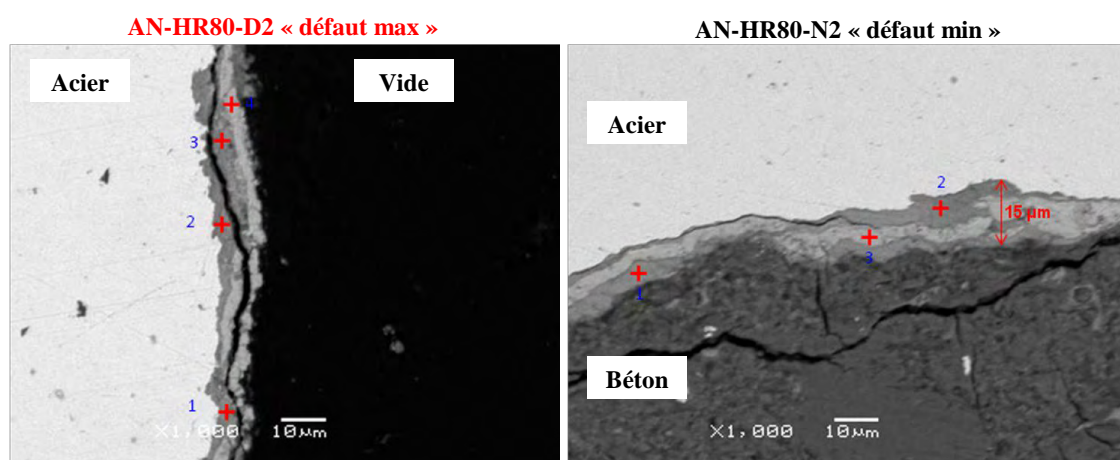


Figure II-68 : Zones d'analyse EDS après 2 ans – milieu désaéré à HR(%) 80

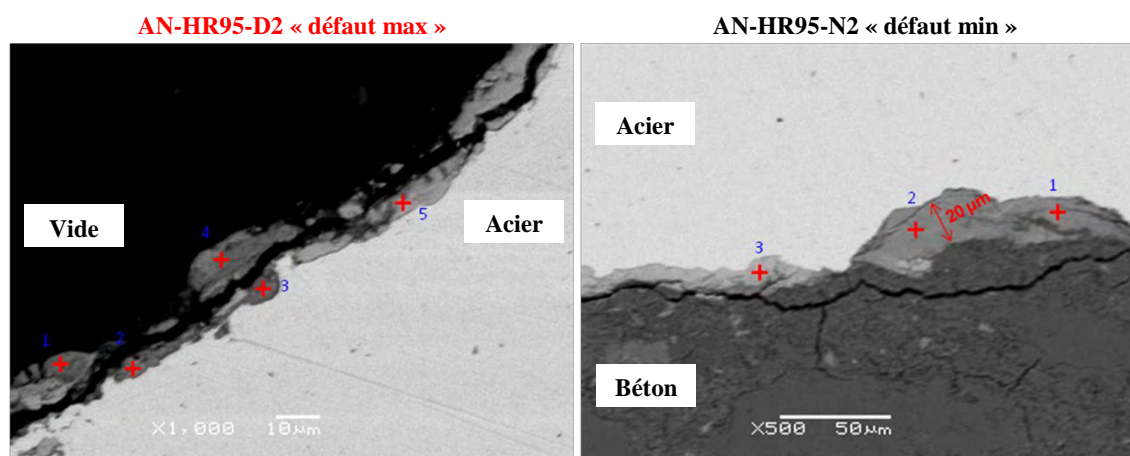


Figure II-69 : Zones d'analyse EDS après 2 ans – milieu désaéré à HR(%) 95

Le **Tableau II-29** ressemble les pourcentages massiques des principaux éléments présents dans les zones analysées (Fe, O, Ca) sur les échantillons conservés en milieu désaéré à HR(%) contrôlée pendant deux ans (échéance 2).

Tableau II-29 : Pourcentages massiques des éléments existants sur les zones d'analyse – échéance à 2 ans en milieu désaéré à HR(%) contrôlée

Echantillon	Zone d'analyse	Pourcentage massique de l'élément (wt.%)		
		wt.% (Fe)	wt.% (Ca)	wt.% (O)
AN-HR80-D2 (Milieu désaéré, HR(%) 80 « défaut max »)	1	50,14	4,37	44,66
	2	58,92	6,44	33,81
	3	61,19	4,03	34,05
	4	67,03	0,69	32,13
AN-HR80-N2 (Milieu désaéré, HR(%) 80 « défaut min »)	1	61,76	4,09	33,61
	2	56,04	7,16	35,95
	3	72,87	0,56	26,28
AN-HR95-D2 (Milieu désaéré, HR(%) 95 « défaut max »)	1	39,42	30,20	28,91
	2	31,29	32,52	34,93
	3	31,47	26,86	39,70
	4	30,75	28,48	39,09
	5	77,14	1,35	21,27
AN-HR95-N2 (Milieu désaéré, HR(%) 95 « défaut min »)	1	58,76	11,20	28,70
	2	55,87	8,93	34,05
	3	77,22	0,36	22,27

Les résultats des observations au MEB en coupe de la surface des armatures après deux ans de conservation en milieu désaéré à HR(%) contrôlée confirment la présence de la couche néoformée caractérisée à l'échéance d'un an (couche d'oxydes avec un pourcentage massique important en calcium). La caractérisation élémentaire (EDS) montre que le pourcentage massique du calcium au sein de cette couche néoformée varie entre 4 % à 33 %. Une diminution du pourcentage massique en fer sur les zones de formation de cette couche d'oxydes (zones avec un pourcentage massique important en calcium), a été observée pour tous les échantillons analysés.

L'évaluation du taux de la couche néoformée a été effectuée de la même manière que pour l'échéance à un an. Les résultats de l'évaluation du taux de la couche néoformée en fonction de l'interface acier-béton (avec ou sans défaut d'interface) sont présentés dans le **Tableau II-30** et le diagramme de la **Figure II-70**.

Tableau II-30 : Proportion du périmètre de la section d'analyse recouverte par la couche néoformée en fonction de l'interface acier-béton après 2 ans en milieu désaéré à HR(%) contrôlée

Milieu désaéré		interface inférieur	interface supérieur
HR(%)	Défaut	$X_{inf} (\%) \pm 0,5$	$X_{sup} (\%) \pm 0,5$
80	Oui	4,8	2,1
80	Non	1,9	3,0
95	Oui	5,8	2,6
95	Non	1,3	1,2

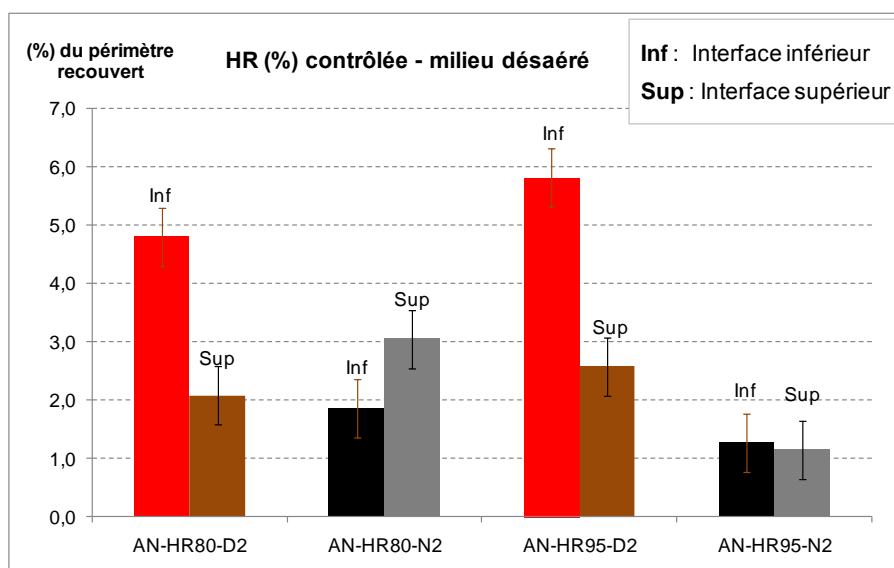


Figure II-70 : Quantification de la couche formée en fonction de l'interface acier-béton après 2 ans de conservation en milieu désaéré à HR(%) contrôlée

Après deux ans en milieu désaéré, pour les échantillons présentant un défaut d'interface 4,8 à 5,8 % de la demi-circonférence inférieure (côté décohésion) est recouverte par la nouvelle couche d'oxydes néoformée, contre 2,1 à 2,6 % sur la demi-circonférence supérieure (côté cohésion). Pour les échantillons sans défaut d'interface la proportion de la circonférence recouverte par la couche néoformée varie de 1,3 à 1,9 % pour la moitié inférieure de l'armature et de 1,2 à 3 % du côté supérieur. Les quantités d'oxydes formés constituant la couche néoformée (contenant du calcium) sont toujours plus importantes du côté de défaut.

Finalement, la couche néoformée existe en plus faible quantité après deux ans de conservation en milieu désaéré à HR(%) contrôlée qu'après un an. Une diminution des pourcentages des zones avec la couche néoformée a été observée sur tous les échantillons analysés. De plus, comme pour l'échéance à un an, les épaisseurs de la couche d'oxydes néoformée observées après un an restent similaires à celles mesurées à l'état initial (**Figure II-23**).

- Etat de surface après fendage

Afin d'observer l'état de surface des armatures après deux ans de conservation en milieu désaéré à humidité relative contrôlée, les échantillons récupérés après la coupe effectuée pour réaliser les analyses de surface ont été cassés. Les **figures II-71 et II-72** montrent quelques vues des surfaces de ces armatures. Pour chaque armature, la surface inférieure et la surface supérieure ont été observées afin de comparer l'état de surface entre la face de cohésion (face supérieure) et de décohésion (face inférieure) dans le cas d'une éprouvette avec « défaut max » (D2), ceci en comparaison avec les éprouvettes sans défaut d'interface (N2).

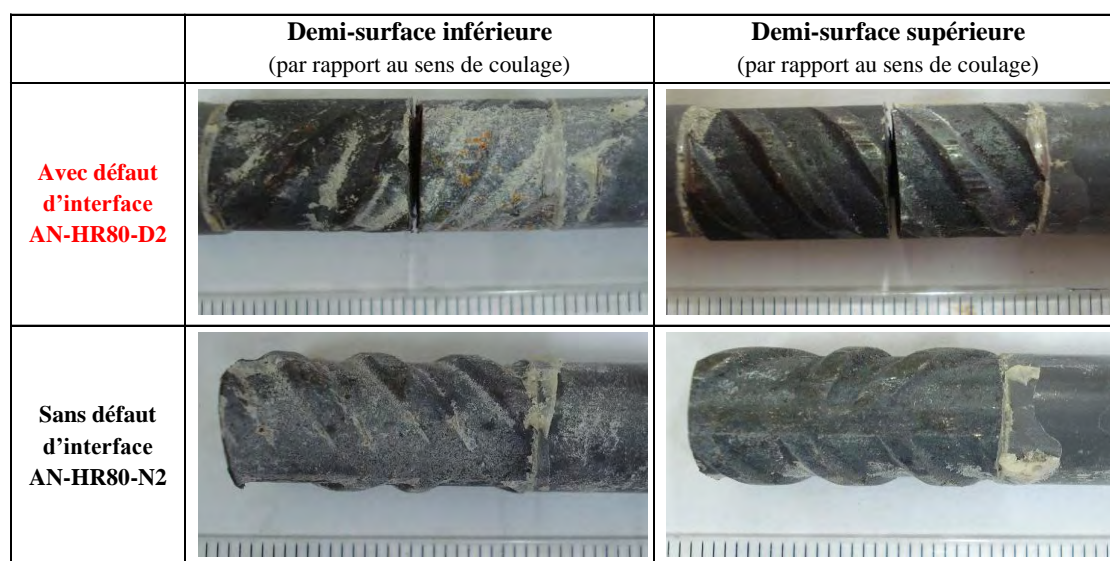


Figure II-71 : Observation de la surface des armatures après 2 ans en milieu désaéré à HR(%) 80

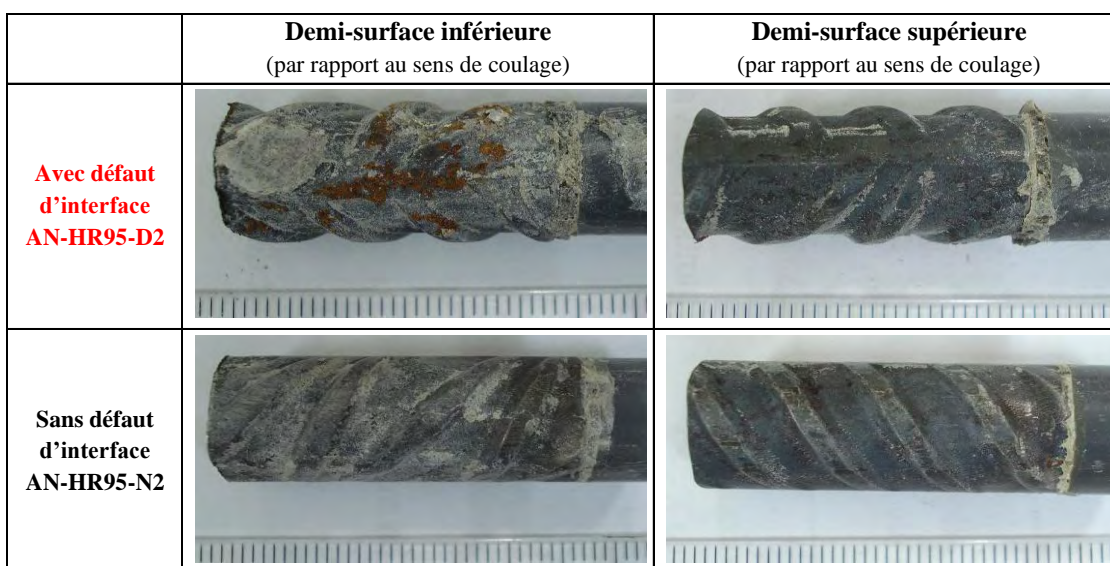


Figure II-72 : Observation de la surface des armatures après 2 ans en milieu désaéré à HR(%) 95

L'observation de l'état de surface des armatures après fendage des échantillons conservés deux ans en milieu désaéré à HR(%) contrôlée, montre la présence des taches de produits de corrosion sur les surfaces des armatures du côté des décohésions acier-béton (faces inférieures) dans le cas des échantillons avec « défaut max ». Ces observations confirment les résultats de la première échéance. Comme pour les autres modes de conservation, ces taches observées peuvent correspondre à l'oxyhydroxyde de fer mal cristallisé caractérisé sur quelques zones d'analyse au micro-Raman pendant la première échéance (un an) ou à la couche néoformée riche en calcium observée au MEB-EDS sur la plupart des échantillons analysés et en priorité en présence de défauts.

La quantité et la dispersion de ces taches sur la surface des échantillons après deux ans en milieu désaéré à HR(%) contrôlée peuvent aussi expliquer la diminution des pourcentages des zones avec la couche néoformée (**Figure II-70**). En effet une seule coupe à travers chaque échantillon est réalisée.

II.4.3 Interprétations et conclusions

Après deux ans de corrosion à l'état passif, les résultats des analyses de surface en coupe (micro-Raman et MEB-EDS) sur tous les échantillons (milieu aéré ou désaéré à HR(%) contrôlée ou en milieu saturé) montrent la présence d'oxydes produits de corrosion des aciers à chaud : la magnétite, l'hématite et la wüstite. Ces oxydes se sont formés au cours de la fabrication et du traitement thermique des armatures, ils existaient donc à l'état initial sur la surface des armatures avant la mise en place dans les coffrages. En revanche, une nouvelle couche formée post-coulage a pu être observée sur tous les échantillons quel que soit le milieu de conservation. Cette nouvelle couche d'oxydes formée est principalement caractérisée par un pourcentage massique important en calcium pouvant aller jusqu'à 33 %.

Pour expliquer la présence de cette nouvelle couche formée riche en calcium, les travaux de thèse de doctorat d'état de Jean-Louis GALLIAS [**Gallias, 1992**] ont été utilisés. En effet, le pourcentage massique important en calcium au sein de cette couche observée a été expliqué par la présence d'un ferrite de calcium hydraté cristallisé ou en cours de formation.

D'après Jean-Louis GALLIAS, les ferrites de calcium hydraté résultent de la réaction des ions calcium présents dans l'eau provenant de la pâte de ciment avec les produits de corrosion de l'acier. Au contact de la couche d'oxydes initiale, l'hydratation du ciment est perturbée, il se forme localement une zone de transition, au-delà de laquelle le béton a des caractéristiques plus homogènes. Lorsque le béton frais est mis en place autour de cet acier, l'eau de gâchage

sursaturée en ions calcium (Ca^{2+}) pénètre par absorption capillaire à travers les pores de la couche d'oxydes initiale, où elle forme progressivement du ferrite de calcium hydraté hexagonal (4CaO , Fe_2O_3 , $13 \text{H}_2\text{O}$). En parallèle, cette eau réagit avec l'acier métallique et forme sur celui-ci une fine couche d'hydroxydes de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$) (corrosion à l'état passif).

Les travaux de recherche qui ont été menés au LMDC par Jean-Louis GALLIAS dans le cadre de sa thèse de doctorat d'état avaient pour objectifs la caractérisation physico-chimique et microstructurale de l'interface entre l'acier et le béton ou l'influence de l'état de surface de l'acier avant l'enrobage sur la liaison avec le béton. Des éprouvettes en acier ont été exposées, entre 3 et 14 mois, aux conditions atmosphériques extérieures (milieu urbain industriel). La caractérisation au DRX de cette couche a montré la présence de la magnétite, la goethite et la lépidocrocite. L'épaisseur moyenne de cette couche de produits de corrosion était de l'ordre de $100 \mu\text{m}$. Ensuite, les éprouvettes d'acier ont été enrobées dans de la pâte de ciment Portland pour étudier la réactivité des produits de corrosion de l'acier avec la solution interstitielle de la pâte de ciment (eau de gâchage sursaturée en ions calcium (Ca^{2+})). La formation des nouveaux produits dans la zone de transition entre la pâte de ciment et l'acier corrodé a été observée dès les premiers jours. Les différents produits de corrosion de l'acier ne réagissent pas tous de la même façon pour former les ferrites de calcium hydratés. La lépidocrocite et la goethite sont apparemment plus réactives que la magnétite. Dans ce contexte, pour déterminer la réactivité de chaque produit de corrosion avec l'hydroxyde de calcium en solution un suivi de l'évolution des mélanges simples à base de produit de corrosion de l'acier et d'hydroxyde de calcium a été proposé. Les produits de corrosion testés sont : l'hématite, la magnétite, un oxyde de fer hydraté (goethite de faible cristallinité), et la rouille (produite par l'oxydation quasi-complète de la poudre de fer dans les conditions atmosphériques extérieures pendant 15 mois). Cette étude a confirmé la réactivité des produits de corrosion de l'acier avec l'hydroxyde de calcium pour former du ferrite de calcium hydraté hexagonal. Le ferrite de calcium hydraté hexagonal est observé :

- Dès 8 jours dans le mélange avec la rouille,
- A partir du premier mois avec la goethite,
- Après 4 mois avec la magnétite,
- Il n'est pas détecté, pendant les premiers trois ans dans le mélange avec l'hématite.

En conclusion de cette étude, la cinétique de la réaction de l'hydroxyde de calcium est rapide avec la rouille et la goethite et plus lente avec la magnétite. En ce qui concerne la magnétite, qui est présente en quantité importante sur nos échantillons, le temps de formation du Ferrite de Calcium Hydraté est tout à fait cohérent avec les échéances des observations effectuées au MEB-EDS.

Le **Tableau II-31** donne les pourcentages massiques des éléments chimiques constituant le ferrite de calcium hydraté hexagonal (FCHH) et le ferrite de calcium hydraté cubique (FCHC). Pour comparer ces valeurs théoriques (pourcentages massiques des éléments concernés : Fe, Ca et O) avec les résultats expérimentaux des caractérisations EDS effectués sur les échantillons conservés un ou deux ans dans différentes conditions, nous avons rappelé dans ce tableau, les résultats de caractérisation EDS de quelques zones d'analyse. Pour chaque condition (aéré ou désaéré) les résultats d'analyse MEB-EDS après un et/ou deux ans choisis, sont les résultats des zones d'analyse qui présentent le pourcentage massique en calcium le plus élevé.

Tableau II-31 : Pourcentages massiques des éléments chimiques constituant les ferrites de calcium hydraté (hexagonal et cubique) et quelques résultats de caractérisation EDS sur les échantillons après un et deux ans de conservation

	Pourcentage massique de l'élément (wt.%)		
	% Fe	% Ca	% O
FCHH (4 CaO, Fe ₂ O ₃ , 13H ₂ O)	18,06	25,95	51,78
FCHC (3 CaO, Fe ₂ O ₃ , 6H ₂ O)	25,60	27,60	44,05
AE-HR95-D1 (Milieu aéré, HR(%) 95 « défaut max »)	50,44	15,72	32,89
AN-HR95-D1 (Milieu désaéré, HR(%) 95 « défaut max »)	48,31	19,37	30,18
AN-ES50-D1 (eau de site à 50 °C « défaut max »)	25,25	28,64	45,51
AN-ES25-D1 (eau de site à 25 °C « défaut max »)	53,05	12,08	32,87
AE-HR80-N2 (Milieu aéré, HR(%) 80 « défaut min »)	25,80	24,60	45,20
AN-HR95-D2 (Milieu désaéré, HR(%) 95 « défaut max »)	39,42	30,20	28,91

La comparaison entre les valeurs théoriques des pourcentages massiques au sein des ferrites de calcium hydraté et les résultats d'analyse des zones sélectionnées permettent de déduire que cette nouvelle couche d'oxydes formés post-coulage pourrait être un ferrite de calcium

hydraté (FCHH et FCHC) cristallisé ou en cours de formation. En effet, les différents pourcentages massiques sont très proches sachant que les résultats expérimentaux présentent des valeurs moyennes sur la surface analysée où plusieurs types d'oxydes sont très probablement présents.

D'après les résultats présentés dans le **Tableau II-31**, dans la grande majorité des cas, les zones qui présentent le pourcentage massique en calcium le plus élevé sont sur les échantillons avec un défaut d'interface et plus particulièrement dans le secteur du défaut. C'est aussi dans ces zones que la plus grande quantité de nouvelle couche formée a pu être observée au MEB. La présence de défauts d'interface semblerait donc augmenter la cinétique de formation de la nouvelle couche riche en calcium, considérée comme un ferrite de calcium hydraté cristallisé ou en cours de formation, par transformation des oxydes préexistants comme notamment la Magnétite. Il est probable que la présence de vides à l'interface acier-béton permet une accumulation de solution interstitielle sursaturée en ions calcium en contact direct avec les oxydes préexistants qui facilite les réactions chimiques de transformation.

D'après Jean-Louis GALLIAS, la cinétique de réaction entre l'eau sursaturée en ions calcium et la couche de produits de corrosion préexistante sur la surface des armatures avant le coulage dépend de l'épaisseur de la couche d'oxydes disponibles. Or, l'épaisseur moyenne déterminée sur des échantillons avant coulage dans le béton est de l'ordre de 10 μm (comprise entre 5 μm à 20 μm). En conséquence, la formation du ferrite de calcium hydraté observée durant cette thèse est certainement plus lente que dans le cas des expérimentations menées sur les éprouvettes exposées à la corrosion atmosphérique où la couche de produits de corrosion était de l'ordre de 100 μm [Gallias, 1992]. Ceci pourrait expliquer que cette nouvelle couche formée ne soit observée qu'en très faible quantité sur l'ensemble des échantillons analysés. En effet, le taux maximum des zones sur le périmètre de l'interface acier-béton où la présence de cette nouvelle couche a été observée n'était que de 8,2 % au maximum pour un échantillon avec défaut d'interface.

En ce qui concerne les analyses au micro-Raman, le seul produit de corrosion formé post-coulage identifié est un oxyhydroxyde de fer mal cristallisé. Le ferrite de calcium hydraté n'a pu être identifié sur les analyses au micro-Raman pour la simple raison que son spectre de référence n'a pu être trouvé dans la littérature. Des essais complémentaires pour synthétiser ce ferrite selon la méthode adoptée par [Gallias, 1992] afin de l'analyser au micro-Raman sont en cours.

Enfin, la comparaison entre les épaisseurs de la couche d'oxydes préexistants, après un an puis deux ans de conservation ne permet pas de mettre en évidence une augmentation résultant de la formation de cette nouvelle couche formée, ceci quelle que soit l'ambiance de conservation. La transformation des oxydes préexistants en Ferrite de Calcium Hydratée ne semble pas significativement expansive et donc ne représente pas un risque de fissuration du béton.

L'ensemble de ces résultats devra être confirmé ou non par les analyses prévu à l'échéance de 3 ans.

CHAPITRE III

CORROSION EN MILIEU CARBONATE – PRISE EN COMPTE DES COURANTS GALVANIQUES

III.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est dédié à l'étude de la corrosion dans des bétons soumis à une carbonatation en milieu non saturé (cas de la carbonatation atmosphérique). Par rapport à l'état passif, les cinétiques de corrosion attendues sont plus importantes et doivent être quantifiées.

Le problème de la carbonatation et de son impact sur les cinétiques de corrosion prend son sens pour tout ouvrage de génie civil soumis à des conditions atmosphériques. Dans le cadre des applications du présent travail pour l'**Andra**, ceci pourrait concerner toutes les structures en bétons armés qui se trouveront en surface (soit pour les stockages existants, soit pour les structures d'entreposage associées au stockage en formation géologique), tout comme les colis en bétons armés lors de leur utilisation et de l'exploitation du stockage profond (sur une durée séculaire).

La phase d'initiation du processus de corrosion, correspondant au temps nécessaire pour que le front de carbonatation dans le béton atteigne les aciers, n'entre pas dans la problématique de ce travail. Il a donc été choisi de soumettre tous les échantillons employés à une carbonatation accélérée afin de réduire au mieux cette période d'initiation et de conserver des temps d'expérimentation le plus long possible pour la corrosion. Par ailleurs, le couplage Chlorures/Carbonatation sur la corrosion n'a pas été pris en compte dans ces travaux.

L'influence de l'état d'interface acier-béton sur les vitesses de corrosion reste le thème central de cette étude, béton carbonaté ou non. Les défauts d'interface seront générés, comme précédemment, par « Top bar effect ».

Deux configurations sont envisagées :

- Corrosion par micro-pile : les réactions anodiques et cathodiques sont proches les unes des autres sur une petite surface. La dissolution de l'acier se fait sur une zone assez large qui donne l'impression d'avoir une corrosion généralisée. Cette corrosion « classique » résulte de la carbonatation du béton (chute du pH de 13 à 9-10) [Elsener, 2002].
- Corrosion galvanique ou par macro-pile, du fait des différences de potentiel de corrosion pouvant exister entre les zones carbonatées et celles qui ne le sont pas et/ou des défauts d'interface. Les macro-piles se développent lorsqu'il y a de grandes zones anodiques qui sont en contact électrique avec des zones cathodiques [Andrade, 1991]. Le béton agit comme un électrolyte afin de compléter la pile galvanique.

La pénétration du dioxyde de carbone dans les bétons est un phénomène complexe piloté à la fois par la nature physique du matériau (propriétés de transfert), par son état de saturation et par une réactivité chimique importante. La pénétration sous forme gazeuse, sa dissolution et sa réactivité avec les hydrates du ciment est ainsi fonction :

- De la nature même du ciment employé et de la formulation du béton, de ses propriétés physiques (état d'endommagement-fissuration, porosité, propriétés de transfert),
- Du vécu et de l'environnement du béton, qui va contrôler par exemple son état de saturation et les gradients hydriques dans le matériau,
- Enfin s'agissant de corrosion des aciers, l'épaisseur de béton entre la surface et les aciers jouera un rôle significatif.

Dans un ouvrage de génie civil, les armatures se présentent rarement sous forme d'une nappe unique et uniforme. On a plus souvent des « cages » d'armatures, des réseaux d'aciers chargés de reprendre certaines contraintes mécaniques dans les bétons et qui se trouveront à des profondeurs différentes, donc potentiellement à la fois dans des zones carbonatées (proches de la surface) et non carbonatées (enfouis). Une telle configuration avec pour une même armature la succession d'une zone anodique (dans le béton carbonaté) et d'une zone cathodique (dans le béton sain) est favorable à la création de piles et à l'apparition d'une corrosion galvanique. On parle alors de « face-to-face galvanic corrosion » [Andrade et al., 2008]. Il est évident que la propagation de telles corrosions galvaniques au sein du béton armé n'est possible qu'en présence d'un taux d'humidité suffisant. Les études seront menées proche de la saturation.

III.2 PREMIERE CAMPAGNE D'ESSAI – BETON PARTIELLEMENT CARBONATE

Cette première campagne d'essais vise à étudier les vitesses de corrosion galvanique lors du démarrage de la phase de propagation de la corrosion par carbonatation. Ainsi, le front de carbonatation atteint les premiers aciers du côté où l'enrobage de béton est le plus faible. Ce milieu partiellement carbonaté peut conduire aux deux types de « piles » envisagés : sur une même armature puisque la surface d'acier n'est plus que partiellement en contact avec le béton non carbonaté et un couplage galvanique avec les barres d'acier situées plus en profondeur dans le béton et donc totalement à l'état passif (face-to-face corrosion).

Dans un premier temps, le travail expérimental sera présenté. Ensuite, étant donné la complexité du système électrochimique se développant en milieu partiellement carbonaté, une analyse théorique permettant d'aider à l'interprétation des résultats expérimentaux sera

proposée dans une seconde partie. Les résultats de cette première campagne d'essais ont été publiés dans le journal *Corrosion Science* [Nasser et al., 2010].

III.2.1 Programme expérimental

III.2.1.1 Matériaux de l'étude

Le béton ainsi que les barres d'acier HA12 utilisés sont les mêmes que ceux utilisés lors des expérimentations menées à l'état passif. Les caractéristiques de ces matériaux sont présentées au paragraphe (II.2.1).

III.2.1.2 Corps d'épreuve de l'étude

III.2.1.2.1 Anodes

Les anodes sont les éprouvettes qui seront soumises à la carbonatation accélérée. Deux types d'anode sont fabriqués : avec ou sans défaut d'interface acier-béton. Elles sont prélevées sur un mur en béton fabriqué spécifiquement pour ce programme expérimental. Le mur en béton est identique à ceux fabriqués pour l'étude de la corrosion à l'état passif et présenté au chapitre II. La **Figure III-1** rappelle la dimension des murs, la disposition des barres, la direction de coulage du béton et la morphologie des vides obtenus pour les barres concernées résultants du « Top-bar effect ». Les mêmes barres acier-PVC que celles décrites au chapitre II sont utilisées.

La configuration des barres acier-PVC est rappelée dans la **Figure III-2**. Les anodes peuvent comporter ou non des défauts d'interface acier-béton par « Top-bar effect ». Pour cela trois éprouvettes sont prélevées par sciage après 28 jours de cure en haut du mur. Elles comportent des macro-vides. Ce sont les trois anodes avec défaut. Puis trois éprouvettes sont prélevées par sciage au même moment en bas du mur. Elles ne comportent pas de défaut d'interface. Ce sont les trois anodes sans défaut.

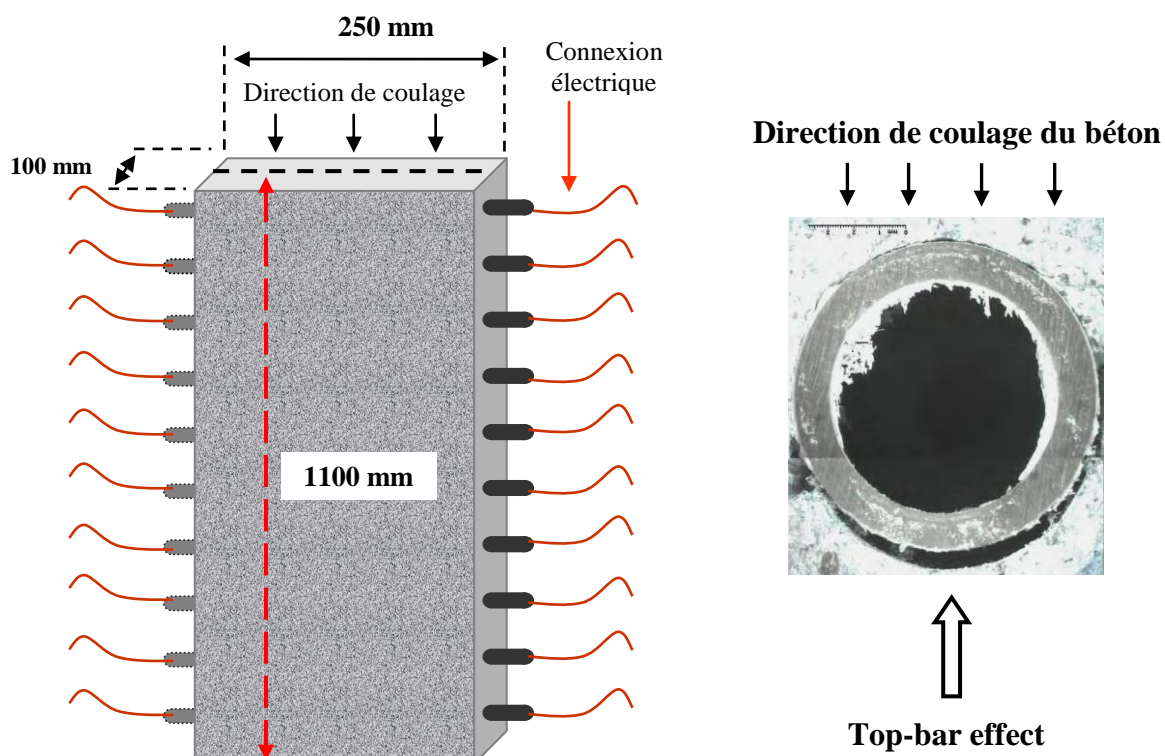


Figure III-1 : Eléments de grande hauteur et direction de mise en place du béton pour générer le « Top-bar effect »

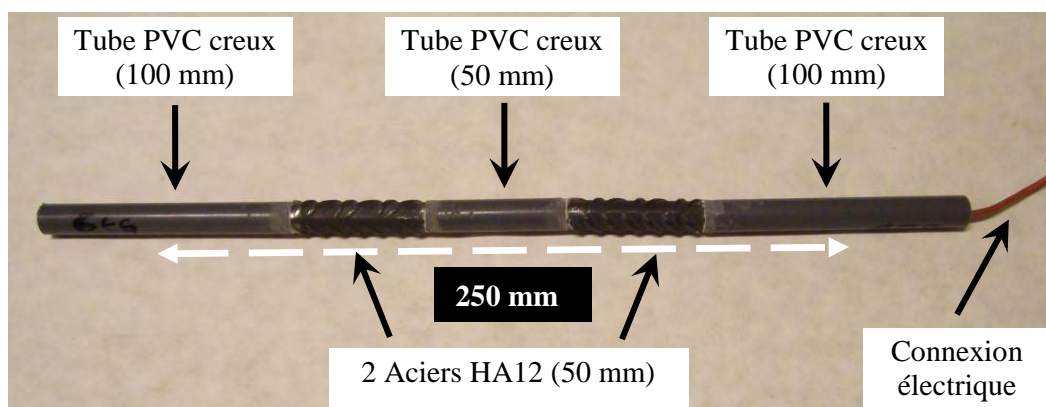


Figure III-2 : Configuration des barres acier-PVC permettant d'éviter les effets de bord

Les anodes ont une géométrie identique à celle des éprouvettes fabriquées pour les essais à l'état passif en milieu aéré menés au LMDC. Chaque anode ne contient donc qu'un barreau d'acier HA12. L'épaisseur d'enrobage prévue et obtenue par sciage est de 15 mm. La **Figure III-3** montre les dimensions des éprouvettes obtenues après sciage avec la position exacte de la partie métallique de la barre acier-PVC. Pour les anodes prélevées en haut du mur, le vide se situe donc du côté de l'enrobage le plus faible (15 mm) étant donné la direction de coulage du béton (**Figure III-1**).

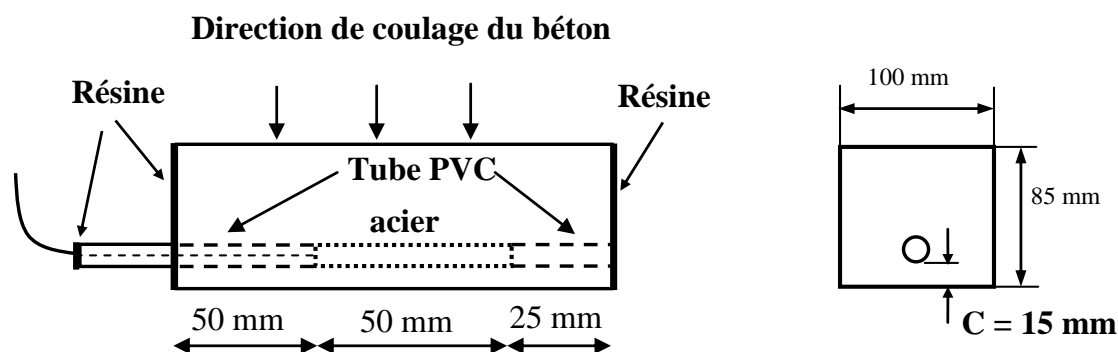


Figure III-3 : Détails concernant les éprouvettes anodes obtenues après sciage

III.2.1.2.2 Cathodes

Les six cathodes fabriquées et destinées à être couplées avec les six anodes décrites précédemment (3 avec défaut et 3 sans défaut d'interface) ne présentent pas de défaut d'interface acier-béton. Pour éviter tout défaut d'interface, des éprouvettes prismatiques de petite taille ($250 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$) ont été coulées en plus du mur lors de la même gâchée (**Figure III-4**). La barre acier-PVC utilisée est identique à celles utilisées pour la fabrication des anodes à la différence près que les barres d'acier ont une longueur de 100 mm au lieu de 50 mm. L'objectif est ici de diminuer le rapport surface anodique sur surface cathodique du système électrochimique considéré après connexion des anodes et cathodes afin d'accroître l'intensité du courant de corrosion galvanique [Andrade et al., 2008]. Les éprouvettes sont ensuite sciées en deux parties identiques après 28 jours de cure en condition standard. La **Figure III-5** présente la géométrie des cathodes ainsi obtenues. L'enrobage est le même pour toutes les surfaces et égal ou supérieur à 44 mm environ.

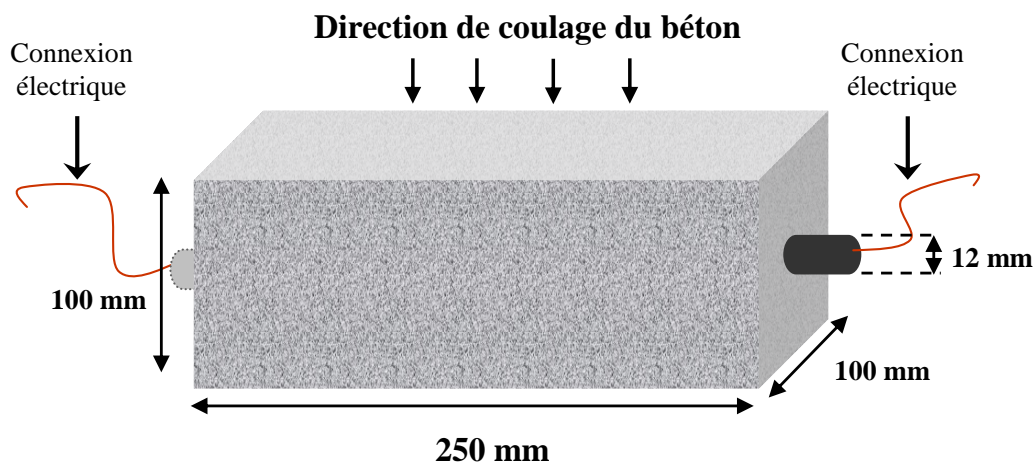


Figure III-4 : Eprouvettes coulées pour fabriquer les cathodes

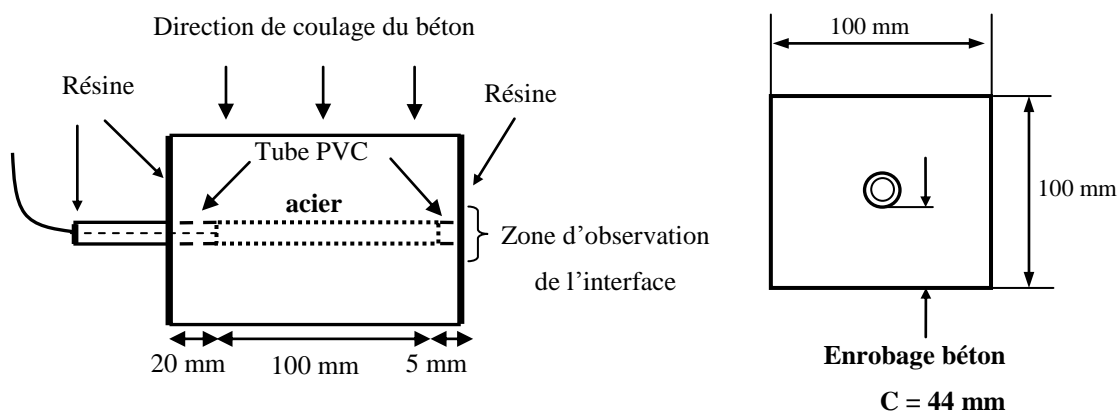


Figure III-5 : Détails concernant les éprouvettes cathodiques obtenues après sciage

III.2.1.3 Procédure de carbonatation accélérée

L'objectif du travail est d'étudier la corrosion dans des bétons carbonatés. Par conséquent, la phase d'initiation qui correspond à l'avancé du front de carbonatation du béton jusqu'aux aciers, est accélérée. Les anodes (avec et sans défaut d'interface) sont placées dans une enceinte de carbonatation accélérée. Le mélange gazeux régnant dans l'enceinte est composé de 50 % de CO_2 et 50 % d'air. L'humidité relative est maintenue entre 60 % et 70 % à l'aide d'une solution saturée de nitrite de sodium, la température est de 20 °C. Cette valeur d'humidité relative est optimale pour accélérer la vitesse de carbonatation [Thiery, 2005].

Pour mesurer la profondeur de carbonatation, nous avons utilisé la méthode de pulvérisation à la phénolphthaléine. Cette méthode consiste à rompre l'échantillon de béton par fendage et à répandre sur la surface de rupture une solution alcoolique de phénolphthaléine qui sert d'indicateur coloré. Pour un pH de l'ordre de 9, on observe le virage de l'indicateur : la partie superficielle carbonatée reste incolore alors que la partie interne non carbonatée prend une coloration rose. Après environ 30 minutes, on mesure la profondeur du front de carbonatation. Cet essai étant destructif, des cubes de béton de 100 mm de côté ne contenant aucune armature ont été coulés (durant la même gâchée) en supplément des anodes. Ces cubes de béton ayant été conservés exactement de la même façon que les anodes sont utilisés pour évaluer régulièrement l'avancé du front de carbonatation. Un cube est fendu toutes les deux semaines jusqu'à atteindre la profondeur de carbonatation voulue. Une mesure est effectuée tous les 2 cm environ (Figure III-6), ceci sur les surfaces qui ne sont pas en contact avec le support. La profondeur du front carbonaté est représentée par la moyenne de ces mesures (Figure III-6).

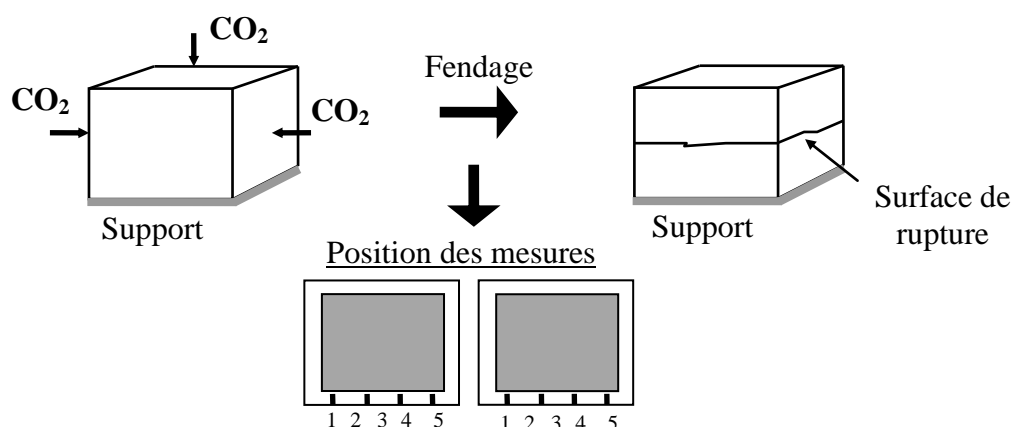


Figure III-6 : Position des mesures de la profondeur de carbonatation sur les cubes après fendage

III.2.1.4 Essai de corrosion galvanique

Il s'agit dans ce cas de connecter les éprouvettes carbonatées (Anodes) aux cathodes où l'acier est à l'état passif. Les éprouvettes connectées électriquement seront plongées jusqu'à mi-hauteur d'acier dans de l'eau. Ceci afin d'avoir un électrolyte permettant le transfert ionique de la cathode vers l'anode (état de quasi-saturation) et d'avoir un apport d'oxygène suffisamment conséquent pour permettre la corrosion de l'anode. Le dispositif expérimental est présenté dans la **Figure III-7**. Etant donné que l'épaisseur d'enrobage de l'anode est de 15 mm et que pour la cathode la barre d'acier est centrée, l'épaisseur de béton entre l'anode et la cathode est de 60 mm environ.

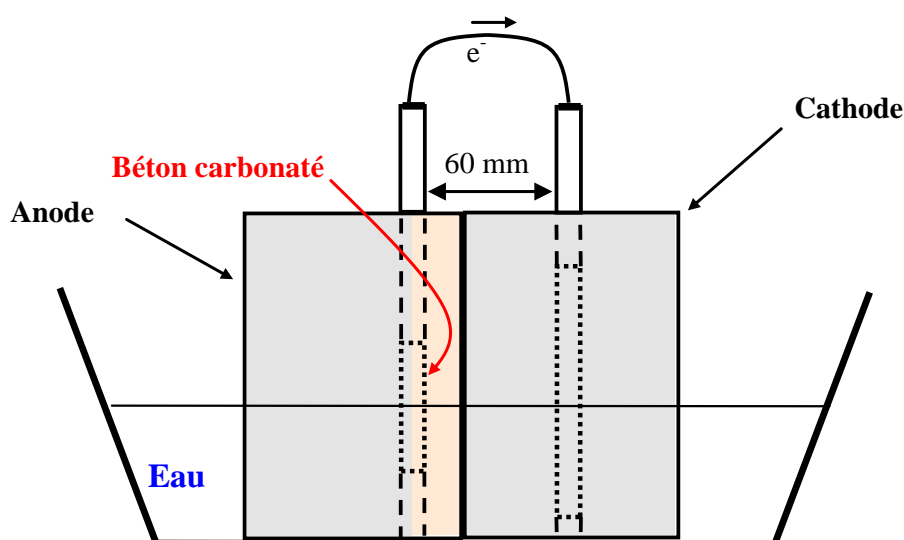


Figure III-7 : Dispositif expérimental du couplage galvanique

III.2.1.5 Mesure du taux de corrosion

L'activité de corrosion de la pile présentée dans la **Figure III-7** se fait par mesure directe du courant galvanique entre l'armature dépassivée (anode) et l'armature à l'état passif (cathode). Les deux éprouvettes de chaque pile (anode et cathode) sont conservées côte à côte et serrées entre elles à l'aide d'un collier en PVC tout au long de l'essai. L'électrolyte (la solution interstitielle du béton) est considéré continu entre l'armature anode et l'armature cathode. Les mesures sont effectuées en mode ZRA (Zero Resistance Ammeter). L'armature dépassivée est l'électrode de travail, et celle à l'état passif est la contre électrode. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) plongée dans l'eau comme le montre la **Figure III-8**.

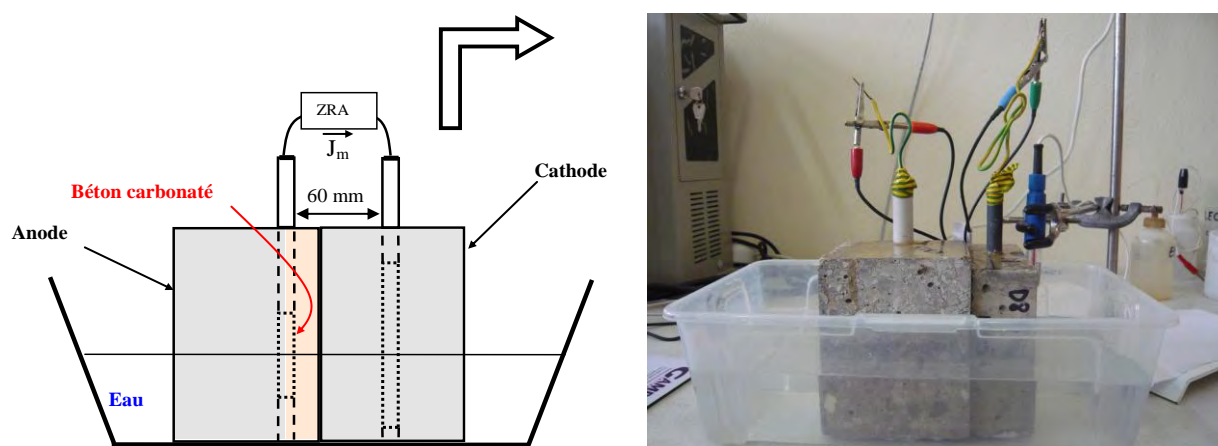


Figure III-8 : Montage utilisé pour le suivi du courant de corrosion galvanique J_m en mode ZRA

Des mesures de résistance de polarisation seront aussi réalisées sur les anodes afin d'évaluer la densité de courant de corrosion par micro-pile à la surface des armatures en contact avec le béton carbonaté du fait d'un pH inférieur à 9. Les potentiels de corrosion de toutes les éprouvettes seront aussi mesurés régulièrement. Le dispositif expérimental utilisé pour ces mesures est le même que celui utilisé pour l'étude de la corrosion à l'état passif décrit au paragraphe (II.3.3).

Enfin, des essais destructifs de perte de masse seront réalisés sur certaines éprouvettes afin d'évaluer l'état de corrosion réel selon la procédure décrite au paragraphe (II.3.2).

III.2.2 Résultats expérimentaux

III.2.2.1 Carbonatation des anodes

Dans le cas du béton utilisé (béton **Andra**), la durée nécessaire pour que le front de carbonatation (évalué selon la procédure du paragraphe (III.2.1.3)) atteigne les armatures c'était de 16 semaines. Après cette période de conservation en enceinte de carbonatation accélérée, les éprouvettes ont été sorties. Le front de carbonatation atteint (vérifié sur les éprouvettes témoins), a été de 20 mm environ. La **Figure III-9** présente le front de carbonatation observé sur un des cubes de béton après 16 semaines.



Figure III-9 : Front de carbonatation obtenu sur un cube de béton après 16 semaines en enceinte de carbonatation accélérée

Malgré la dispersion observée sur la profondeur carbonatée, il sera considéré à ce stade que seule une demi-surface de la barre d'acier de l'anode est au contact du béton carbonaté puisque l'épaisseur d'enrobage minimale est de 15 mm (**Figure III-10**). Dans les autres directions, l'épaisseur d'enrobage est de 44 mm donc le front de carbonatation se situe très loin de l'acier. La zone carbonatée correspond bien à la surface d'acier en regard des défauts d'interface pour les anodes concernées. Pour toutes les anodes, cette demi-surface d'acier en contact avec le béton carbonaté sera appelée par la suite demi-surface active. La surface opposée sera appelée demi-surface passive. Le rapport surface anodique sur surface cathodique (S_A/S_C) dans ce cas est de 1/5. En effet la surface de la barre cathode utilisée est de $37,7 \text{ cm}^2$ (la barre d'acier cathode a une longueur double de l'anode). Avec la demi-surface passive de la barre anode de $9,4 \text{ cm}^2$, la surface cathodique est de $47,1 \text{ cm}^2$. Tandis que la surface anodique est la demi-surface active ($9,4 \text{ cm}^2$).

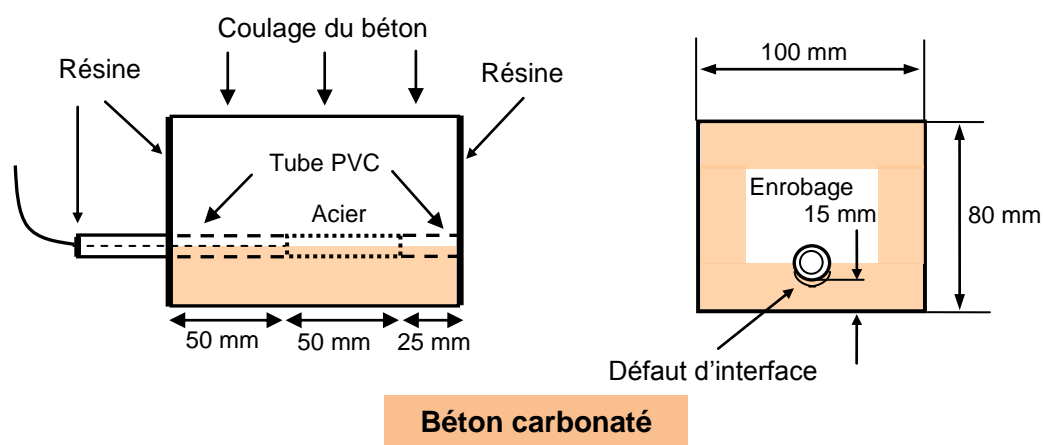


Figure III-10 : Etat de carbonatation des éprouvettes lorsque la procédure de carbonatation accélérée est arrêtée

Pour cette première campagne d'essais en carbonatation, nous obtenons un couplage entre une corrosion galvanique sur une même barre d'acier entre les deux demi-surfaces opposées (active et passive) et une corrosion galvanique entre cette demi-surface anodique et l'éprouvette cathodique comme présenté dans la **Figure III-7**. Cette configuration peut être assimilée à la première phase de propagation du processus de corrosion dans une structure où seule une partie des armatures est atteinte par le front de carbonatation. Chacune des barres concernées n'étant que partiellement en contact avec du béton carbonaté.

III.2.2.2 Mesure du taux de corrosion

Les premiers résultats sont obtenus après 45 jours de connexion entre anodes et cathodes. L'objectif est de s'assurer que le régime de corrosion peut être assimilable à un régime permanent et donc représentatif d'une corrosion à long terme. Le **Tableau III-1** montre les potentiels de corrosion mesurés sur les trois anodes sans défaut appelées N1A, N2A et N3A ainsi que sur les trois anodes avec défaut appelées D1A, D2A et D3A. Le **Tableau III-2** montre les potentiels de corrosion obtenus sur les six cathodes (N4C à N9C).

La comparaison entre les potentiels de corrosion présentés par les **tableaux III-1** et **III-2** montre clairement l'effet de la carbonatation du béton (même partiellement autour des armatures). En effet, les anodes présentent des valeurs moyennes de potentiel de corrosion de -419,2 et -560,9 mV/ECS respectivement pour les éprouvettes sans et avec défaut d'interface alors que le potentiel moyen des cathodes est de -101,8 mV/ECS. D'après la norme ASTM C-876-91, toutes les anodes présentent des potentiels conduisant à un très fort risque

de corrosion (acier dépassivé) à l'inverse des cathodes se situant dans la zone de risque faible donc très probablement à l'état passif.

Tableau III-1 : Potentiels de corrosion mesurés sur les six anodes ((réf. ECS) – A=anode, N=no default, D=default)

Anodes	Potentiel E (mV/ECS)	E (mV/ENH)	Potentiel moyen E _{moy} (mV/ECS)	E _{moy} (mV/ENH)
N1A	-418,9	-174,9	-419,2 ± 28,2	-175,2± 28,2
N2A	-447,4	-203,4		
N3A	-391,4	-147,4		
D1A	-557,9	-313,9	-560,9 ± 14,5	-316,9± 14,5
D2A	-575,4	-331,4		
D3A	-549,3	-305,3		

Tableau III-2 : Potentiels de corrosion mesurés sur les six cathodes ((réf. ECS) – A=anode, N=no default, D=default)

Cathodes	Potentiel E (mV/ECS)	E (mV/ENH)	Potentiel moyen E _{moy} (mV/ECS)	E _{moy} (mV/ENH)
N4C	-88,1	155,9	-101,8± 52,4	142,2 ± 52,4
N5C	-76,0	168		
N6C	-86,2	157,8		
N7C	-120,5	123,5		
N8C	-85,6	158,4		
N9C	-154,2	89,8		

En comparant les potentiels moyens de corrosion mesurés sur les anodes seulement (**Figure III-11**), il apparait une différence assez nette entre celui obtenu sur les éprouvettes avec défaut ou sans défaut d'interface. Les anodes avec défaut présentent un potentiel de corrosion plus faible que celui obtenu sur les anodes sans défaut (une différence de $141,7 \pm 42,7$ mV en moyenne, soit environ 30 % plus faible). Ce résultat démontre que la présence d'un défaut d'interface acier-béton augmente le risque de corrosion de l'acier dans le béton partiellement carbonaté.

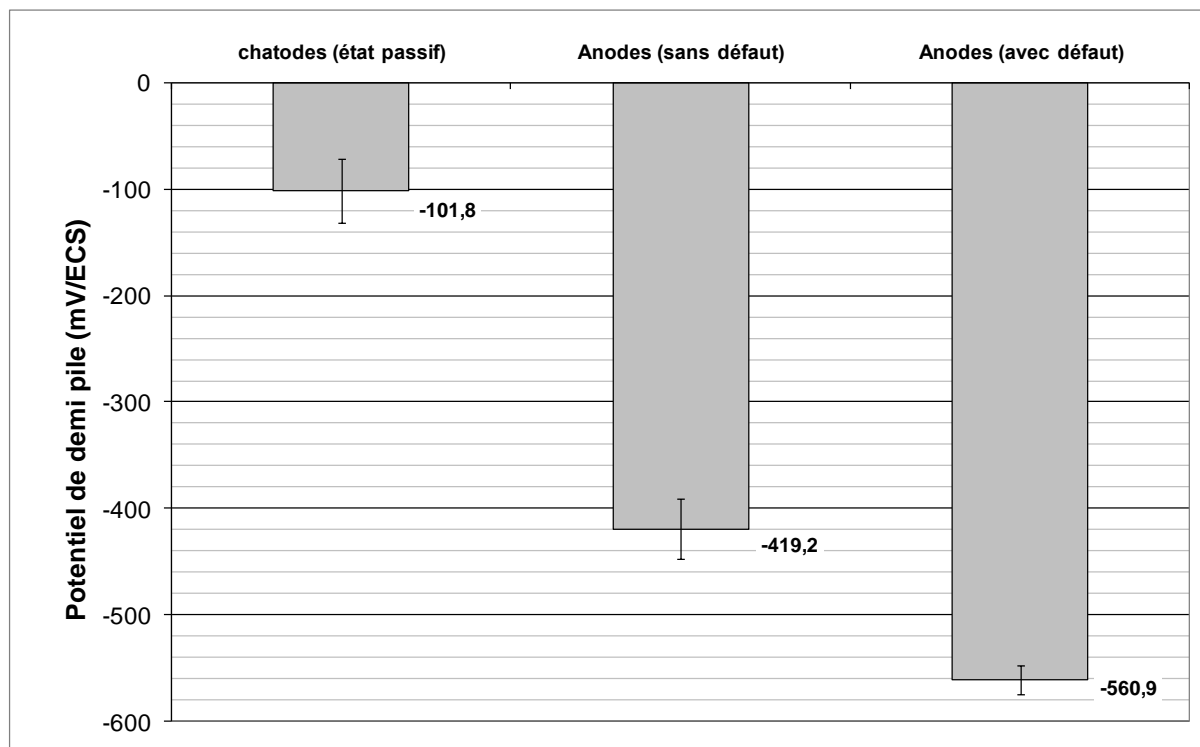


Figure III-11 : Comparaison entre les potentiels de corrosion moyens mesurés sur les cathodes (état passif), et les anodes avec ou sans défaut d’interface (aciers dépassivés)

La **Figure III-11** présente aussi les dispersions obtenues sur les trois configurations, soit :

- $-419,2 \pm 28,2$ mV/ECS pour les anodes avec défaut,
- $-560,9 \pm 14,5$ mV/ECS pour les anodes sans défaut,
- $-101,8 \pm 52,4$ mV/ECS pour les cathodes.

On peut noter une faible dispersion dans les valeurs de potentiel de corrosion des anodes obtenues dans les deux configurations (avec et sans défaut). Cependant la dispersion la plus faible est obtenue sur les anodes avec défaut. La dispersion mesurée sur les cathodes est plus importante par rapport aux dispersions sur les valeurs de potentiel des anodes avec et sans défaut.

Le **Tableau III-3** montre les valeurs de courant de corrosion galvanique J_m ainsi que les différences de potentiel de corrosion entre anode et cathode $\Delta E = E_{\text{corr}}(\text{anode}) - E_{\text{corr}}(\text{cathode})$ mesurées pour les six macro-piles après 45 jours de connexion. Le courant galvanique mesuré sur les macro-piles dont l’anode présente un défaut d’interface est 2 à 4 fois plus important que celui obtenu sur les macro-piles comportant une anode sans défaut. Soit une augmentation de 250 % des valeurs moyennes de courant galvanique, due à la présence du défaut d’interface. Ceci s’explique par une différence de potentiel de corrosion entre anode et

cathode environ 50 % supérieur (sur les valeurs moyennes) en présence de défaut. La force électromotrice de la macro-pile comportant une anode avec défaut est donc nettement supérieure à celle de la macro-pile dont l’anode ne comporte pas de défaut d’interface. Les valeurs de courant de corrosion obtenues présentent une faible dispersion (**Tableau III-3**).

Tableau III-3 : Valeurs de courant de corrosion galvanique J_m ainsi que les différences de potentiel de corrosion entre anode et cathode ΔE mesurées sur les six macro-piles

Macro-piles sans défaut d’interface			Macro-piles avec défaut d’interface		
Anode–Cathode	J_m et ΔE de la macro-pile		Anode–Cathode	J_m et ΔE de la macro-pile	
N1A–N4C	J_m (μA)	12,7	D1A–N6C	J_m (μA)	32,5
	ΔE (mV)	-330,6		ΔE (mV)	-471,0
N2A–N5C	J_m (μA)	16,4	D2A–N7C	J_m (μA)	29,9
	ΔE (mV)	-371,46		ΔE (mV)	-454,9
N3A–N9C	J_m (μA)	7,7	D3A–N8C	J_m (μA)	30,9
	ΔE (mV)	-237,2		ΔE (mV)	-463,7
Moyennes	J_m (μA)	12,3± 4,6	Moyennes	J_m (μA)	31,1± 1,4
	ΔE (mV)	-313,1 ± 75,9		ΔE (mV)	-463,2± 8,3

La **Figure III-12** présente l’évolution du courant galvanique J_m en fonction de la différence de potentiel ΔE pour les six macro-piles. Dans les conditions expérimentales de l’étude où le béton, l’humidité relative, la température, le rapport surface anodique sur surface cathodique sont fixes, les courants galvaniques suivent la même courbe exponentielle en fonction de ΔE pour toutes les macro-piles. Cette évolution exponentielle observée expérimentalement sera discutée plus en détail au paragraphe suivant où les courbes de polarisation des aciers à l’état passif et actif d’après l’équation de BUTLER-VOLMER seront introduites dans la discussion et l’interprétation de ces résultats.

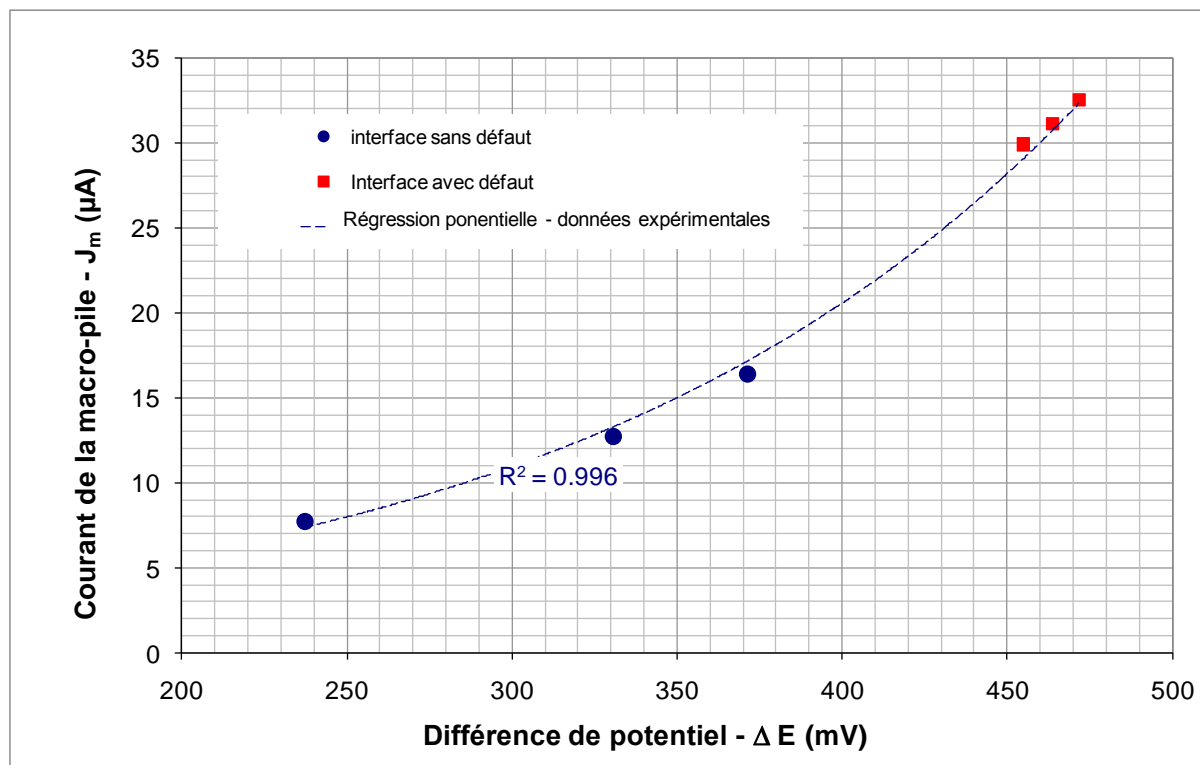


Figure III-12 : Evolution du courant galvanique J_m en fonction de la différence de potentiel ΔE pour les six macro-piles

La **Figure III-13** présente la densité de courant de corrosion galvanique moyenne obtenue avec ou sans défaut d'interface qui est égale à J_m divisé par la surface anodique où la corrosion est supposée se développer, soit une demi-surface de barre d'acier HA12 de 50 mm de longueur. Cette densité de courant galvanique est notée j_m . La surface anodique est de $9,4 \text{ cm}^2$. Ces valeurs sont comparées à la classification RILEM [RILEM, 2004] des densités de courant de corrosion dans les structures en béton armé (**Figure III-13**).

Quel que soit l'état d'interface acier-béton, les densités de courant sont considérées très élevées par la classification RILEM. Ce résultat permet de mettre en évidence l'importance des courants galvaniques sur la corrosion des structures en béton partiellement carbonatées et quasi-saturées. La présence d'un défaut d'interface à l'anode augmente de 250 % les valeurs moyennes de courant galvanique.

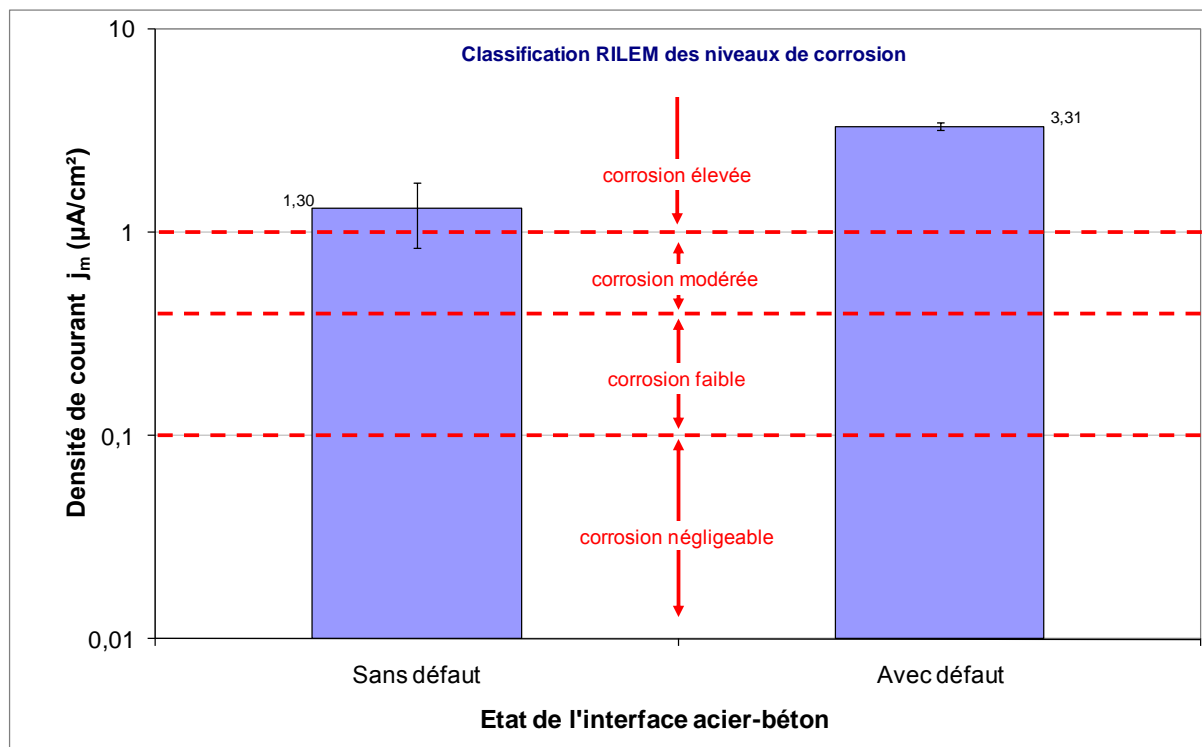


Figure III-13 : Densités de courant de corrosion galvanique moyennes obtenues avec ou sans défaut d'interface – Comparaison avec la classification RILEM

Après 45 jours de connexion, lorsque la mesure du courant galvanique J_m a été réalisée, la résistance de polarisation des six anodes a été mesurée. La densité de courant de corrosion par micro-pile i_{corr} a été déduite selon la procédure de calcul décrite au paragraphe (I.3.4). La **Figure III-14** présente la comparaison entre les valeurs moyennes de densité de courant de corrosion par micro-pile (i_{corr}) et galvanique pour les deux types d'interface acier-béton. Ces résultats montrent que les densités de courant de corrosion galvanique sont plus importantes que celles de corrosion par micro-pile (de 5 fois plus, dans le cas d'une anode sans défaut, à 10 fois plus, dans le cas d'une anode avec défaut). Ce résultat traduit encore une fois l'importance de prendre en compte ces courants galvaniques lorsque l'on s'intéresse à la durée de vie des structures en béton. On note que l'influence de l'état d'interface acier-béton sur la densité de courant par micro-pile est faible ou du moins non mesurable par résistance de polarisation.

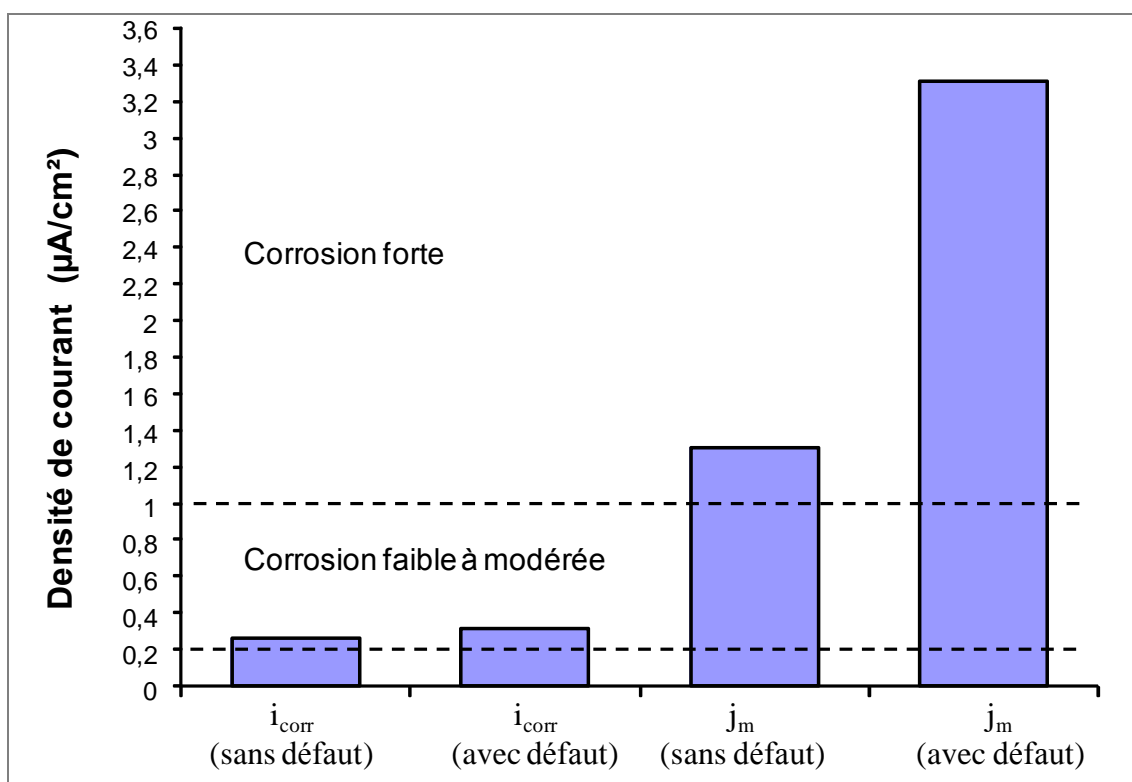


Figure III-14 : Comparaison entre les valeurs moyennes de densité de courant de corrosion par micro-pile i_{corr} et galvanique j_m pour les deux types d'interface acier-béton

Enfin, la **Figure III-15** présente l'évolution des courants galvaniques moyens (avec ou sans défaut d'interface) mesurée jusqu'à une échéance de 120 jours de connexion. Les dispersions sont aussi présentées sur cette figure. Pour ne pas perturber le fonctionnement des macro-piles, les mesures de résistance de polarisation n'ont plus été mises en œuvre.

Avec ou sans défaut d'interface acier-béton, les courants galvaniques moyens décroissent, après 120 jours, en passant de $31,1 \pm 1,4$ à $24,3 \pm 1,1$ μA (pour les barres avec défaut d'interface) et de $12,3 \pm 4,6$ à $10,3 \pm 0,5$ μA (pour les barres sans défaut d'interface). La décroissance du courant galvanique est plus importante pour les macro-piles avec anode comportant des défauts d'interface (chute de 22 % pour une anode avec défaut contre 17 % pour une anode sans défaut). Cela est expliqué par la différence entre les épaisseurs de couches de produits de corrosion (CPC) formées sur les armatures avec ou sans défaut. Etant donné que les courants galvaniques sont plus importants pour les macro-piles avec défaut, la quantité de CPC formée est aussi plus importante dans le cas de ces macro-piles avec défaut. Donc l'épaisseur de la CPC peut contribuer à gêner l'accès de l'oxygène et de l'humidité à l'acier et par conséquent limiter la corrosion. Mais malgré cela, les courants galvaniques

mesurés sur macro-pile avec défaut restent supérieurs à ceux mesurés sur macro-pile sans défaut.

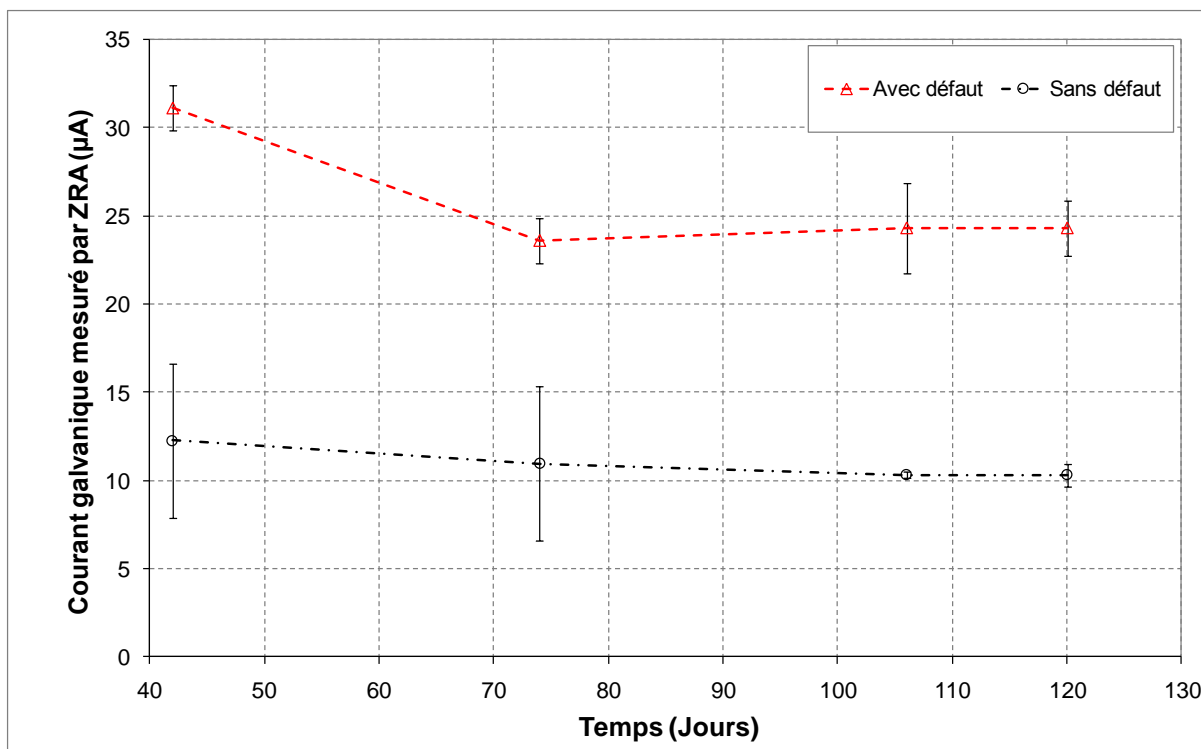


Figure III-15 : Evolution des courants galvaniques moyens (avec ou sans défaut d'interface) mesurés jusqu'à une échéance de 120 jours de connexion

Après 120 jours de connexion, une anode avec défaut et une anode sans défaut sont cassées afin de réaliser un essai de perte de masse et de comparer la quantité d'acier corrodé réelle avec celle calculée à partir des mesures présentées précédemment. La **Figure III-16** présente l'aspect des deux types de barre (avec ou sans défaut) après retrait du béton. Dans les deux cas, la demi-surface active qui est en contact avec le béton carbonaté est corrodée alors que la demi-surface passive n'est pas corrodée dans le cas avec défaut et est faiblement corrodée dans le cas sans défaut. Ce résultat semble donc confirmer l'hypothèse de la présence de ces demi-surfaces passives et actives. Sur la **Figure III-16** apparaît clairement l'effet très préjudiciable du couplage défaut d'interface / corrosion galvanique puisque la demi-surface active avec défaut a subi une corrosion sévère.

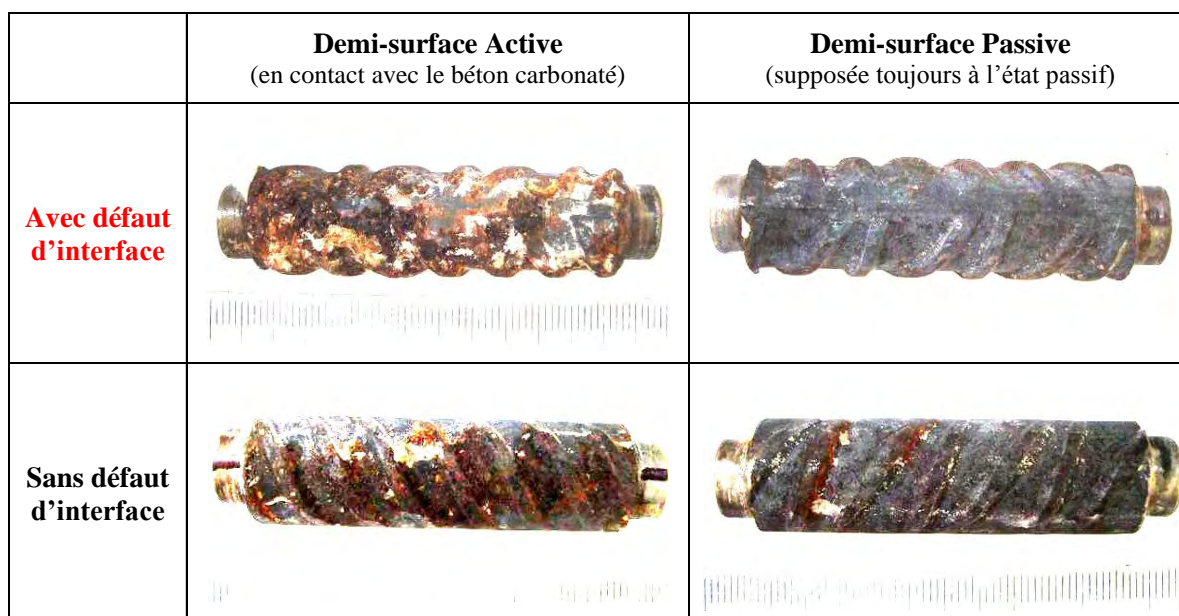


Figure III-16 : Aspect des deux types d'anode (avec ou sans défaut) après retrait du béton

La **Figure III-17** présente d'une part les pertes de masse mesurées expérimentalement sur les anodes présentées dans la **Figure III-16** selon la procédure décrite au paragraphe (II.3.2). D'autre part, les pertes de masse calculées en utilisant la loi de Faraday (**Eq. II.5**) à partir des courants galvaniques mesurés en mode ZRA pendant 120 jours et présentés dans la **Figure III-15**. En effet, l'estimation des pertes de masse à partir des valeurs des courants galvaniques a été effectuée par intégration de ces courants sur toute la période de l'essai (120 jours). Etant donné qu'aucune mesure n'avait été effectuée avant 45 jours, la valeur de courant galvanique est supposée constante et égale à celle mesurée à 45 jours pendant cette période (**Figure III-15**).

Dans les valeurs de perte de masse mesurées expérimentalement et présentées dans la **Figure III-17**, la masse d'oxydes préexistants avant coulage dans le béton a été retranchée. La valeur déduite est de 110 mg conformément à la moyenne évaluée dans la **Figure II-25** du chapitre II. Or, comme le montre la **Figure II-25**, il existe une incertitude importante sur la masse de cette couche d'oxydes préexistante de $\pm 26,5$ mg qui correspond à l'incertitude de mesure présentée dans la **Figure III-17**.

La **Figure III-17** montre que les courants galvaniques J_m ne peuvent expliquer à eux seuls les pertes de masses mesurées expérimentalement. En effet, pour l'anode sans défaut d'interface, la perte de masse expérimentale est plus de deux fois supérieure à celle calculée et pour l'anode avec défaut, la perte de masse expérimentale est environ 55 % supérieure à celle

calculée. Les densités de courant de corrosion par micro-pile i_{corr} ne peuvent pas combler cette différence étant donné leurs valeurs faibles par rapport aux densités de courant galvanique j_m (Figure III-14). L'incertitude sur la masse d'oxydes préexistants évaluée sur les barreaux d'acier n'est pas suffisante non plus. L'explication de cet écart peut résider sur la présence, sur chaque anode, d'une demi-surface passive et d'une demi-surface active pouvant générer un second type de courant galvanique (J_{m2}) (Figure III-18) qui n'est pas mesurable en mode ZRA selon la procédure adoptée. En effet, une macro-pile est formée entre la demi-surface active de l'anode (zone anodique) et la demi-surface passive (zone cathodique). L'existence de ces deux zones distinctes sur une même barre rend la mesure du courant galvanique entre elles, en mode ZRA adopté, impossible.

La Figure III-18 présente le second scénario de corrosion galvanique générant un autre courant galvanique j_{m2} se superposant à une corrosion plus classique par micro-pile i_{corr} au sein d'une même anode. Ces deux types de courant de corrosion viennent s'additionner à la densité de courant galvanique j_m mesuré en mode ZRA. Des simulations numériques sont proposées au paragraphe suivant afin de quantifier les valeurs respectives des différents types de courant de corrosion.

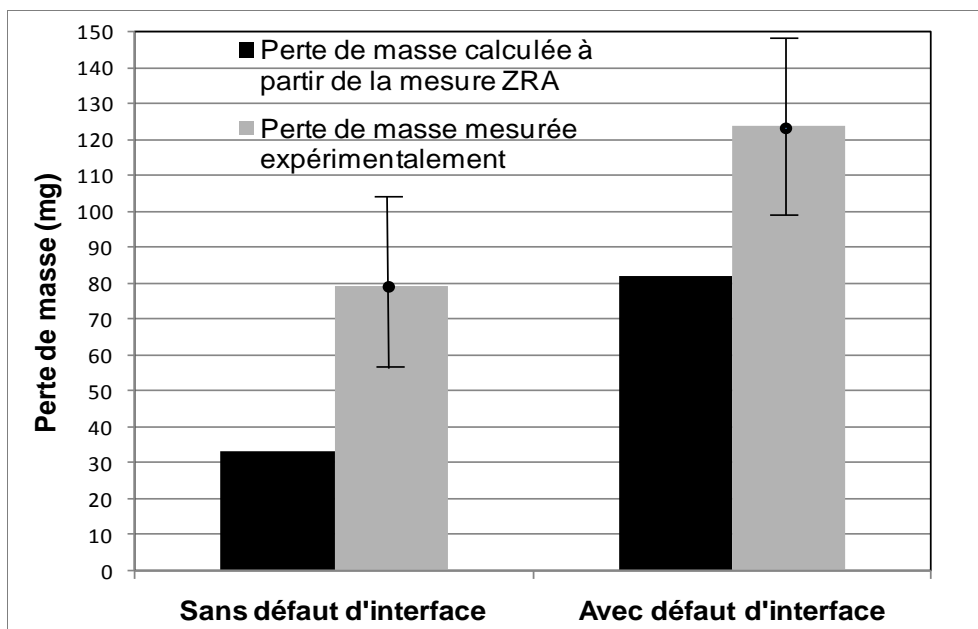


Figure III-17 : Comparaison entre les pertes de masse mesurées expérimentalement et calculées à partir des courants galvaniques J_m après 120 jours de connexion

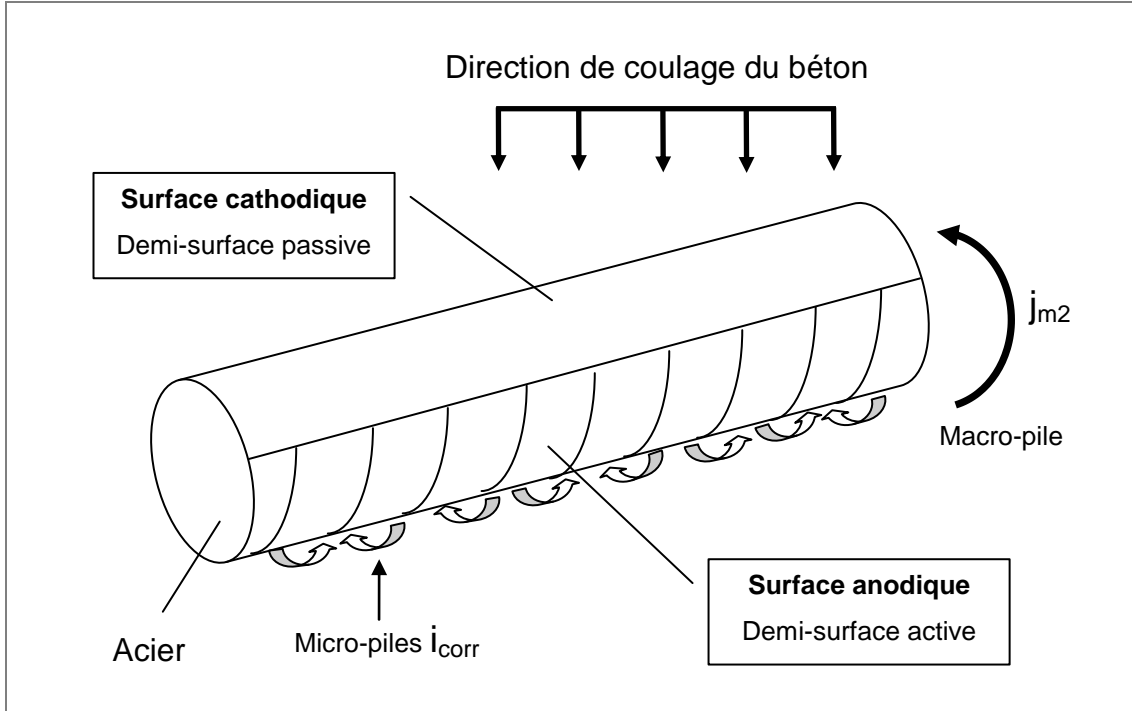


Figure III-18 : Scénario possible de corrosion galvanique j_{m2} et par micro-pile i_{corr} au sein d'une même anode

III.2.2.3 Simulation de l'essai de corrosion galvanique et interprétations

III.2.2.3.1 Rappels théoriques : Equation de BUTLER-VOLMER

Dans le cas d'une corrosion uniforme, la courbe de polarisation de l'acier est décrite par l'équation de BUTLER-VOLMER. L'équation de BUTLER-VOLMER peut être appliquée indépendamment au cas d'une armature en phase de corrosion active (**Eq. III.1**) ou à l'état passif (**Eq. III.2**). Dans ce cas, les armatures ne sont pas connectées entre elles. Ce sont deux systèmes électrochimiques indépendants. Les densités de courant apparent correspondent à la somme algébrique des densités de courant anodique et cathodique dans un système électrochimique décrit par la loi de TAFEL [**Stern et Geary, 1957**], [**Warkus et Raupach, 2006**].

$$j_a = j_{corr}^a \left[\exp\left(\frac{\text{Log}(10)}{\beta_a^a} (E^a - E_{corr}^a)\right) - \exp\left(\frac{-\text{Log}(10)}{\beta_c^a} (E^a - E_{corr}^a)\right) \right] \quad (\text{Eq. III.1})$$

$$j_p = j_{corr}^p \left[\exp\left(\frac{\text{Log}(10)}{\beta_a^p} (E^p - E_{corr}^p)\right) - \exp\left(\frac{-\text{Log}(10)}{\beta_c^p} (E^p - E_{corr}^p)\right) \right] \quad (\text{Eq. III.2})$$

- j_a et j_p sont les densités de courant apparent respectivement de la barre active et de la barre passive en A/m^2 ,
- E^a et E^p sont les potentiels de polarisation (autour de E_{corr}) respectivement de la barre active et de la barre passive en V/ECS,
- j_{corr}^a et j_{corr}^p sont les densités de courant de corrosion respectivement de la barre active et de la barre passive ($j_{corr}^a \gg j_{corr}^p$) en A/m^2 ,
- E_{corr}^a et E_{corr}^p sont les potentiels de corrosion respectivement de la barre active et de la barre passive ($E_{corr}^a < E_{corr}^p$) en V/ECS,
- β_a^a et β_a^p sont les coefficients anodiques de TAFEL respectivement de la barre active et de la barre passive ($\beta_a^a < \beta_a^p$) en V/décade,
- β_c^a et β_c^p sont les coefficients cathodiques de TAFEL respectivement de la barre active et de la barre passive ($\beta_c^a \approx \beta_c^p$) en V/décade.

La **Figure III-19** montre l'évolution qualitative des densités de courant apparent selon l'équation de BUTLER-VOLMER pour l'acier actif j_a et l'acier passif j_p ($j_a = j_{an}^a + j_{cath}^a$ et $j_p = j_{an}^p + j_{cath}^p$). Les densités des courants anodiques (j_{an}) et cathodiques (j_{cath}) sont aussi représentées pour l'acier actif et passif par les courbes en pointillés. Dans cette figure, l'acier actif n'est pas connecté à l'acier passif. Pour les deux cas, la densité de courant de corrosion apparent est nulle lorsque le potentiel d'électrode est égal au potentiel de corrosion E_{corr} . Dans ce cas, la densité de courant anodique (j_{an}^a pour l'acier actif et j_{an}^p pour l'acier passif) compense la densité de courant cathodique (j_{cath}^a pour l'acier actif et j_{cath}^p pour l'acier passif). Dans cette situation, même s'il y a corrosion (en particulier pour l'acier actif), il n'y a aucune densité de courant apparent (courant global nul) ($j_{an}^a = -j_{cath}^a = j_{corr}^a$ et $j_{an}^p = -j_{cath}^p = j_{corr}^p$). Pour un acier donné, les surfaces anodiques et cathodiques ne peuvent pas être spatialement distinguées. Il n'existe donc pas de chute ohmique entre les potentiels anodiques et cathodiques qui sont identiques et égaux au potentiel de corrosion E_{corr} . Dans ce cas la corrosion est dite uniforme.

L'évolution des densités des courants anodiques et cathodiques, représentées dans la **Figure III-19** par les courbes en pointillés, montrent que lorsqu'un système est excité par une polarisation positive par rapport à E_{corr} , il y a accroissement de la densité de courant anodique

et réduction de la densité de courant cathodique. Il s'agit alors d'une polarisation anodique conduisant à l'apparition d'une densité de courant apparent positive. Si le système est excité par une polarisation négative par rapport à E_{corr} , il s'agit alors d'une polarisation cathodique conduisant à l'apparition d'une densité de courant apparent négative puisque dans ce cas : la densité de courant anodique diminue et la densité de courant cathodique augmente.

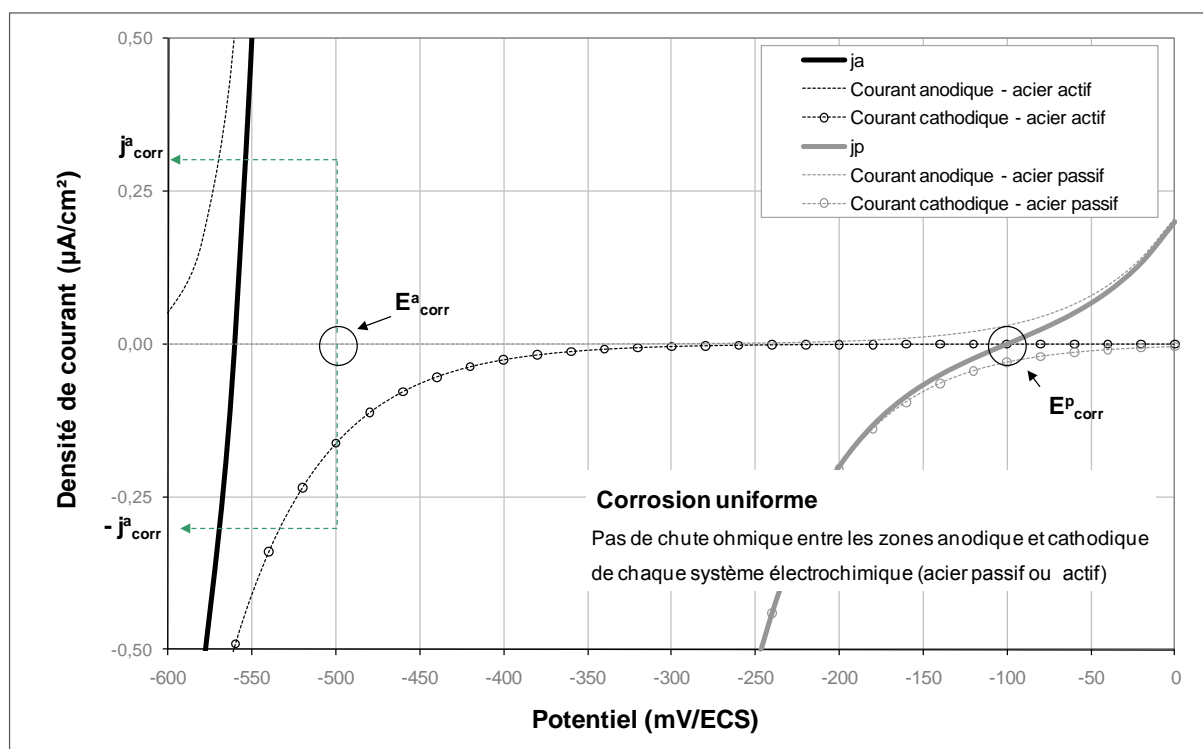


Figure III-19 : Evolution qualitative des densités de courant apparent selon BUTLER-VOLMER pour l'acier actif (j_a) et l'acier passif (j_p) en fonction du potentiel d'électrode – Cas où l'acier actif n'est pas connecté à l'acier passif

La **Figure III-20** présente le principe général d'une corrosion par macro-pile (ou galvanique) où l'acier actif est maintenant connecté à l'acier passif. Dans cette figure, la densité de courant de corrosion apparent est remplacée par l'intensité de courant de corrosion apparent. En effet, il est nécessaire de prendre en compte, en corrosion galvanique, le rapport entre la surface anodique et la surface cathodique du système considéré ($S_A/S_C = 1/5$, cf. § III.2.2.1). En corrosion galvanique, ces surfaces sont spatialement distinctes et leur rapport influence significativement la cinétique de corrosion.

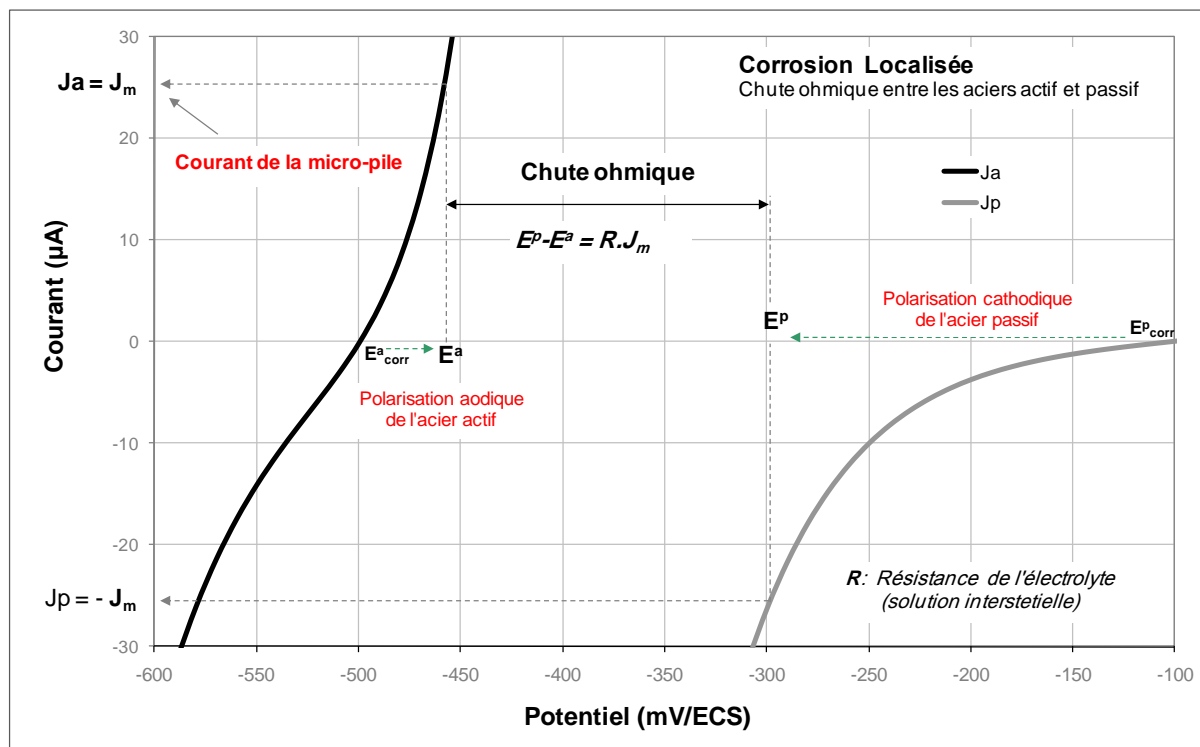


Figure III-20 : Principe général d'une corrosion par macro-pile (ou galvanique) où l'acier actif est connecté à l'acier passif

La **Figure III-20** montre, qu'une fois connecté à l'acier passif, l'acier actif est soumis à une polarisation anodique de E_{corr}^a vers E^a . Il en résulte l'apparition d'un courant de corrosion apparent positif J_a . A l'inverse, l'acier passif subit une polarisation cathodique de E_{corr}^p vers E^p . Il en résulte l'apparition d'un courant de corrosion apparent négatif J_p . Du fait que l'acier actif (surface anodique) et l'acier passif (surface cathodique) soient séparés par une certaine épaisseur de béton, le potentiel E^p reste supérieur au potentiel E^a . La différence ($E^p - E^a$) est alors appelée chute ohmique. A l'équilibre, la macro-pile doit satisfaire les équations suivantes (**Eq. III.3**) et (**Eq. III.4**).

$$J_a = -J_p = J_m \quad (\text{Eq. III.3})$$

$$E^p - E^a = R.J_m \quad (\text{Eq. III.4})$$

Où J_m est appelé intensité de courant de corrosion galvanique de la macro-pile et R est la résistance ohmique du béton séparant la surface d'acier actif de la surface d'acier passif.

Cette interprétation de BUTLER-VOLMER en présence de deux électrodes connectées électriquement permet de mieux analyser les résultats de la **Figure III-12** qui décrivent

l'augmentation exponentielle du courant galvanique J_m en fonction de la différence de potentiel ($\Delta E = E_{corr}^p - E_{corr}^a$) entre les deux électrodes. Ceci peut être attribué au fait que la polarisation anodique de l'anode de E_{corr}^a vers E^a est de façon évidente en relation avec la différence de potentiel ΔE . Plus la différence entre les potentiels de corrosion des deux électrodes est importante, plus la polarisation de l'anode sera importante, même s'il n'existe pas forcément une relation de proportionnalité entre ces deux accroissements. L'augmentation du courant galvanique J_m sera alors de forme exponentielle conformément aux indications de la **Figure III-20**.

III.2.2.3.2 Simulations de l'essai de corrosion galvanique

L'essai de corrosion galvanique expérimental mis en place a été simulé par Modélisation Element Fini (MEF). Cette approche de modélisation est développée par Stéphane Laurens (LMDC Toulouse) dans le cadre de la thèse de M.G. SOUHAIL (thèse en cours) [Souhail, 2010]. L'objectif est de mieux analyser et de mieux interpréter cet essai de corrosion galvanique. En effet, il était à ce stade nécessaire d'estimer la répartition des différents courants galvaniques (J_m et J_{m2}) pouvant se développer entre la demi-surface d'acier active et les différentes surfaces cathodiques présentes dans la macro-pile comme indiqué dans les **figures III-8** et **III-18**. Le rapport entre surfaces anodique et cathodique (S_A/S_C) est de 1/5. La surface anodique est la demi-surface active ($9,4 \text{ cm}^2$), et la surface cathodique est la somme de la demi-surface passive ($9,4 \text{ cm}^2$) et la surface de la cathode entièrement à l'état passif ($37,7 \text{ cm}^2$). Les simulations ont été réalisées sur le logiciel commercial Comsol Multiphysics®. Les conditions aux limites à l'interface acier-béton sont modélisées selon l'équation de BUTLER-VOLMER implémentée dans le code de calcul ((**Eq. III.1**) et (**Eq. III.2**) pour l'acier actif et passif respectivement). Dans le béton, les équations gouvernant les phénomènes électriques sont la loi d'Ohm qui lie la densité de courant de corrosion j au gradient de potentiel $\nabla\varphi$ (**Eq. III.5**) et la loi de conservation de la charge (**Eq. III.6**).

$$j = -\frac{I}{\rho} \nabla\varphi \quad (\text{Eq. III.5})$$

$$\nabla \cdot j = 0 \quad (\text{Eq. III.6})$$

Où ρ ($\Omega \cdot \text{m}$) est la résistivité du béton.

La **Figure III-21** présente la géométrie du maillage qui est le plus fidèle possible à l'essai mis en place expérimentalement. Les surfaces d'acier passif et actif sont respectées, la distance entre les deux barres est conforme à l'essai. Les simulations sont qualifiées de semi-quantitatives du fait des incertitudes importantes sur des paramètres tels que les coefficients de TAFEL et la résistivité du béton. Les valeurs retenues pour les coefficients de TAFEL anodiques et cathodiques pour l'acier passif et actif ainsi que pour j_{corr}^a et j_{corr}^p sont présentées dans le **Tableau III-4** et sont issues de la littérature [**Warkus et Raupach, 2006**]. En effet, ces valeurs n'ont pas été mesurées expérimentalement. La résistivité du béton (ρ) est fixée à 300 $\Omega.m$ pour le béton non carbonaté et 600 $\Omega.m$ pour le béton carbonaté. Ces valeurs n'ont pas non plus été mesurées sur le béton de l'étude et donc correspondent à des ordres de grandeur réalistes pour un béton de 50 MPa quasi-saturé et issus d'expériences antérieures [**Vervisch-Fortuné, 2009**].

Deux simulations ont été réalisées :

- L'essai avec défaut d'interface à l'anode où le potentiel de corrosion de l'acier actif (demi-surface active) est fixé à -561 mV/ECS conformément à la valeur moyenne des potentiels de corrosion mesurés expérimentalement et présentés dans la **Figure III-11**. Pour les surfaces d'acier passif, le potentiel de corrosion est fixé à -102 mV/ECS (**Figure III-11**).
- L'essai sans défaut d'interface à l'anode où le potentiel de corrosion de l'acier actif (demi-surface active) est fixé à -419 mV/ECS conformément à la valeur moyenne des potentiels de corrosion mesurés expérimentalement et présentés dans la **Figure III-11**. Comme pour la simulation précédente, le potentiel de corrosion pour les surfaces d'acier passif est fixé à -102 mV/ECS (**Figure III-11**).

Tableau III-4 : Valeurs des différents paramètres utilisés pour les simulations numériques

Paramètres utilisés pour l'équation de BUTLER-VOLMER								
Cas de Simulation	Acier actif				Acier passif			
	β_a^a (mV/dec)	β_c^a (mV/dec)	j_{corr}^a ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr}^a (V/ECS)	β_a^p (mV/dec)	β_c^p (mV/dec)	j_{corr}^p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr}^p (V/ECS)
Anode sans défaut d'interface	40	125	0,5	- 0,419	400	125	0,004	- 0,102
Anode avec défaut d'interface	40	125	0,5	- 0,561	400	125	0,004	- 0,102
Résistivité électrique du béton								
Béton non carbonaté				300 ohm.m				
Béton carbonaté				600 ohm.m				

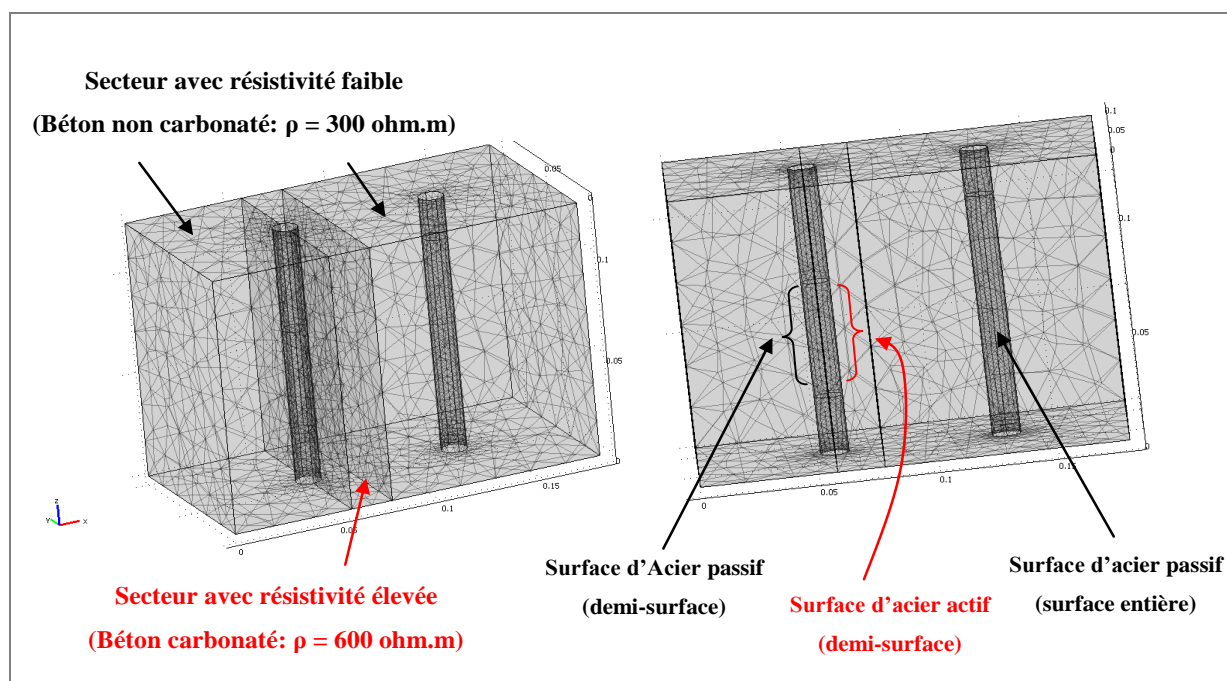


Figure III-21 : Simulation de l'essai expérimental de corrosion galvanique – géométrie adoptée pour la modélisation EF

La **Figure III-22** présente les gradients de potentiel qui se mettent en place dans le cas de la simulation sans défaut d'interface acier-béton. Les mêmes observations qualitatives ont été faites pour la simulation avec défaut d'interface. Le potentiel de l'acier actif reste inférieur à celui de l'acier passif malgré la connexion du fait de la chute ohmique. A l'équilibre électrochimique de la macro-pile, après connexion, l'acier passif est plus polarisé

(polarisation cathodique) que l'acier actif (polarisation anodique), surtout dans le cas de la demi-surface passive de l'anode. Ceci est dû à la faible épaisseur de béton séparant la demi-surface passive de la demi-surface active. Cette observation est tout à fait en accord avec les résultats de la **Figure III-20**.

La **Figure III-23** présente les lignes de courant qui se développent entre les différentes surfaces d'acier. Les résultats montrent qu'une large partie du courant galvanique transite entre la demi-surface active de l'anode et la cathode (acier à l'état passif) malgré l'épaisseur importante de béton séparant ces deux surfaces. Mais une partie non négligeable de densité de courant circule aussi entre les deux demi-surfaces anodiques et cathodiques sur la même barre (anode).

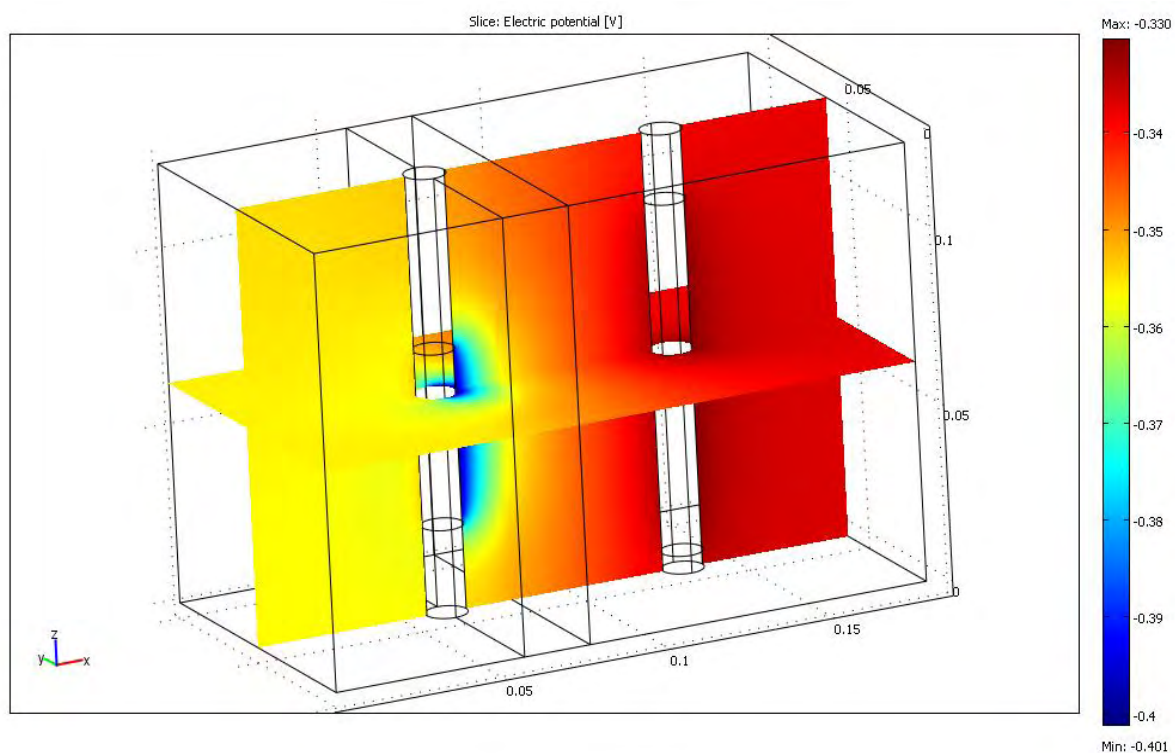


Figure III-22 : Simulation de l'essai expérimental de corrosion galvanique – gradients de potentiel dans le cas sans défaut d'interface.

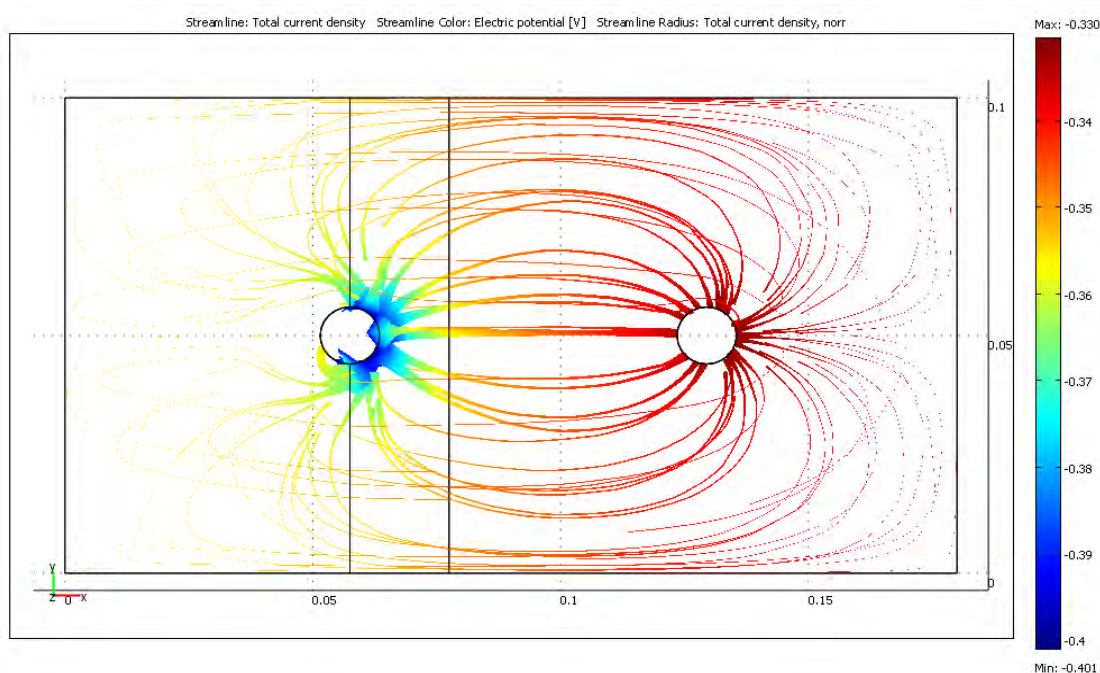


Figure III-23 : Simulation de l'essai expérimental de corrosion galvanique – lignes de courant dans le cas sans défaut d'interface.

Par intégration des intensités de courant sur les différentes surfaces d'acier passif, il a été possible d'évaluer la proportion de courant galvanique qui transite depuis la demi-surface d'acier active vers la surface de l'acier à l'état passif de la cathode (courant J_m) et celle qui transite depuis la demi-surface d'acier active vers la demi-surface d'acier passive de la même barre (courant J_{m2}). La **Figure III-24** présente les résultats obtenus.

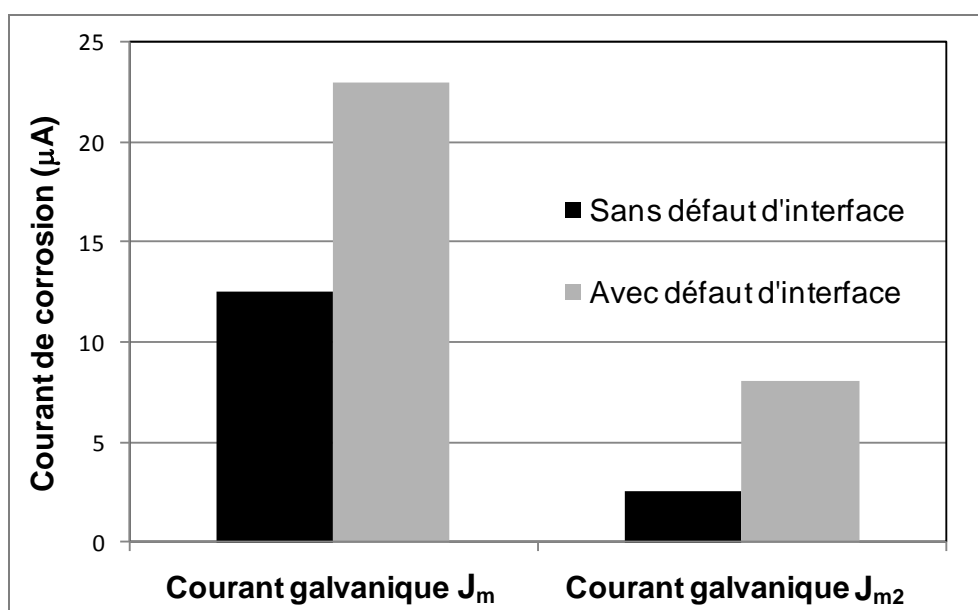


Figure III-24 : Courants galvaniques (J_m et J_{m2}) calculés à partir des simulations EF avec et sans défaut d'interface

Les valeurs de J_m calculées et présentées dans la **Figure III-24** sont de 23 μA et de 12,7 μA respectivement pour la simulation avec et sans défaut d'interface. Les valeurs de J_m mesurées en mode ZRA présentées dans la **Figure III-12** après 45 jours de connexion, varient entre 29,9 et 32,5 μA pour l'essai avec défaut d'interface et entre 7,7 et 12,7 μA pour l'essai sans défaut d'interface. Ces résultats montrent que les simulations permettent d'obtenir des prédictions proches des valeurs expérimentales.

Enfin, la composante résiduelle de densité de courant de corrosion par micro-pile i_{corr} (corrosion uniforme de la demi-surface active dans le béton carbonaté) a été évaluée selon la méthode décrite de façon qualitative dans la **Figure III-25** pour le cas sans défaut d'interface. Le potentiel moyen donné par la simulation au niveau de la demi-surface active de l'anode est de -393 mV/ECS. La polarisation anodique de cette demi-surface active est donc de 26 mV puisque le potentiel de corrosion avant connexion était de -419 mV/ECS à cet endroit. Ce potentiel de polarisation permet de déduire la densité de courant galvanique total ($j_m + j_{m2}$) d'après BUTLER-VOLMER. La différence entre cette densité de courant galvanique et la densité de courant anodique au même potentiel d'électrode correspond à la densité de courant résiduel par micro-pile i_{corr} .

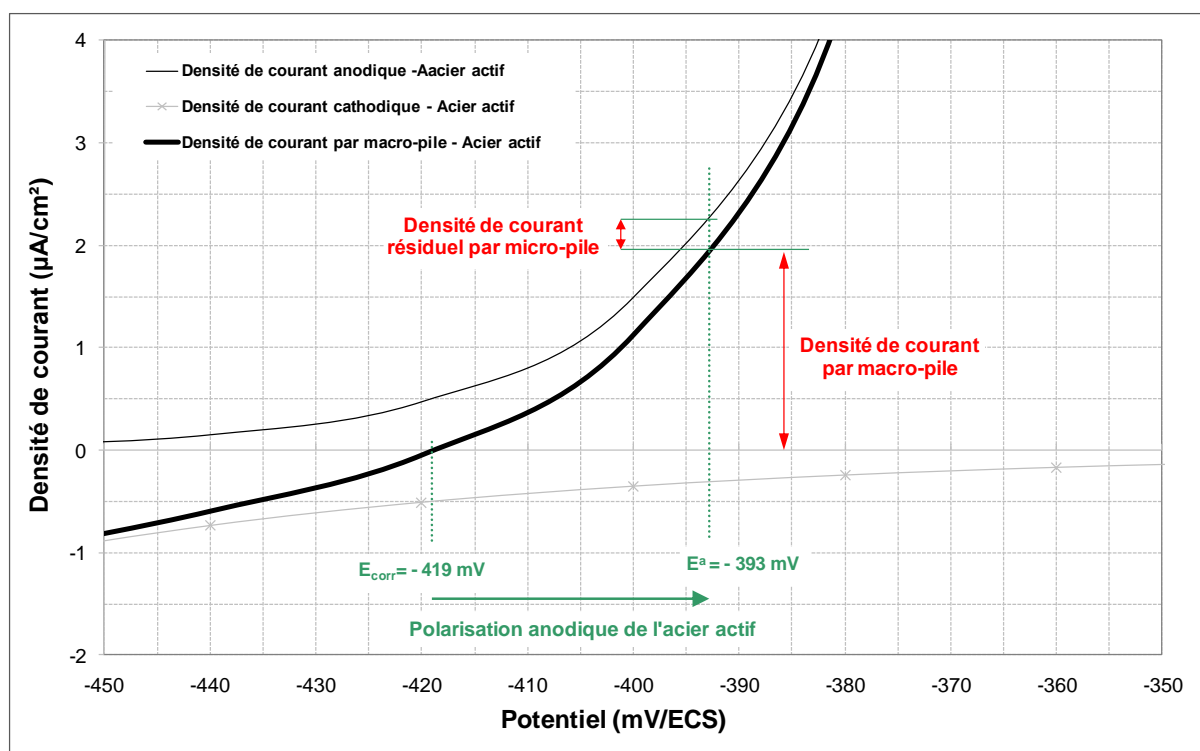


Figure III-25 : Principe d'évaluation de la composante résiduelle de densité de courant de corrosion par micro-pile i_{corr} selon BUTLER-VOLMER – cas sans défaut d'interface

Les valeurs de courant par micro-pile obtenues sont présentées dans la **Figure III-26** en comparaison avec les valeurs expérimentales déduites de mesures de résistance de polarisation et présentées dans la **Figure III-14** sous forme de densité de courant. Les valeurs obtenues par les deux types de méthodes sont globalement proches. Les méthodes de calcul à partir de la simulation EF et de BUTLER-VOLMER semblent cohérentes. En revanche, la présence du défaut d'interface contribue à diminuer le courant résiduel de micro-pile, ce qui n'a pas été observé lors des mesures de résistance de polarisation. Cette diminution est due au fait que la polarisation anodique de la demi-surface active est plus importante en présence de défaut puisque la différence de potentiel entre surfaces active et passive est plus importante. Ainsi, l'écart entre la courbe de polarisation et la courbe de courant anodique diminue (**Figure III-25**).

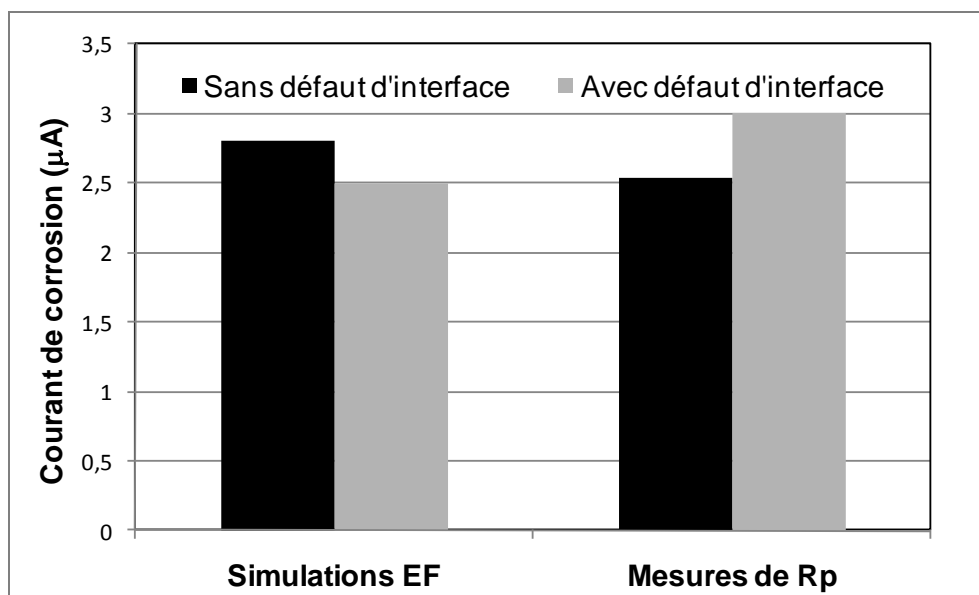


Figure III-26 : Valeurs de courant par micro-pile I_{corr} obtenues par simulation EF ou à partir des mesures de Résistance de polarisation

Le **Tableau III-5** présente la proportion de chacune des densités de courant de corrosion (j_m , j_{m2} , i_{corr}) pour les deux simulations (avec ou sans défaut d'interface) sur le courant de corrosion total.

Tableau III-5 : Proportion de chacune des densités de courant de corrosion (j_m , j_{m2} , i_{corr}) pour les deux simulations sur le courant de corrosion total

	Sans défaut d'interface	Avec défaut d'interface
Courant galvanique j_m (mesurable en mode ZRA)	70 %	68 %
Courant galvanique j_{m2} (non mesurable en mode ZRA)	12 %	25 %
Courant par micro-pile résiduel i_{corr} (Dédruit des mesures de R_p)	18 %	7 %

Le **Tableau III-5** montre que la densité de courant galvanique j_m mesurable en mode ZRA ne représente que 70 % environ de la densité de courant totale pour les deux types d'essais expérimentaux (avec ou sans défaut d'interface acier-béton).

La **Figure III-27** présente la comparaison entre les pertes de masse mesurées expérimentalement (**Figure III-17**) et celles calculées à partir des courants galvaniques J_m après 120 jours de connexion en ajoutant la part de courant galvanique non mesurable et le courant par micro-pile résiduel. Pour les anodes avec défaut, les résultats expérimentaux sont proches de ceux de la simulation. Au contraire, les résultats expérimentaux et par simulation pour les anodes sans défaut sont éloignés. Cet écart peut être au moins en partie attribuable à l'incertitude sur la masse des oxydes préexistants sur les barreaux HA12 et présentée dans les **figures III-17** et **III-27**.

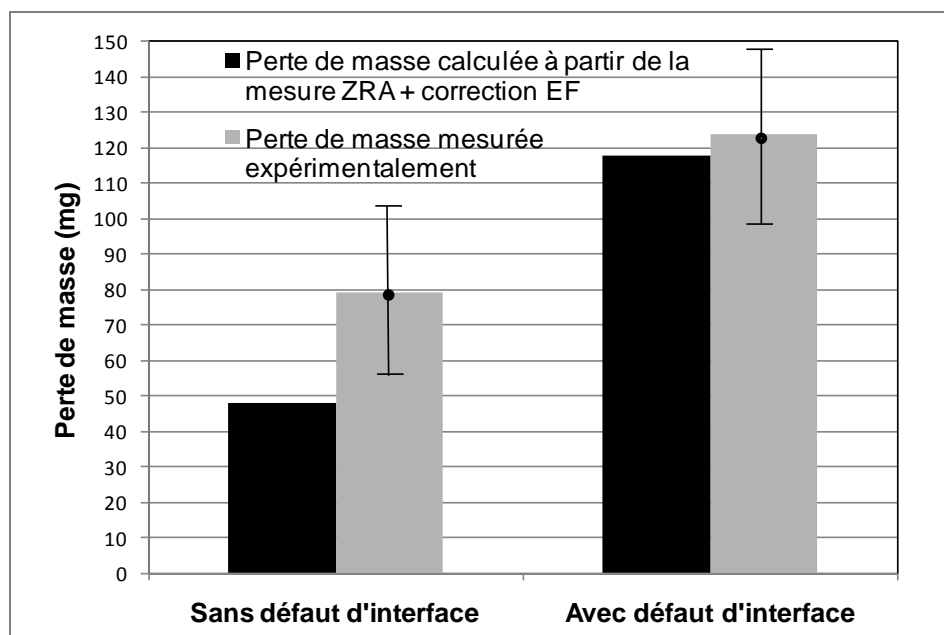


Figure III-27 : Comparaison entre les pertes de masse mesurées expérimentalement et calculées à partir des courants galvaniques J_m après 120 jours de connexion en ajoutant la correction issue de la simulation EF.

III.2.3 Conclusions

Les résultats expérimentaux montrent que les courants de corrosion galvaniques pouvant se développer dans une structure avec un béton partiellement carbonaté sont systématiquement très élevés vis-à-vis des recommandations et classifications RILEM. Les surfaces d'acier en contact avec le béton carbonaté sont les zones anodiques qui se corrodent fortement et les surfaces d'acier en contact avec le béton qui n'est pas encore carbonaté sont les zones cathodiques.

Les potentiels de corrosion des aciers dans le béton carbonaté (anodes) en présence de défaut d'interface sont significativement inférieurs à ceux mesurés sur les aciers dans le béton carbonaté parfaitement adhérents. En conséquence, la présence de défauts d'interface acier-béton carbonaté conduit à une augmentation importante des courants de corrosion galvaniques puisque la différence de potentiel de corrosion entre les deux électrodes (anode et cathode) des macro-piles augmente. Dans les conditions expérimentales de l'étude, l'intensité du courant galvanique peut être multipliée par trois. En effet, l'étude a montré que l'intensité du courant galvanique augmente de façon exponentielle en fonction de la différence de potentiel de corrosion entre les deux électrodes.

Des simulations EF ont été développées par Stéphane LAURENS [Souhail, 2010] afin de mieux interpréter les résultats expérimentaux. Ces simulations permettent de mieux comprendre le comportement du système électrochimique qui est finalement assez complexe avec le développement de plusieurs courants galvaniques du fait de la présence de deux surfaces cathodiques et la contribution d'une corrosion résiduelle par micro-pile de la surface anodique. Les simulations ont permis de calculer la part de courant de corrosion non mesurable expérimentalement afin de retrouver à peu près les pertes de masses mesurées expérimentalement. Ceci démontre l'intérêt et le potentiel de cette modélisation pour améliorer l'interprétation des mesures de corrosion dans le béton armé.

La partie suivante est consacrée à l'étude de l'évolution de ces courants galvaniques à plus long terme. C'est-à-dire lorsque le front de carbonatation atteint des valeurs importantes et que la plupart des aciers sont concernés et sur la totalité de leur surface.

III.3 SECONDE CAMPAGNE D'ESSAI – BETON TOTALEMENT CARBONATE

III.3.1 Introduction

A la première campagne, le béton n'était que partiellement carbonaté. Dans ce cas, les surfaces d'acier en contact avec le béton carbonaté étaient localisées. Dans cette Seconde campagne d'essais, qui fait suite à la première campagne, l'épaisseur de béton carbonaté est supposée beaucoup plus profonde donc tous les lits d'acier situés où le béton d'enrobage est le plus faible sont concernés et sur la totalité de leur surface. Il s'agit donc d'étudier l'évolution des courants galvaniques à plus long terme dans le processus de carbonatation du béton. Deux scénarios de corrosion galvanique sont envisagés :

- Test Face-to-face : Une électrode est dans le béton carbonaté et toute la surface d'acier est dépassivée (dans la première campagne d'essai, seule une demi-surface d'acier était dépassivée). La seconde électrode est toujours à l'état passif. Il s'agit d'un cas de « face-to-face galvanic corrosion » du fait par exemple de la présence de plusieurs lits d'armature à différentes profondeurs dans le béton. Le courant galvanique pouvant se développer entre les deux électrodes est étudié avec prise en compte de l'influence de l'état d'interface acier-béton.
- Test Tout-carbonaté : Les deux électrodes sont dans le béton carbonaté, toute la surface d'acier est dépassivée pour les deux électrodes. Le courant galvanique pouvant se développer par état différentiel d'interface acier-béton est étudié.

En supplément, la série d'essais Face-to-face sera dupliquée. Les barres d'aciers utilisées seront complètement nettoyées de leur couche d'oxydes préexistante (avant coulage). En effet, la première campagne d'essais en milieu partiellement carbonaté a montré que l'incertitude sur la masse de ces produits de corrosion rend difficile la comparaison entre la perte de masse mesurée par pesée et la perte de masse déduite des mesures de courant de corrosion.

Toujours dans un souci de quantifier la contribution de chaque type de courant de corrosion sur les pertes de masses mesurées, la composante de corrosion par micro-pile à la surface des armatures en contact avec le béton carbonaté sera aussi évaluée expérimentalement à travers un programme expérimental spécifique. De façon similaire au cas précédant, les barres d'aciers utilisées seront complètement nettoyées de leur couche d'oxydes préexistante.

Le **Tableau III-6** présente le récapitulatif des essais de corrosion galvanique ou par micro-pile proposés dans cette partie du travail.

Tableau III-6 : Récapitulatif des essais de corrosion galvanique ou par micro-pile

Essai	Demi-pile	Eprouvettes testées	Remarques
Corrosion par micro-pile	Pas de couplage galvanique	Avec défaut / Sans défaut carbonatées	Surface des aciers nettoyée avant coulage
Couplage galvanique Face-to-face	Anode	Avec défaut / Sans défaut carbonatées	Surface des aciers nettoyée avant coulage
	Cathode	Sans défaut	
Couplage galvanique Face-to-face	Anode	Avec défaut / Sans défaut carbonatées	Surface des aciers non nettoyée avant coulage
	Cathode	Sans défaut	
Couplage galvanique Tout carbonaté	Couplage anodes avec/sans défaut	Avec défaut / Sans défaut carbonatées	Surface des aciers non nettoyée avant coulage

III.3.2 Programme expérimental

III.3.2.1 Matériaux de l'étude

Le béton ainsi que les barres d'acier HA12 utilisés sont les mêmes que ceux utilisés lors des expérimentations menées à l'état passif ou lors de la première campagne d'essai de corrosion par carbonatation. Les caractéristiques de ces matériaux sont présentées précédemment au paragraphe (II.2.1).

Les éprouvettes dites « anodes » (avec ou sans défaut d'interface), ont été fabriquées selon la procédure décrite au paragraphe (III.2.1). Pour s'assurer que toute la surface d'acier soit en contact avec le béton carbonaté, ces éprouvettes sont carottées. Les carottes obtenues ne contiennent qu'une seule barre d'acier-PVC centrée avec une épaisseur d'enrobage de béton constante et égale à 15 mm. La **Figure III-28** présente la localisation de carottage sur les anodes et une photo des carottes ainsi obtenues. Les cathodes sont identiques à celles utilisées durant la première campagne d'essais (cf. § III.2.1.2.2). Ces cathodes ne comportent pas de défaut d'interface acier-béton.

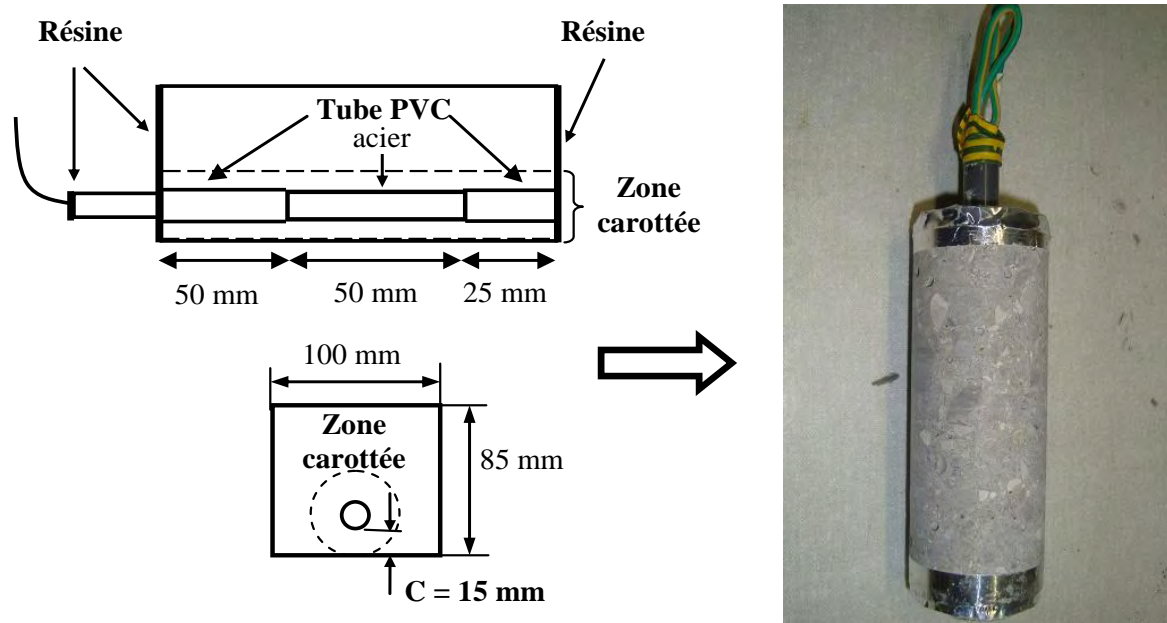


Figure III-28 : Localisation de carottage sur les anodes et photo des carottes ainsi obtenues

Dans le cadre de cette seconde campagne d'essais en carbonatation, deux types de corrosion galvanique sont produits. Une corrosion galvanique par couplage entre une armature totalement dépassivée (anode) et une armature à l'état passif (cathode) : « Face-to-face corrosion ». Le second type de corrosion galvanique est le résultat du couplage galvanique entre deux armatures dépassivées avec deux défauts d'interface différents : qualité d'interface acier-béton « différentielle ».

Afin de comparer les résultats de cette seconde campagne d'essais avec ceux présentés au paragraphe (III.2), les pertes de masses ont été mesurées après 4 mois de connexion (ceci sur l'ensemble des configurations qui seront présentées dans cette partie de la thèse). Les pertes de masse ont été réalisées sur certaines éprouvettes afin d'évaluer l'état de corrosion réel,

selon la procédure décrite au paragraphe (II.3.2). Les valeurs obtenues seront donc ensuite comparées à celles calculées à partir des courants de corrosion par micro-pile et par macro-pile mesurés.

III.3.2.2 Essais de corrosion galvanique

III.3.2.2.1 Tests Face-to-face

Dans cette première partie, la moitié de la macro-pile est dans un béton complètement carbonaté (partie anodique) (**Figure III-29**). Dans la seconde demi-pile (partie cathodique), l'acier reste à l'état passif. Il s'agit donc d'un cas de « Face-to-face galvanic corrosion ». En effet, en présence de plusieurs lits d'armature situés à différentes profondeurs dans le béton, les lits d'acier situés au plus proche de la surface extérieure seront concernés par la carbonatation les premiers.

Comme précédemment, l'objectif du travail est d'étudier la corrosion par carbonatation en phase de propagation. Par conséquent, la phase d'initiation, qui correspond à l'avancé du front de carbonatation du béton jusqu'aux aciers est accélérée. Toutes les carottes prélevées (avec et sans défaut d'interface) sont placées dans une enceinte de carbonatation accélérée. Le mélange gazeux régnant dans l'enceinte est composé de 50 % de CO₂ et 50 % d'air. L'humidité relative est maintenue entre 60 et 70 % à l'aide d'une solution saturée de nitrite de sodium, la température est de 20 °C (pour plus de détail, se reporter au paragraphe (III.2.1.3). L'enrobage de béton étant constant, toute la surface d'acier se trouvera dans des conditions identiques.

Trois anodes avec défaut d'interface acier-béton et trois anodes sans défaut d'interface ont été utilisées. Les cathodes ne comportent pas de défaut d'interface. Pour cette partie six macro-piles ont été testées : trois dont l'anode comporte un défaut d'interface et trois dont l'anode ne comporte pas de défaut d'interface. La **Figure III-29** présente les macro-piles ainsi obtenues. Ces tests sont identiques à ceux réalisés lors de la première campagne d'essais mis à part le fait que l'anode présente cette fois une barre d'acier totalement dépassivée.

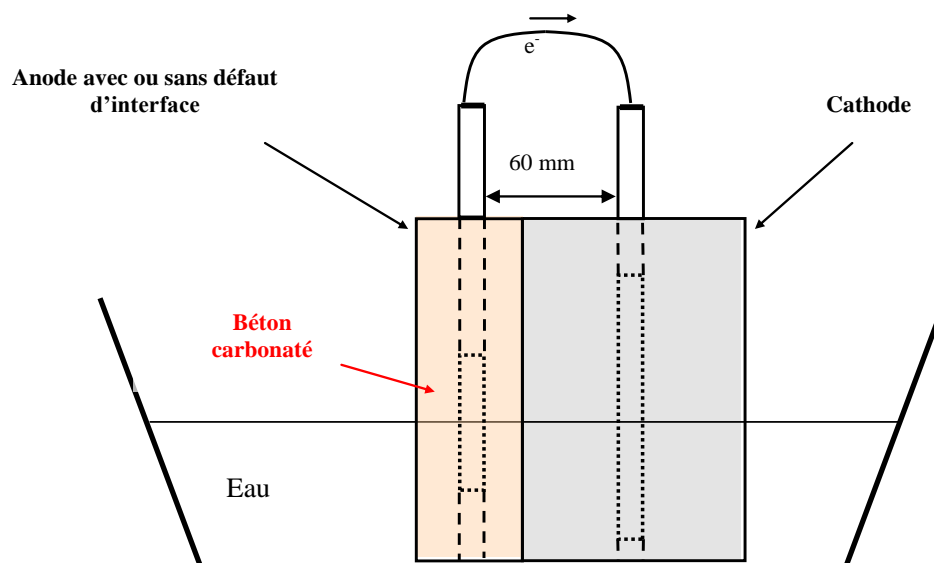


Figure III-29 : Dispositif expérimental du couplage galvanique Face-to-face

La mesure de l'activité de corrosion de la pile présentée dans la **Figure III-29** se fait par mesure directe du courant galvanique entre les deux demi-piles en mode ZRA (Zero Resistance Ammeter) comme décrit au paragraphe (III.2.1.5). Les potentiels de corrosion de toutes les carottes sont aussi mesurés. Des essais destructifs de perte de masse ont été réalisés sur certaines éprouvettes afin d'évaluer l'état de corrosion réel, selon la procédure décrite au paragraphe (II.3.2).

III.3.2.2.2 Tests Face-to-face avec armatures nettoyées

Dans cette seconde partie, la série d'essais Face-to-face décrite au paragraphe précédent est dupliquée. Donc six macro-piles, identiques à celles présentées par la **Figure III-29**, sont fabriquées (trois avec une anode qui présente un défaut d'interface acier-béton et trois avec une anode sans défaut). En revanche, les barres d'aciers des six anodes ont été complètement nettoyées de leur couche d'oxydes préexistante (avant coulage). En supprimant cette couche d'oxydes préexistante, l'évaluation de la perte de masse issue de la corrosion dans le béton carbonaté sera plus précise.

III.3.2.2.3 Tests Tout-carbonaté

Dans cette troisième partie, les deux électrodes qui seront connectées sont dans un béton complètement carbonaté. Dans cette partie, trois éprouvettes carottées sans défaut d'interface acier-béton et trois éprouvettes carottées avec défaut d'interface sont utilisées pour générer trois macro-piles. Pour chaque macro-pile, une éprouvette avec défaut est connectée avec une autre sans défaut comme présenté dans la **Figure III-30**. Dans ce cas, le courant galvanique

ne pourra s'établir que du fait d'une qualité d'interface acier-béton différente entre les deux demi-piles. La **Figure III-30** montre aussi la localisation du défaut d'interface sur la demi-pile concernée en vis-à-vis de l'autre électrode.

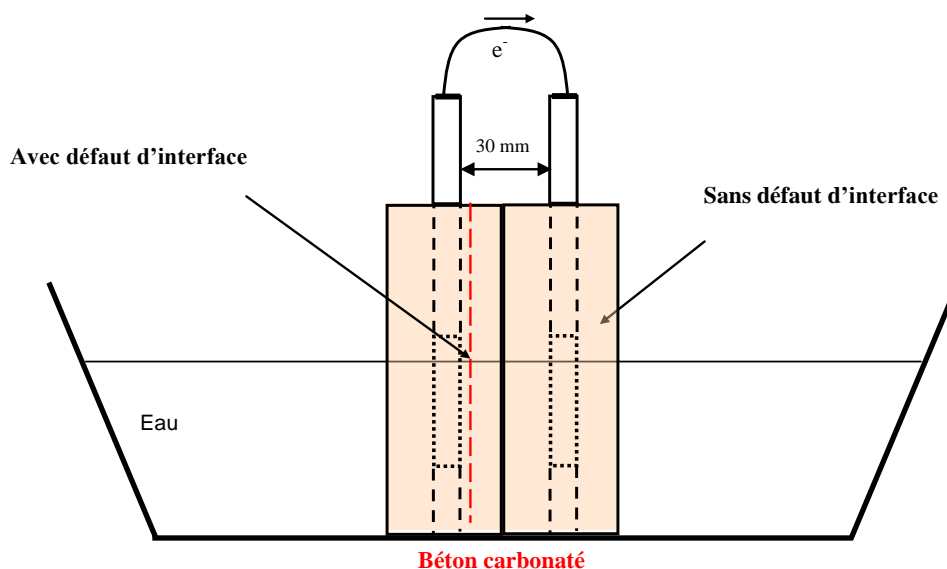


Figure III-30 : Dispositif expérimental du couplage galvanique Tout-carbonaté

La mesure de l'activité de corrosion de la pile présentée dans la **Figure III-30** se fait par mesure directe du courant galvanique entre les deux demi-piles en mode ZRA (Zero Resistance Ammeter) comme décrit au paragraphe (III.2.1.5). Les potentiels de corrosion de toutes les éprouvettes sont aussi mesurés. Des essais destructifs de perte masse ont été réalisés aussi.

III.3.2.3 Essais de corrosion par micro-pile

La composante de corrosion par micro-pile à la surface des armatures en contact avec le béton carbonaté est aussi évaluée expérimentalement. Pour cela, trois éprouvettes avec défaut d'interface et trois éprouvettes sans défaut d'interface supplémentaires complètement carbonatées ont été utilisées. Ces éprouvettes ne seront pas connectées à d'autres électrodes pendant toute la durée des essais (**Figure III-31**). Cet essai a pour but d'assurer uniquement une corrosion par micro-pile uniformément répartie sur toute la surface d'acier (toute la surface d'acier est dépassivée). Les éprouvettes sont conservées de façon similaire au mode de conservation des éprouvettes connectées, c'est-à-dire avec de l'eau à mi-hauteur d'acier (**Figure III-31**).

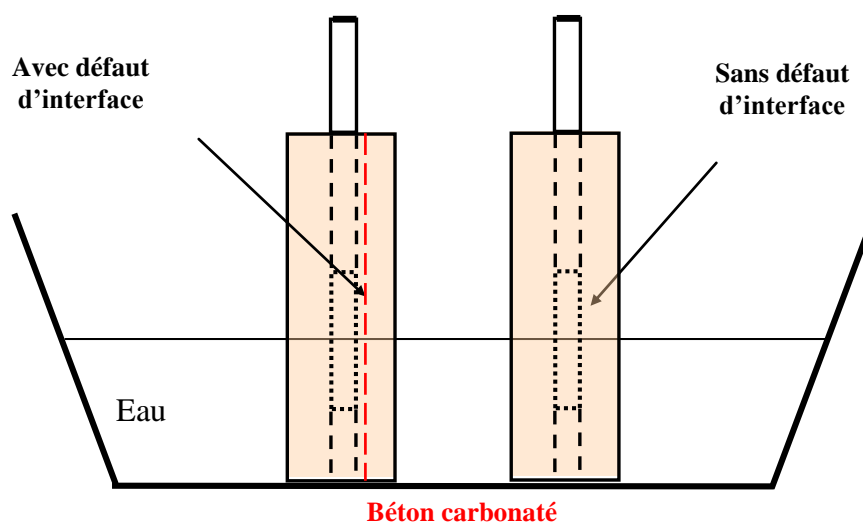


Figure III-31 : Mode de conservation des éprouvettes destinées à l'évaluation du courant de corrosion par micro-pile

De façon similaire à l'étude décrite au paragraphe (III.3.2.2.2), les barres d'aciers des six éprouvettes ont été complètement nettoyées de leur couche d'oxydes préexistante (avant coulage) afin d'éliminer les fortes incertitudes sur la masse de ces produits de corrosion. Des mesures de résistance de polarisation sont réalisées régulièrement sur les six éprouvettes afin d'évaluer la densité de courant de corrosion par micro-pile. Les potentiels de corrosion de toutes les éprouvettes sont aussi mesurés régulièrement. Le dispositif expérimental utilisé pour ces mesures est le même que celui utilisé pour l'étude de la corrosion à l'état passif décrit au paragraphe (II.3.3).

III.3.3 Résultats expérimentaux

III.3.3.1 Carbonatation des anodes

Après 120 jours, les éprouvettes sont sorties de l'enceinte de carbonatation accélérée. Le front de carbonatation atteint 15-20 mm environ. La **Figure III-32** présente le front de carbonatation observé sur un des échantillons après traitement. L'évaluation de l'épaisseur du béton carbonaté a été effectuée de la même façon que dans la première campagne (cf. § III.2.1.3).



Figure III-32 : Front de carbonatation obtenu sur un cube de béton après 120 jours en enceinte de carbonatation accélérée

Malgré la dispersion observée sur la profondeur carbonatée, celle-ci reste supérieure à l'épaisseur du béton d'enrobage des aciers qui est constante et égale à 15 mm. Les éprouvettes sont donc suffisamment carbonatées. Dans cette configuration géométrique, la surface totale d'acier est en contact avec le béton carbonaté (**Figure III-33**). Lorsque les deux demi-piles seront connectées en configuration Face-to-face, le rapport surface anodique sur surface cathodique (S_A/S_C) sera, dans ce cas, de 1/2 puisque la barre d'acier cathodique a une longueur double de celle de l'anode.

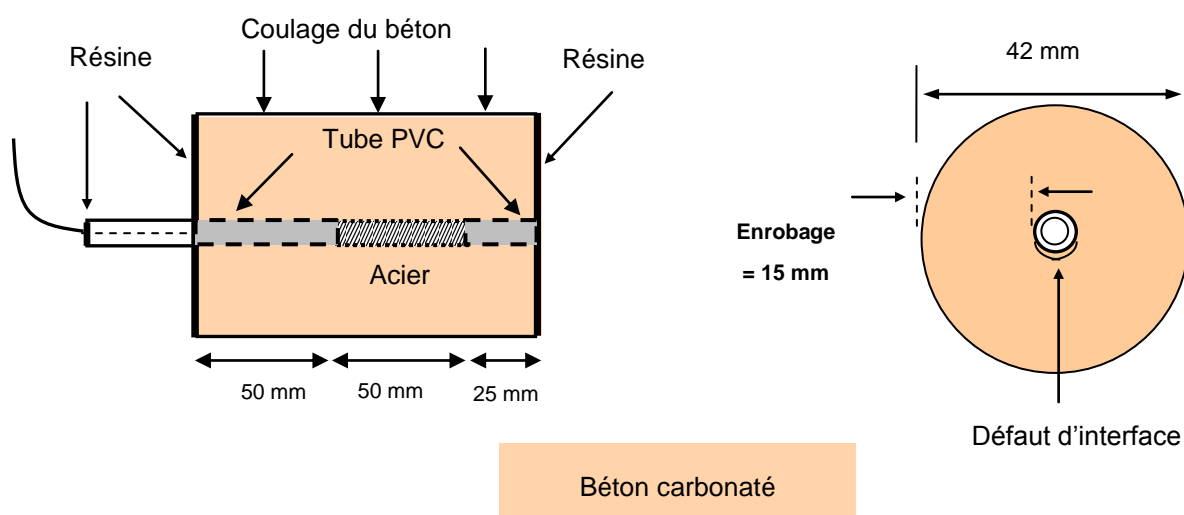


Figure III-33 : Etat de carbonatation des éprouvettes cylindriques (anodes) après la sortie de l'enceinte de carbonatation accélérée

III.3.3.2 Mesures de corrosion

III.3.3.2.1 Tests Face-to-face

- Aciers nettoyés

Après la sortie de l'enceinte de carbonatation accélérée, les éprouvettes carbonatées ont été saturées à l'eau pendant trois jours avant de mesurer les potentiels de corrosion des armatures. Ensuite, les mesures de potentiel de corrosion ont été réalisées tous les 10 à 15 jours pendant 120 jours. Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). Pour connaître l'état de corrosion des anodes, les valeurs des potentiels de corrosion sont comparées à celles de la norme ASTM C-876-91 (**Tableau I-1**).

La **Figure III-34** montre, au cours du temps, l'évolution des différences moyennes (moyenne sur trois macro-piles) de potentiel de corrosion (ΔE_{corr}) entre anodes et cathodes obtenues sur les macro-piles avec défaut d'interface (D) ou sans défaut (N).

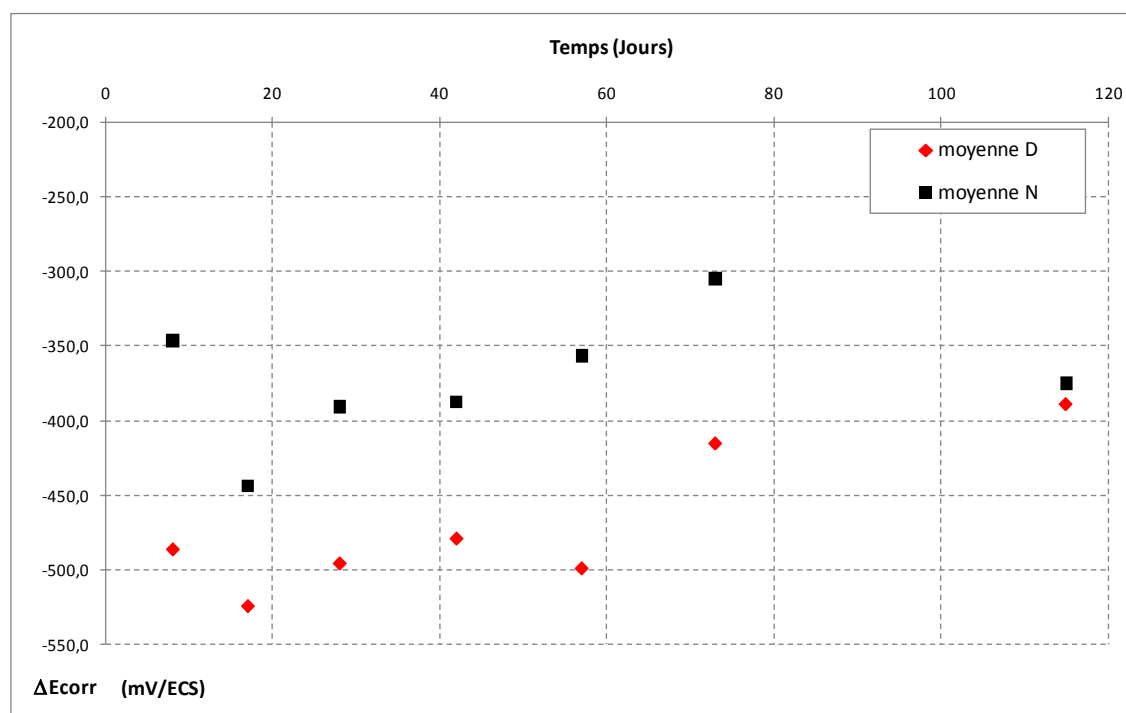


Figure III-34 : Evolution de la différence de potentiel de corrosion (ΔE_{corr}) entre anode et cathode en fonction de la qualité de l'interface acier-béton (D : avec défaut, N : Sans défaut) - essai face-to-face (aciers nettoyés)

Tout au long de l'essai, les différences de potentiel de corrosion les plus grandes (en valeur absolue) sont celles des macro-piles dont l'anode présente un défaut d'interface.

La **Figure III-35** montre l'évolution du courant galvanique moyen (moyenne sur trois macro-piles) pendant 120 jours de connexion avec les cathodes. Le courant galvanique le plus

important est mesuré sur les macro-piles avec une anode comportant un défaut d'interface. Ce résultat est cohérent avec les différences de potentiel de corrosion présentées dans la **Figure III-34**. Ce résultat est aussi en accord avec ceux de la première campagne d'essais.

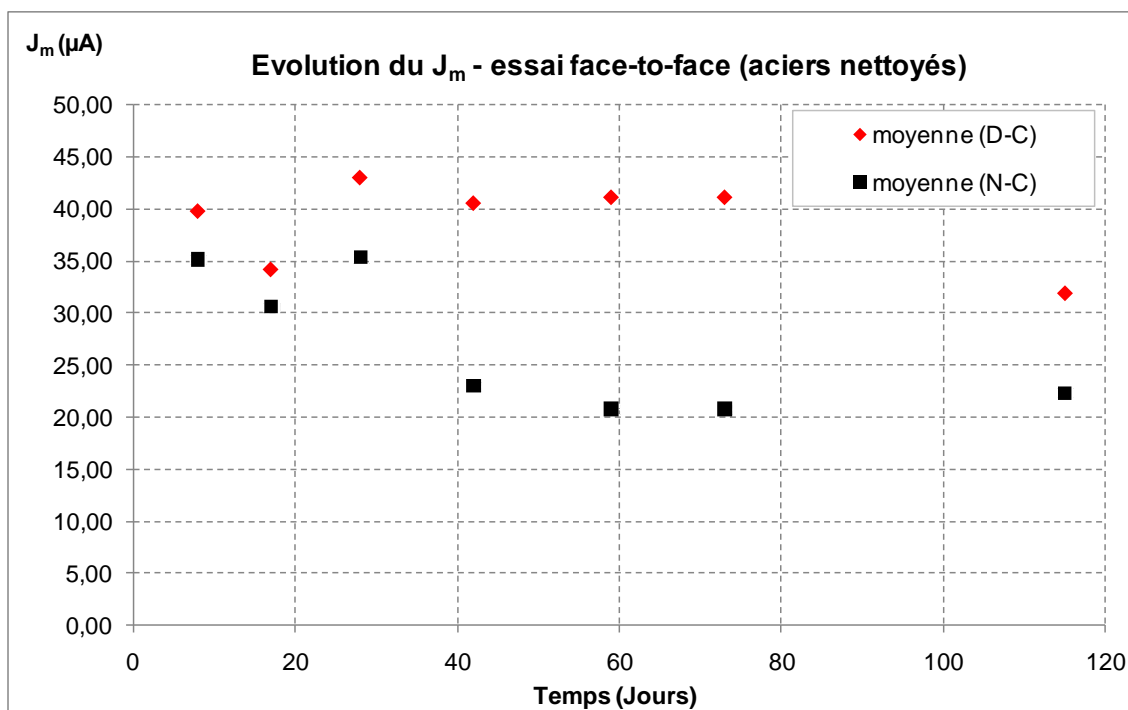


Figure III-35 : Evolution du courant de corrosion galvanique (J_m) – essai face-to-face (aciers nettoyés)
 D : avec défaut, N : Sans défaut, C : Cathode

La **Figure III-36** présente les pertes de masse obtenues sur une anode avec défaut d'interface et une anode sans défaut après 120 jours de connexion. Une augmentation de perte de masse de 75 % en présence de vide a été observée. Ceci est expliqué par l'influence de la qualité de l'interface. L'écart entre les pertes de masse des deux cas (avec et sans défaut) est comparable à celui observé, au-delà de 30 jours de connexion (**Figure III-35**), entre les courants galvaniques. Ces résultats confirment ceux obtenus lors de la première campagne d'essai.

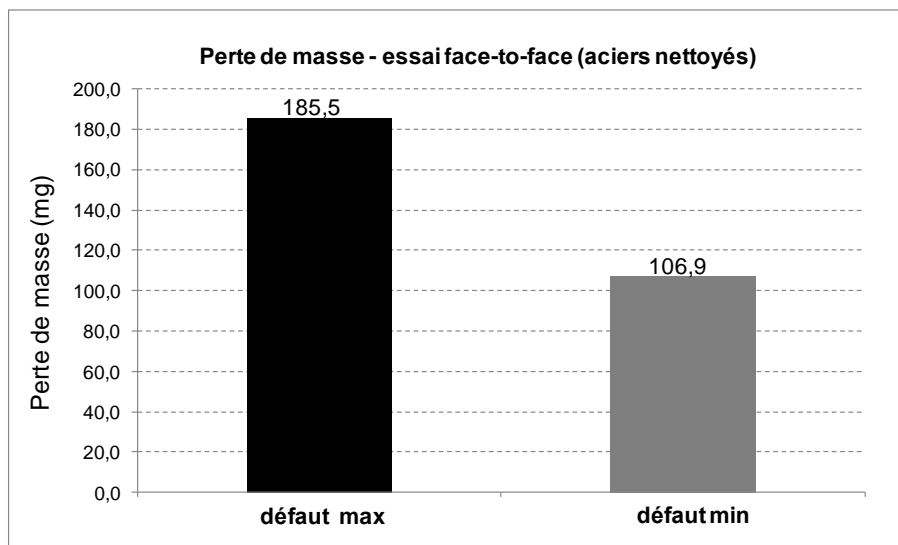


Figure III-36 : Pertes de masse des anodes pour la configuration Face-to-face après 120 jours de connexion – barres nettoyées

La **Figure III-37** présente l’aspect des deux types de barre (avec ou sans défaut) après retrait du béton et avant l’essai de perte de masse. Visuellement, les zones présentant une corrosion sont beaucoup plus étendues, sur la barre, dans la zone au droit du défaut d’interface par rapport à celle ne présentant pas ce défaut. Ceci justifie la perte de masse plus importante obtenue sur la barre d’acier avec défaut d’interface (**Figure III-36**).





	Demi-surface inférieure (par rapport au sens de coulage)	Demi-surface supérieure (par rapport au sens de coulage)
Avec défaut d’interface		
Sans défaut d’interface		

Figure III-37 : Aspect des deux types d’anode (avec ou sans défaut) après retrait du béton – essai face-to-face (aciers nettoyés)

- Aciers non nettoyés

La **Figure III-38** montre, au cours du temps, l'évolution des différences moyennes (moyenne sur trois macro-piles) de potentiel de corrosion (ΔE_{corr}) entre anodes et cathodes obtenues sur les macro-piles avec défaut d'interface (D) ou sans défaut (N). Les macro-piles avec une anode avec défaut d'interface présentent les différences de potentiel de corrosion les plus importantes (plus négatives).

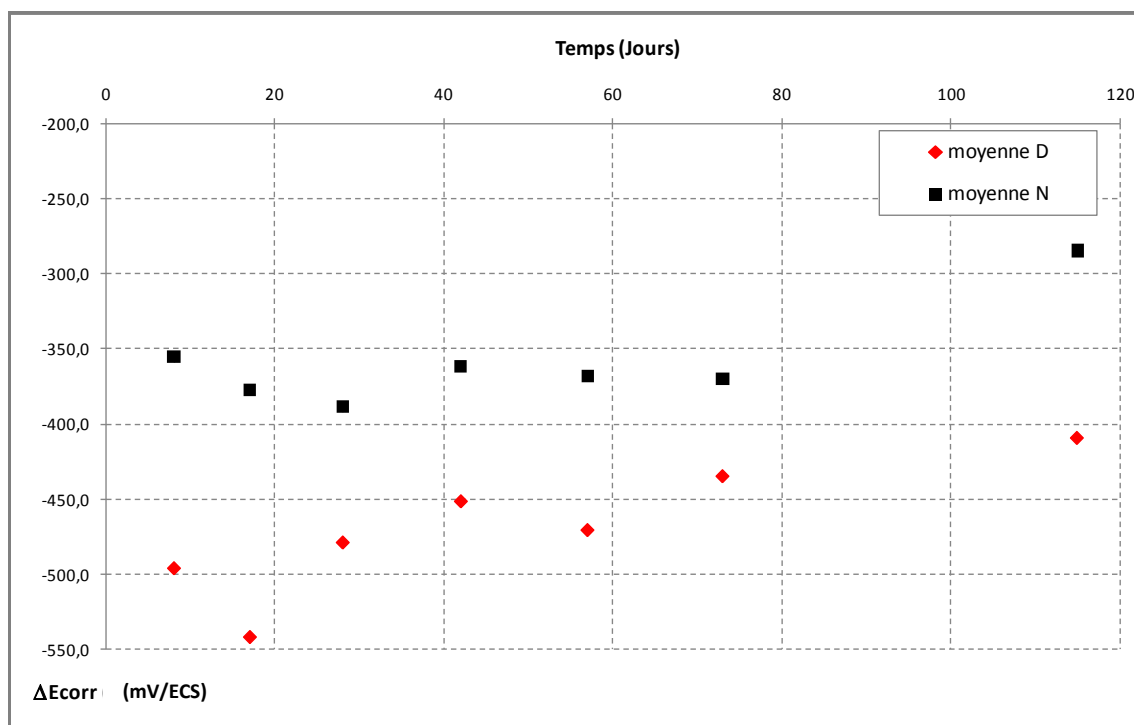


Figure III-38 : Evolution de la différence de potentiel de corrosion (ΔE_{corr}) entre anode et cathode en fonction de la qualité de l'interface (D : avec défaut, N : Sans défaut) – essai face-to-face (aciers non nettoyés)

La **Figure III-39** montre l'évolution du courant galvanique moyen (moyenne sur trois macro-piles) pendant 120 jours de connexion avec les cathodes. Comme dans le cas des barres nettoyées des oxydes préexistants, le courant galvanique le plus important est mesuré sur les macro-piles avec une anode comportant un défaut d'interface. Les courants mesurés sont 5 à 10 μA plus faibles que lorsque les aciers sont nettoyés (**Figure III-35**). La présence de la couche d'oxydes préexistants contribue donc à diminuer l'intensité des courants de corrosion galvanique. Ceci est expliqué par l'effet protecteur de la couche d'oxyde initiale.

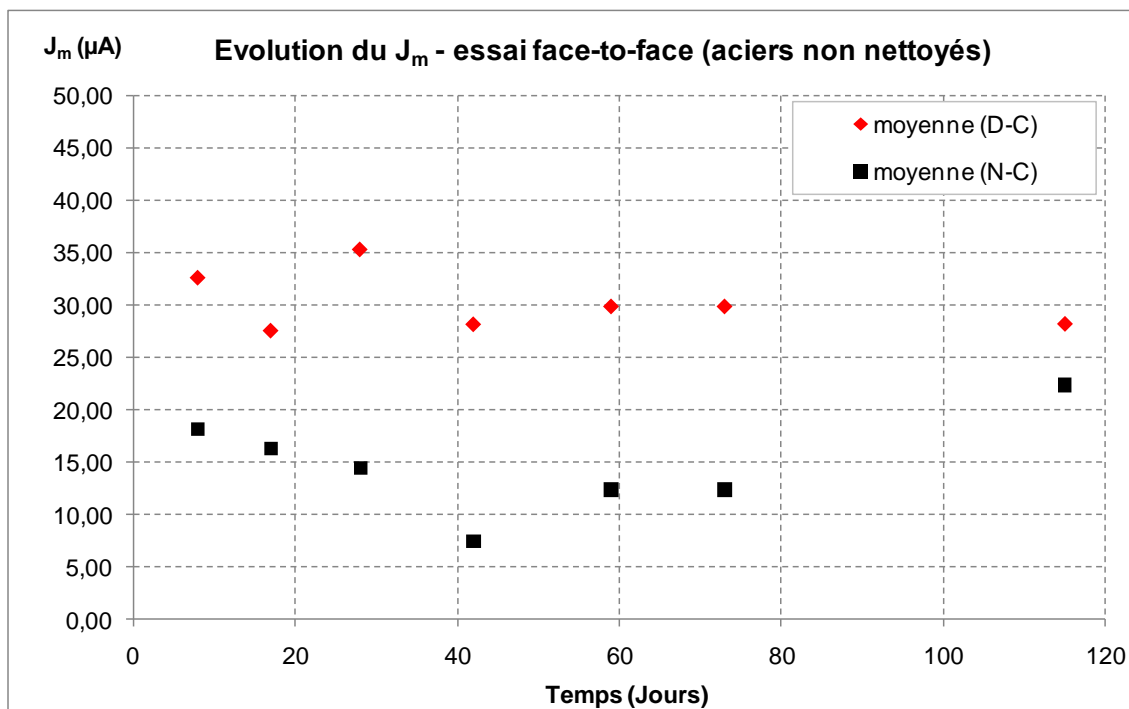


Figure III-39 : Evolution du courant de corrosion galvanique (J_m) – essai face-to-face (aciers non nettoyés) – D : avec défaut, N : Sans défaut, C : Cathode

La **Figure III-40** présente les pertes de masse obtenues sur une anode avec défaut d'interface et une anode sans défaut après 120 jours de connexion. L'augmentation de la perte de masse était de 100 % en présence de vide. Cet écart est cohérent avec la différence observée entre les courants galvaniques des macro-piles avec ou sans défaut d'interface (**Figure III-39**). Ce résultat montre l'influence de la qualité de l'interface sur la cinétique de corrosion. Ces résultats confirment ceux obtenus lors de la première campagne d'essai. Les pertes de masse mesurées sur les barres avec oxydes préexistants (la masse d'oxydes préexistants n'a pas été retranchée sur les valeurs de perte de masse) sont inférieures à celles obtenues sur les barres nettoyées quelle que soit la qualité d'interface acier-béton. Donc comme cité précédemment, la présence de la couche d'oxydes préexistante contribue à diminuer l'intensité des courants de corrosion galvanique et par micro-pile.

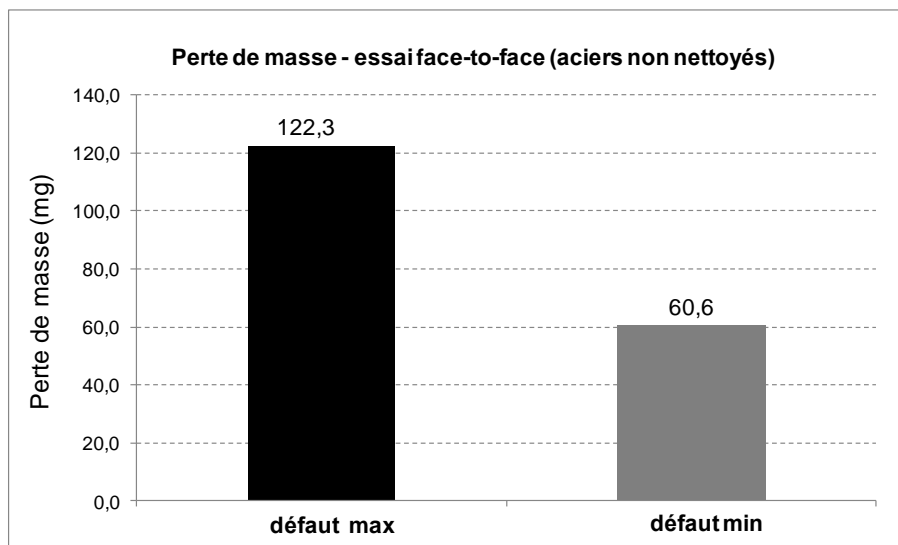


Figure III-40 : Pertes de masse des anodes pour la configuration Face-to-face – barres non nettoyées après 120 jours de connexion

La **Figure III-41** présente l’aspect des deux types de barre (avec ou sans défaut) après retrait du béton et avant l’essai de perte de masse. Visuellement, les zones présentant une corrosion sont beaucoup plus étendues, sur la barre, dans la zone au droit du défaut d’interface par rapport à celle ne présentant pas ce défaut. Ceci justifie la perte de masse plus importante obtenue sur la barre d’acier avec défaut d’interface (**Figure III-40**).

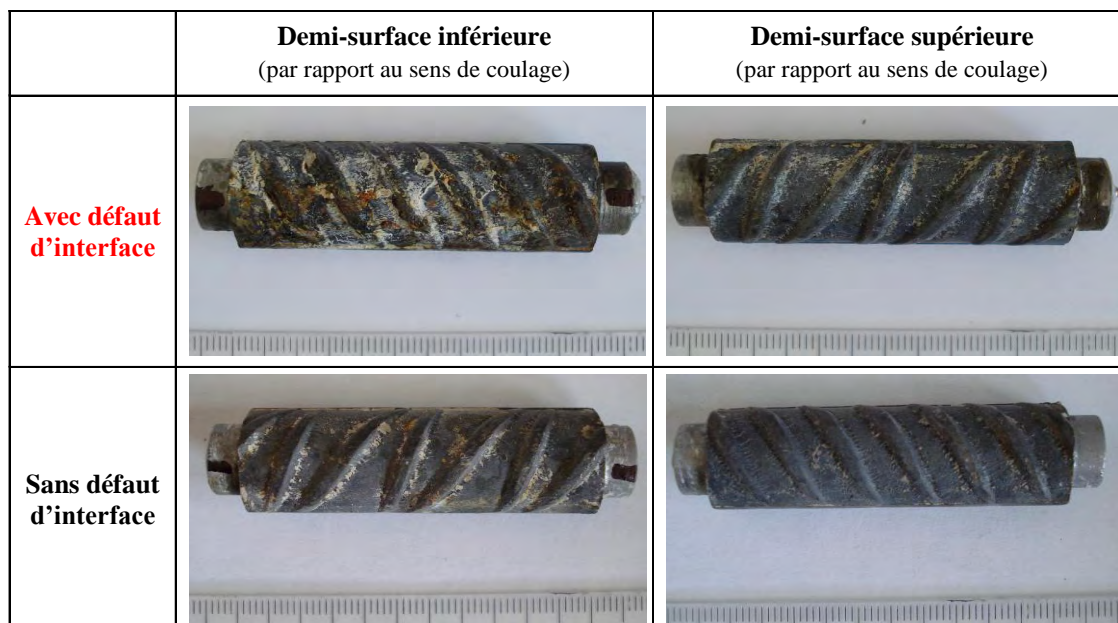


Figure III-41 : Aspect des deux types d’anode (avec ou sans défaut) après retrait du béton – essai Face-to-face (aciers non nettoyés)

III.3.3.2.2 Tests Tout-carbonaté

La **Figure III-42** montre l'évolution des potentiels de corrosion (moyenne sur trois éprouvettes) obtenue sur des armatures avec défaut d'interface (D) ou sans défaut (N). D'après la norme ASTM C-876-91 (**Tableau I-1**), toutes les électrodes présentent des potentiels conduisant à un très fort risque de corrosion (acier dépassivé).

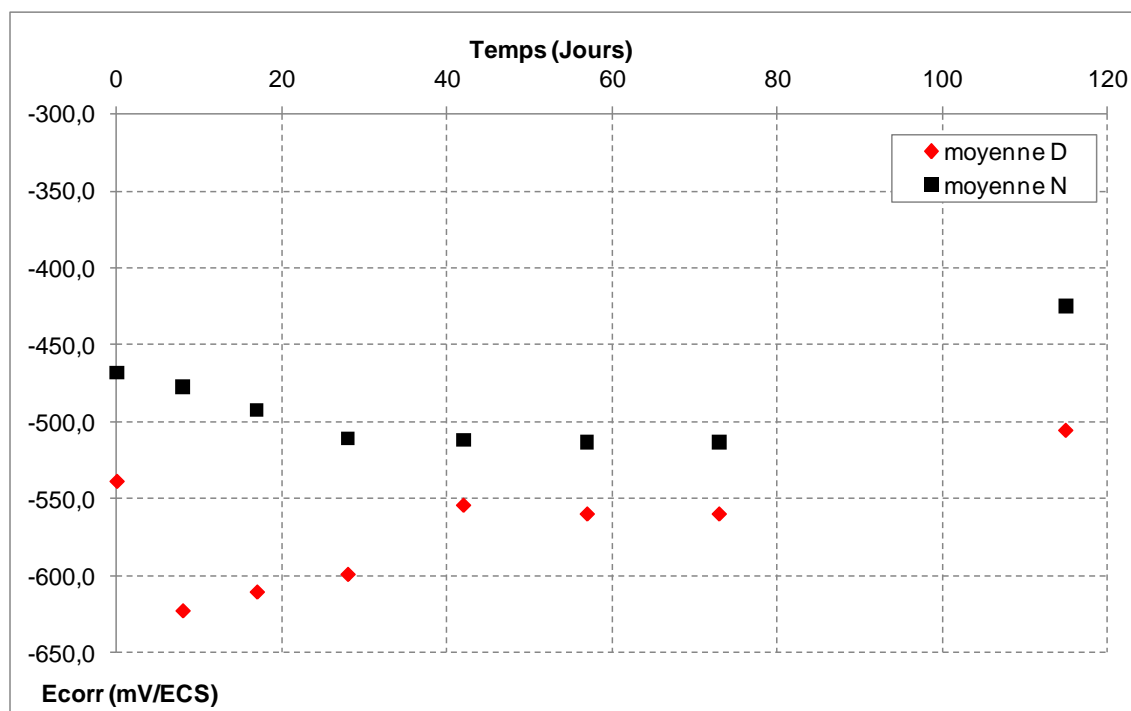


Figure III-42 : Evolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) en fonction de la qualité de l'interface acier-béton – essai tout carbonaté (D : avec défaut, N : Sans défaut)

Les éprouvettes avec défaut d'interface présentent des potentiels inférieurs à ceux obtenus sur les éprouvettes sans défaut (**Figure III-42**). Cette différence de potentiel entre les armatures avec et sans défaut d'interface permet le développement d'un courant galvanique lors de la connexion. La **Figure III-43** montre l'évolution de ce courant galvanique tout au long de l'essai (120 jours). D'après la classification RILEM [**RILEM, 2004**] (**Figure III-14**) les valeurs de densité de courant obtenues sont significatives ($0,2 - 0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Dans ces conditions, la cinétique de corrosion est classée de faible à modérée. Ces résultats montrent donc que, dans un béton carbonaté, un courant galvanique peut se développer par qualité d'interface différentielle. Les surfaces avec défaut d'interface correspondent alors aux surfaces anodiques.

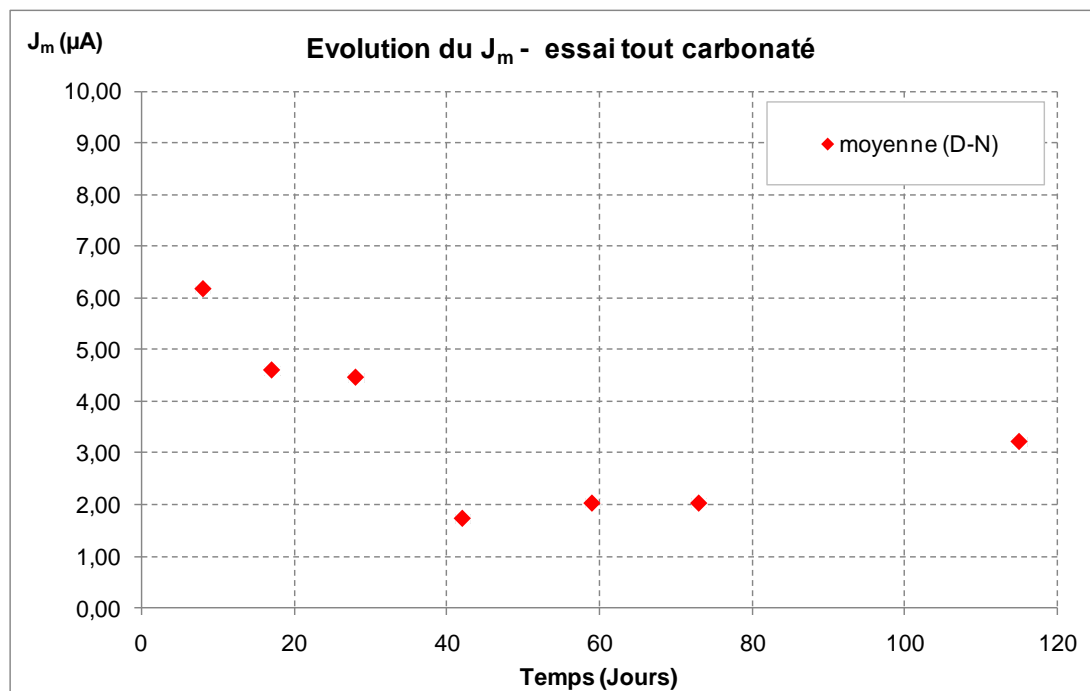


Figure III-43 : Evolution du courant de corrosion galvanique (J_m) - essai tout carbonaté (D : avec défaut, N : Sans défaut)

La **Figure III-44** présente les pertes de masse obtenues en configuration Tout-carbonaté. Pour cette configuration, les mesures sont réalisées sur les deux demi-piles : une demi-pile avec défaut d'interface acier-béton ayant le rôle d'anode et une demi-pile sans défaut d'interface ayant le rôle de cathode. Nous rappelons que toutes les armatures comportent leurs oxydes préexistants.

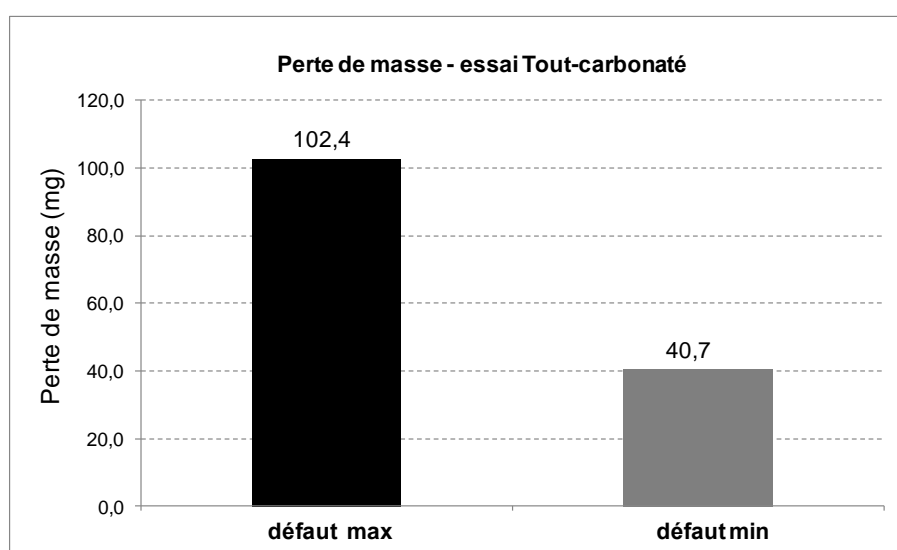


Figure III-44 : Pertes de masse des deux demi-piles pour la configuration Tout-carbonaté après 120 jours de connexion

Les pertes de masse obtenues sont très différentes sur l'armature avec ou sans défaut d'interface. L'armature sans défaut obtient 40,7 mg de perte de masse et l'armature avec défaut obtient 102,4 mg. Les résultats de la **Figure III-43** avaient montré que, dans le béton carbonaté, un courant galvanique peut se développer entre deux zones avec et sans défaut d'interface. Les pertes de masses mesurées confirment le phénomène puisque l'armature sans défaut qui a le rôle de cathode présente une faible perte de masse. En effet, l'apport électronique du fait du courant galvanique émanant de l'anode semble produire un effet de protection cathodique de la demi-pile sans défaut d'interface. Au contraire, l'armature avec défaut, qui a le rôle d'anode, présente une corrosion importante.

La **Figure III-45** présente l'aspect des deux types de barre (avec ou sans défaut) après retrait du béton et avant l'essai de perte de masse. L'électrode sans défaut d'interface ne présente pas de corrosion visible significative sur l'ensemble de la surface d'acier qui est pourtant en contact avec du béton carbonaté. Ceci confirme l'hypothèse évoquée précédemment : effet de protection cathodique de la barre avec défaut d'interface par celle sans défaut. En revanche, la demi-pile avec défaut d'interface présente une corrosion visible sur l'ensemble de la surface d'acier avec une corrosion plus importante sur la demi-surface d'électrode située en regard du défaut d'interface.

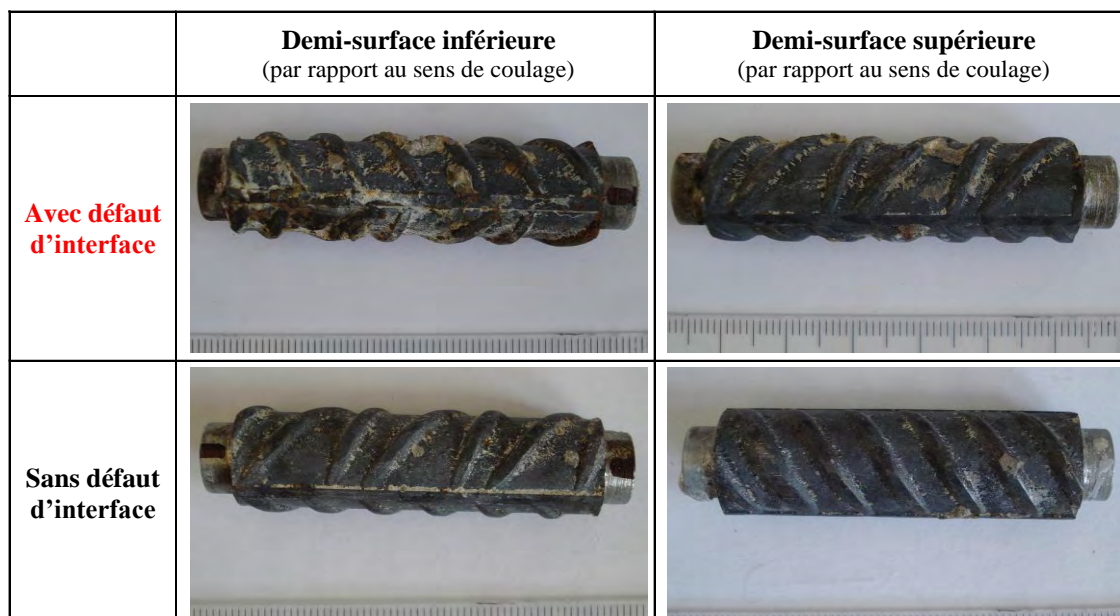


Figure III-45 : Aspect des armatures (avec ou sans défaut) après retrait du béton – essai tout carbonaté

III.3.3.2.3 Essais de corrosion par micro-pile

Dans cet essai, nous rappelons que toutes les armatures sont nettoyées de leurs oxydes préexistants. Le **Tableau III-7** présente les valeurs moyennes (moyenne sur trois éprouvettes) de densité de courant de corrosion par micro-pile i_{corr} obtenues à trois échéances de connexion sur éprouvettes avec ou sans défaut d'interface acier-béton. La densité de courant de corrosion est sensiblement plus importante sur les éprouvettes sans défaut d'interface.

Tableau III-7 : Valeurs des densités de courant de corrosion par micro-pile en utilisant la méthode de résistance de polarisation

	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Durée de corrosion (jours)	0	41	134
Avec défaut	0,76	0,76	0,40
Sans défaut	0,92	0,92	0,59

La **Figure III-46** présente les pertes de masse obtenues sur une éprouvette avec défaut d'interface et une éprouvette sans défaut après 120 jours de connexion. Les pertes de masses sont peu différentes avec ou sans défaut d'interface. L'écart sur les densités de courant de corrosion présenté par le **Tableau III-7** n'est pas confirmé par les mesures de perte de masse. Ceci peut se comprendre étant donné les incertitudes existantes sur les mesures de résistance de polarisation ainsi que sur la méthode de calcul de la densité de courant de corrosion. La qualité de l'interface ne semble pas influencer de façon significative la corrosion par micro-pile de l'acier dans le béton carbonaté.

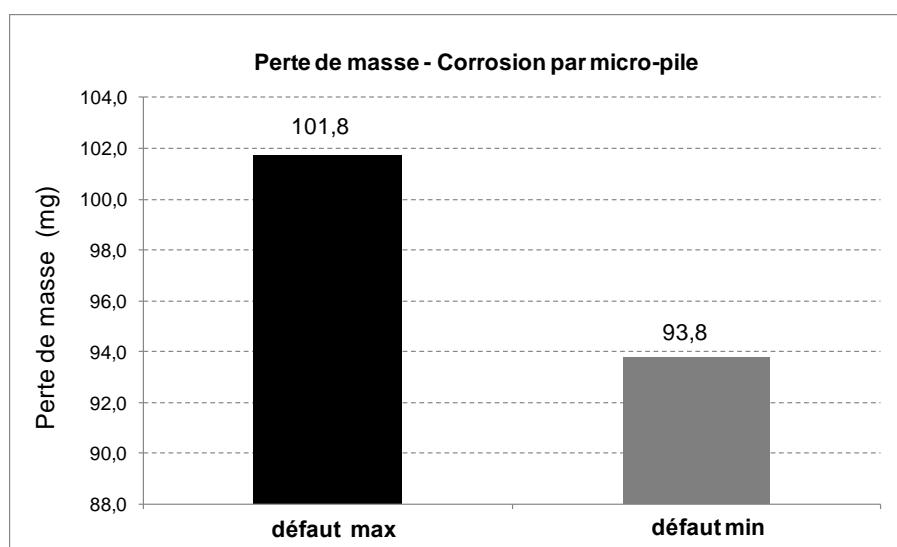


Figure III-46 : Pertes de masse obtenues après 120 jours pour la corrosion par micro-pile

III.3.3.3 Discussion des résultats

III.3.3.3.1 Tests Face-to-face

- Aciers nettoyés

Cette configuration d'essai permettait de s'affranchir des incertitudes liées à la présence des oxydes préexistants qui reste problématique afin de comparer les pertes de masse mesurées par pesée à celles calculées à partir des différents courants de corrosion pouvant se développer. Dans cette configuration où toute la surface d'acier de l'anode est en contact avec du béton carbonaté, deux types de courant de corrosion interviennent : le courant par micro-pile sur la surface d'acier dans le béton carbonaté et le courant galvanique mesuré par la méthode ZRA. Le courant de micro-pile a été évalué par mesure de résistance de polarisation durant 120 jours (**Tableau III-7**) puisque des éprouvettes non connectées et aussi nettoyées des oxydes préexistants avaient été prévues pour cela. Le **Tableau III-8** et la **Figure III-47** présentent la comparaison entre la perte de masse mesurée par pesée après 120 jours dans la configuration Face-to-face (aciers nettoyés) et celle déduite des mesures électrochimiques qui incluent la mesure du courant galvanique par méthode ZRA (configuration face-to-face) et l'évaluation du courant de micro-pile par mesure de résistance de polarisation (configuration corrosion par micro-pile). Dans ce cas, la perte de masse est traduite en terme de vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$). Les résultats obtenus sont cohérents entre eux. L'écart est de 25 % avec défaut d'interface et de 10 % environ sans défaut d'interface. Dans ce calcul, nous supposons implicitement que la corrosion par micro-pile des anodes en configuration Face-to-face n'est pas perturbée par le courant galvanique J_m .

Tableau III-8 : vitesses de corrosion mesurées expérimentalement par perte de masse et calculées à partir des courants galvaniques J_m mesurés par ZRA et par résistance de polarisation i_{corr} après 120 jours de connexion

Interface	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$) déterminée par	
	Perte de masse (PM)	Mesure de Rp (EC)
Avec défaut (D)	37,53	30,29
Sans défaut (N)	21,62	24,33

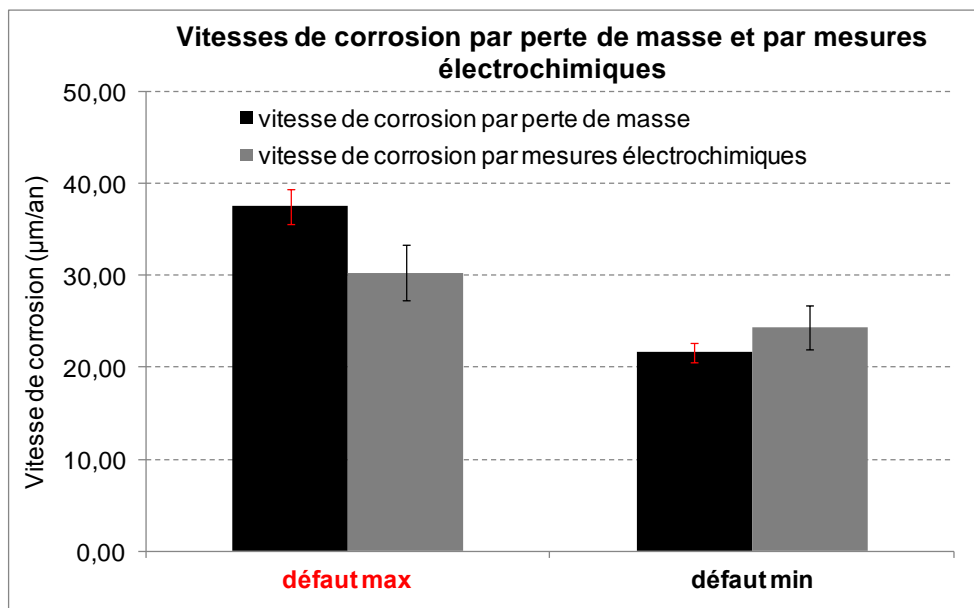


Figure III-47 : Comparaison des vitesses de corrosion mesurées expérimentalement par perte de masse et calculées à partir des courants galvaniques J_m mesurés par ZRA et par résistance de polarisation i_{corr} après 120 jours de connexion

- Aciers non nettoyés

La **Figure III-48** présente les pertes de masse mesurées sur les anodes avec ou sans défaut pour les configurations : Face-to-face (aciers non nettoyés), et pour la configuration béton partiellement carbonaté issue de la première campagne d'essais en carbonatation (**Figure III-17**). Pour la configuration Face-to-face (aciers non nettoyés), la masse d'oxydes préexistants pressentie de 40,7 mg (cf. § III.3.3.2.2) a été retranchée aux pertes de masse brutes présentées dans la **Figure III-40**. Dans la **Figure III-47**, la masse d'oxydes préexistants avait aussi été retranchée.

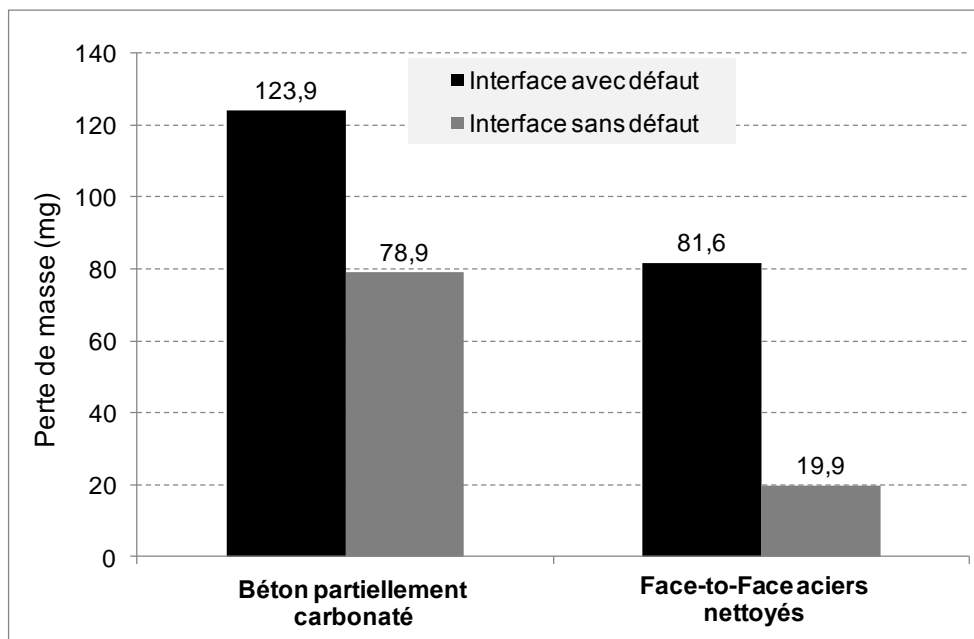


Figure III-48 : Pertes de masse mesurées sur les anodes avec ou sans défaut pour les configurations : Face-to-face (aciers non nettoyés), et pour la configuration béton partiellement carbonaté issue de la première campagne d'essais en carbonatation

Quel que soit le type d'interface acier-béton, les pertes de masse obtenues lors de la première campagne d'essais dans le béton partiellement carbonaté étaient bien supérieures à celles obtenues en configuration Face-to-Face. Au contraire, les courants galvaniques J_m mesurés par méthode ZRA sont finalement comparables pour chaque type d'interface (**figures III-15 et III-39**). Dans le béton partiellement carbonaté J_m variait entre 25 μA et 30 μA avec défaut et entre 10 μA et 12 μA sans défaut. En configuration Face-to-face, J_m variait entre 27 μA et 35 μA avec défaut et entre 7 μA et 22 μA sans défaut. L'écart de perte de masse peut donc être attribuable au courant galvanique non mesurable par méthode ZRA qui existait entre la demi-surface dépassivée et la demi-surface à l'état passif dans le milieu partiellement carbonaté, même si les simulations numériques proposées pour évaluer ce second courant galvanique ne conduisaient pas à de tels écarts (**Tableau III-5**). Il est de plus très important de prendre en considération dans cette analyse les très fortes incertitudes sur les masses d'oxydes préexistants qui ont été retranchées des valeurs de perte de masse brutes dans la **Figure III-48**.

Il est important de noter aussi que le rapport entre surface anodique et surface cathodique est de 1/2 dans le cas Face-to-face et n'est que de 1/5 en milieu partiellement carbonaté. Il y a donc bien augmentation de l'intensité de courant galvanique avec la diminution du rapport

surface anodique sur surface cathodique. Ces résultats confirment ceux de C. ANDRADE [Andrade et al., 2008].

III.3.3.3.2 Tests Tout-carbonaté

La première remarque importante concerne la perte de masse mesurée sur la demi-pile sans défaut d'interface en configuration Tout-carbonaté qui est égale à 40,7 mg. Cette perte de masse inclut les oxydes préexistants et les oxydes formés ensuite par corrosion dans le béton carbonaté pendant les 120 jours de connexion. Cette valeur est nettement inférieure à la masse d'oxydes préexistants évaluée à l'état initial avant coulage sur la barre d'acier HA utilisée pour les essais à l'état passif (**Figure II-25**). En effet, les résultats avaient montré que la masse d'oxydes préexistants sur cette barre d'acier était de $109,5 \pm 26,5$ mg. Il existe donc une forte dispersion de la répartition de ces oxydes sur une même barre d'acier, mais aussi entre les différentes barres d'où peuvent être prélevés les échantillons utilisés pour la confection des éprouvettes d'essai.

Les résultats semblent montrer que cette demi-pile sans défaut d'interface qui a le rôle de cathode est protégée de la corrosion du fait du courant galvanique émanant de l'anode. Etant donné qu'il n'a pas été possible de mesurer la masse d'oxydes préexistants sur la barre d'acier HA12 utilisée pour cette seconde campagne d'essais en carbonatation, nous estimerons cette masse d'oxydes préexistants en première approche égale à 40 mg. Ce qui signifie que l'on considère que cette demi-pile cathodique présente une perte de masse qui correspond à la masse des oxydes préexistants. Une forte dispersion sur cette valeur doit être gardée à l'esprit lors des discussions qui suivront.

Les résultats montrent que les courants de corrosion galvaniques mesurés sur les macro-piles en configuration Tout-carbonaté varient en moyenne entre 2 et 6 μA et se stabilisent autour de 2 μA après 30 jours de connexion. Ces valeurs sont donc nettement moins importantes que celles obtenues dans la configuration Face-to-face (aciers non nettoyés) : de 28 à 35 μA en présence de défaut d'interface et de 7 à 23 μA sans défaut. Ceci est cohérent avec les différences de potentiel de corrosion entre anodes et cathodes présentées dans les **figures III-42** (Tout-carbonaté) et **III-38** (Face-to-face aciers non nettoyés).

III.3.3.4 Conclusions

Les résultats expérimentaux obtenus lors de cette seconde campagne d'essais confirment l'importance de la prise en compte des courants de corrosion galvanique dans les structures avec béton carbonaté. Les courants de corrosion galvaniques pouvant se développer entre une armature (cas Face-to-face) ou une partie d'armature (première campagne d'essais) en contact avec du béton carbonaté et des aciers dans le béton encore non contaminé sembleraient systématiquement très élevés vis-à-vis des recommandations et classifications RILEM. De plus, la présence de défauts d'interface acier-béton carbonaté conduit à une augmentation importante de ces courants de corrosion galvaniques.

Les résultats expérimentaux montrent que, dans un béton totalement carbonaté, le front de carbonatation est suffisamment profond pour concerner plusieurs lits d'armatures, l'intensité des courants galvaniques réduit nettement, mais reste suffisamment significative pour avoir une influence au long terme. Les surfaces d'acier soumises à la corrosion semblent celles présentant des défauts d'interface acier-béton (zones anodiques). Au contraire, les zones de parfaite cohésion entre acier et béton sont les surfaces cathodiques dont l'activité de corrosion semble devenir négligeable. Cette interprétation est tout à fait en accord avec les résultats obtenus à long terme en milieu salin au LMDC et présentés au paragraphe (I.4.3).

Des études supplémentaires sont nécessaires pour prendre en compte des paramètres tels que les rapports surface anodique sur surface cathodique mis en jeu, la distance entre les différentes demi-piles, la résistivité du béton (formulation du béton) et son évolution du fait de son degré de saturation. Des résultats à plus long terme (au-delà de 120 jours) sont attendus et permettront sans doute d'étudier la fissuration du béton qui est un point clé pour les structures de stockage des déchets radioactifs.

CONCLUSION GENERALE

Corrosion à l'état passif :

Après deux ans de corrosion à l'état passif, les résultats des analyses de surface en coupe (micro-Raman et MEB-EDS) sur tous les échantillons (milieu aéré ou désaéré à HR(%) contrôlée ou en milieu saturé) montrent la présence d'oxydes produits de corrosion des aciers à chaud : la magnétite, l'hématite et la wüstite. Ces oxydes se sont formés au cours de la fabrication et du traitement thermique des armatures, ils existaient donc à l'état initial sur la surface des armatures avant la mise en place dans les coffrages. En revanche, une nouvelle couche d'oxydes formée post-coulage a pu être observée sur tous les échantillons quel que soit le milieu de conservation. Cette nouvelle couche d'oxydes formée est principalement caractérisée par un pourcentage massique important en calcium pouvant aller jusqu'à 33 %.

Pour expliquer la présence de cette couche néoformée riche en calcium, les travaux de thèse de doctorat d'état de Jean-Louis GALLIAS [Gallias, 1992] ont été utilisés. En effet, le pourcentage massique important en calcium au sein de cette couche observée a été expliqué par la présence d'un ferrite de calcium hydraté cristallisé ou en cours de formation. D'après Jean-Louis GALLIAS, les ferrites de calcium hydraté résultent de la réaction des ions calcium présents dans l'eau provenant de la pâte de ciment avec les produits de corrosion de l'acier. En effet, lorsque le béton frais est mis en place, l'eau de gâchage sursaturée en ion calcium (Ca^{2+}) pénètre par absorption capillaire à travers les pores de la couche d'oxydes initiale, où elle forme progressivement du ferrite de calcium hydraté hexagonal ($4 \text{CaO} , \text{Fe}_2\text{O}_3 , 13 \text{H}_2\text{O}$). En parallèle, cette eau réagit avec l'acier et forme sur celui-ci une fine couche d'hydroxydes de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Les pourcentages massiques du Fer, du Calcium et de l'Oxygène obtenus lors des analyses effectuées au MEB-EDS au LMDC semblent confirmer la présence de ce ferrite de calcium hydraté en tant que nouvelle couche d'oxydes formée post-coulage sur nos échantillons.

La présence de défauts d'interface semble augmenter la cinétique de formation de la couche néoformée riche en calcium, par transformation des oxydes préexistants comme notamment la magnétite. Il est probable que la présence de vides à l'interface acier-béton permette une accumulation de solution interstitielle sursaturée en ions calcium en contact direct avec les oxydes préexistants qui facilite les réactions chimiques de transformation. Malgré cela, cette couche néoformée n'est observée qu'en très faible quantité sur l'ensemble des échantillons analysés. En effet, le taux maximal des zones sur le périmètre de l'interface acier-béton où la présence de cette couche néoformée a été observée n'était que de 8,2 % au maximum pour un échantillon avec défaut d'interface.

Enfin, la comparaison entre les épaisseurs de couche d'oxydes préexistants, après un an puis deux ans de conservation ne permet pas de mettre en évidence une augmentation résultant de la formation de cette couche néoformée, ceci quelle que soit l'ambiance de conservation. La transformation des oxydes préexistants en Ferrite de Calcium Hydratée ne semble pas significativement expansive et donc ne représente pas un risque de fissuration du béton. En ce qui concerne la présence de défaut d'interface acier-béton, même si une accélération de la cinétique de transformation est observée, ceci ne semble pas représenter un risque pour la durée de vie des ouvrages de stockage pour la raison évoquée précédemment.

Les vitesses de corrosion à l'état passif mesurées restent équivalentes avec ou sans défaut d'interface et inférieures à $0,6 \mu\text{m}/\text{an}$ ($0,05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

L'ensemble de ces résultats devra être confirmé ou non par les analyses prévues à l'échéance de 3 ans.

Corrosion en milieu carbonaté :

Les résultats expérimentaux montrent qu'en milieu quasi-saturé, les courants de corrosion galvaniques pouvant se développer dans une structure présentant à la fois un béton carbonaté et un béton sain sembleraient systématiquement très élevés vis-à-vis des recommandations et classifications RILEM. Les surfaces d'acier en contact avec le béton carbonaté (avec ou sans défaut d'interface) sont les zones anodiques qui se corrodent fortement et les surfaces d'acier en contact avec le béton qui n'est pas encore carbonaté sont les zones cathodiques. Dans les conditions expérimentales de l'étude, les densités des courants galvaniques mesurées pouvaient atteindre $4,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en présence de défaut d'interface acier-béton et $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ lorsque l'adhérence acier-béton est parfaite. La présence de défauts d'interface acier-béton carbonaté conduit à une augmentation importante de ces courants de corrosion.

La seconde campagne d'essai a montré que dans un béton totalement carbonaté (tous les aciers concernés), les densités des courants galvaniques sont nettement plus faibles (de l'ordre de $0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) mais restent suffisamment significatives pour avoir une influence au long terme. Les surfaces d'acier soumises à la corrosion semblent celles présentant des défauts d'interface acier-béton (zones anodiques). Au contraire, les zones de parfaite cohésion entre acier et béton sont les surfaces cathodiques dont l'activité de corrosion semble devenir négligeable malgré le fait que le béton soit carbonaté. Il s'agit donc d'une corrosion galvanique dans le béton carbonaté (acier dépassivé) par qualité d'interface différentielle.

Afin de s'affranchir des fortes incertitudes sur la masse d'oxydes préexistants (avant le coulage) sur les armatures, des essais avec aciers nettoyés ont été réalisés. Les résultats ont montré une bonne concordance entre les pertes de masse réelles mesurées et les estimations par mesures électrochimiques. Ces essais ont aussi montré que la vitesse de corrosion des aciers nettoyés est significativement supérieure à celle mesurée sur les barres comportant les oxydes préexistants. La présence de la couche d'oxydes préexistants contribue donc à diminuer l'intensité des courants de corrosion galvanique et encore plus fortement celle du courant de micro-pile.

Des études supplémentaires sont nécessaires pour prendre en compte des paramètres tels que le rapport surface anodique sur surface cathodique mis en jeu, la distance entre les différentes demi-piles, la résistivité du béton (formulation du béton) et son évolution du fait de son degré de saturation. Des résultats à plus long terme (au-delà de 120 jours) sont attendus et permettront sans doute d'étudier la fissuration du béton qui est un point clé pour les structures de stockage des déchets radioactifs. A plus long terme, la formation d'une quantité importante de produits de corrosion permettra aussi de caractériser la couche de produits de corrosion par différentes techniques d'analyse de surface. Une autre perspective de recherche est l'étude de ces courants galvaniques en milieu désaéré. En effet, c'est la condition environnementale qui existera lors de la phase de re-saturation (propice au développement de courants galvaniques) par le milieu géologique des alvéoles de stockage, sachant que cette situation est supposée représenter la grande majorité de leur durée de vie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [ACI, 1985] ACI Committee 222, “*Corrosion of metal in concrete*”, Journal Proceedings, 82 (1), 1985, pp.3-32.
- [Alonso et al., 2000] C. ALONSO, C. ANDRADE, M. CASTELLOTE, P. CASTRO, “*Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar*”, Cement and Concrete Research, 30, 2000, 1047-1055.
- [Andra, 2005] GL ANDRA Evolution des Structures cimentaire (ESC), Rapport ANDRA, 2005.
- [Andrade et al., 1991] C. ANDRADE, MARIBONA, FELIU, GONZALEZ and FELIEU; “*The Effect of Macrocells Between Active and Passive Areas of Steels Reinforcements.*” Corrosion Science 33 (1991): 237-249.
- [Andrade et al., 1995] C. ANDRADE, L. SOLER, X.R. NOVOA “*Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete*”, Materials Science Forum, Electrochemical Methods in Corrosion Research, V – Part 2, pp. 843-855, 1995.
- [Andrade et al., 2008] C. ANDRADE, P. GARCÉS, I. MARTINEZ, “*Galvanic currents and corrosion rates of reinforcements measured in cells simulating different pitting areas caused by chloride attack in sodium hydroxide*”, Corros. Sci. 50 (2008) 2959–2964.
- [Andrade et Alonso, 1996] C. ANDRADE et C. ALONSO “*Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site*” Construction and Building Materials, Vol. 10, No. 5, pp. 315-328, 1996.
- [ASTM, 1991] “*Standard Test Method for Half cell potentials of reinforcing steel in concrete*” ASTM C 876-91, Annual Book of ASTM Standards, vol. 04.02, 1991.
- [Bird et al., 1988] H.E.E. BIRD, B.R. PEARSON, P.A. BROOK “*The breakdown of passive films on iron*” Corrosion Science, 28(1), pp. 81-86, 1988.
- [Browne, 1973] R. D BROWNE “*The performance of concrete structures in the marine environment*”, Symposium on Corrosion in the marine environment, International Corrosion Conference, Institute of Marine Engineers, London, England, pp. 50-57, November 1973.
- [Camps, 2008] G. CAMPS, « Etude des interactions chemo-mécaniques pour la simulation du cycle de vie d'un élément de stockage en béton » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [Castel, 2000] A. CASTEL « Couplages mécanique et corrosion dans les éléments de béton armé », thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, Spécialité Génie Civil, 2000.
- [Castel et al., 1999] A. CASTEL, R. FRANÇOIS, G. ARLIGUIE, “*Effect of loading on carbonation penetration in reinforced concrete members*”, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 561–565.

- [Castel et al., 2003] A. CASTEL, T. VIDAL, R. FRANCOIS, G. ARLIGUIE “*Influence of steel-concrete interface quality on reinforcement corrosion induced by chlorides*”, Magazine of Concrete Research, vol. 55, n° 2, pp. 151-159, 2003
- [Chitty et al., 2008] W.-J. CHITTY, P. DILLMANN, V. L’HOSTIS, A. MILLARD “*Long-term corrosion of rebars embedded in aerial and hydraulic binders – Parametric study and first step of modelling*” Corrosion Science, vol 50, pp 3047–3055, 2008
- [Chivot, 2004] J. CHIVOT « Thermodynamique des produits de corrosion », Collection sciences et techniques, Février 2004
- [Commene, 2001] COMMENE J.P. « Choix des formulations des bétons de références », Rapport ANDRA C RP 0 LER 01-004/A.
- [Cornell et Schertmann, 2003] R.M. CORNELL et U. SCHERTMANN “*The Iron Oxides*”, WILEY-VCH, Germany, 2003.
- [Diamond, 1981] S. DIAMOND “*Effect of two Danish Flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes*”, Cement and Concrete Research, vol. 11, pp. 383-394, 1981.
- [Duffo et al., 2004] G.S., Duffo, W. Morris, I. Raspini, C. Saragovi, “*A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years*”, Corrosion Science 2004, Vol. 46, pp 2143-2157.
- [Elsener, 2002] B. ELSENER; “*Macrocell Corrosion of Steel in Concrete – Implications for Corrosion Monitoring.*” Cement & Concrete Composites 24 (2002) : 65-72.
- [François, 1987] R. FRANÇOIS, « Béton armé : corrélation entre fissuration et corrosion », Thèse de l’Université Paul Sabatier de Toulouse, France, Juin 1987
- [François et Soylev, 2003] A. SOYLEV, R. FRANCOIS “*Quality of steel-concrete interface and corrosion of reinforcing steel*”, Cement and Concrete Research, vol. 33, pp. 1407-1415, 2003
- [Gabrielli, 1973] C. GABRIELLI « Régulation et Analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l’identification des processus de passivation électrochimique du fer », Thèse d’état, Université Paris VI, 1973.
- [Gabrielli et al., 2005] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, B. TRIBOLLET, « Mesures d’impédance appliquées à l’électrochimie », Cours Théorique, Université Pierre et Marie Curie, UPR15, 2005.
- [Gallias, 1992] J.L. GALLIAS « Etude des caractéristiques physiques et chimiques de la liaison acier corrodé – pâte de ciment », Thèse de Doctorat d’état, Université Paul Sabatier Toulouse, 1992.
- [Glass et al., 1991] G.K. GLASS, C.L. PAGE, N.R. SHORT, “*Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars*”, Corros. Sci. 32 (1991) 1283–1294.
- [Gouda, 1970] V.K. GOUDA, “*Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel*”, British corrosion Journal, 1970, 198-203.

- [Grimaldi et Raharinaivo, 1993] G. GRIMALDI, A. RAHARINAIVO « Diagnostic de l'état des armatures dans les bétons immergés », Matériaux et Techniques, n°10-11, pp 29-32, 1993.
- [Hamdan, 1993] Z. HAMDAN « Evolution de la corrosion des aciers du béton armé en ambiances agressives », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 21 juin 1993
- [Hausmann, 1967] D.A. HAUSMANN, “*Steel corrosion in concrete. How does it occur?*”, Journal of Materials Protection, 1967, 19-23.
- [John et al, 1981] D.G. JOHN, P.C. SEARSON, J.L. DAWSON “*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.
- [Katwan, 2001] M.J. KATWAN, “*Corrosion of steel reinforcement in hot countries, an acute case study*”, Materials and Structures, vol.34, July 2001, 360-366.
- [Keddam et al., 1968] M. KEDDAM, O.R. MATTOS, H. TAKENOUTI, « Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique par analyse de l'impédance faradique ». Thèse de doctorat d'état, Faculté de Sciences, Paris, 1968.
- [Landolt, 1993] D. LANDOLT « corrosion et chimie de surface des matériaux », Traité des matériaux, volume 12, 1993, Presses polytechniques et universitaires romandes, Diffusion Tec et Doc, Paris.
- [Liu et Weyers, 1996] Y. LIU, R.E. WEYERS “*Modeling the time to corrosion cracking of the cover concrete in chloride contaminated reinforced concrete structures*”, Ph.D. Dissertation, Blacksburg Virginia, 1996.
- [Loi du 30 décembre, 1991] Loi n° 91-1381 (30 Décembre 1991) relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs. Journal Officiel, 1^{er} Janvier 1992.
- [Longuet et al., 1973] P. LONGUET, L. BURGLEN, A. ZELWER « La phase liquide du ciment hydraté », Revue Matériaux de construction et Travaux publics, 676, pp. 35-41, 1973.
- [Maage et al., 1996] M. MAAGE, S. HELLAND, E. POULSEN, , O. VENNESLAND, , J.E. CARLSEN, “*Service life prediction of existing concrete structures exposed to marine environment*”. (1996), ACI Materials Journal, V.96, No.6.
- [Macdonald, 1987] J. ROSS MACDONALD “*Emphasizing solid materials and systems: Impedance spectroscopy*”, WILEY & SONS Ed, New York, 1987.
- [Marcotte et Hansson, 2003] T. MARCOTTE, C.M. HANSSON “The influence of silica fume on the corrosion resistance of steel in high performance concrete exposed to simulated sea water”, Journal of Materials science 2003, Vol. 38 pp. 4765-4776.
- [Mary-Dippe, 2001] C. MARY-DIPPE, « Choix des formulations de bétons de référence ». Ciment CPA-CEM I : Caractéristiques mécaniques et durabilité. Rapport ANDRA C RP 0 CTP 01-002/A.

- [Matsushima et al., 1996] M. MATSUSHIMA, T. TSUTSUMI, H. SEKI, K. MATSUI, "Corrosion rate of reinforcement in concrete due to chloride attack". (1996), Concrete Repair, Rehabilitation and Protection Int. Conf., London, U.K. p.235-244.
- [Millard, 2004] A. MILLARD, V. L'HOSTIS, K. BEDDIAR, Y. BERTHAUD, S. CARÉ "Modelling the cracking of a reinforced concrete structure submitted to corrosion of steels – first validation of a damage model based on experimental tests", CSNI/RILEM Workshop on use and performance of concrete in NPP fuel cycle facilities, Madrid, Espagne, 15–16 mars 2004.
- [Mohammed et al., 1999] T.U. MOHAMMED, N. OTSUKI, M. HISADA, "Corrosion of steel bars with respect to orientation in concrete", ACI Materials Journal, 96, 2, March-April 1999, 154-159.
- [Nasrazadani et Raman1993] S. NASRAZADANI et A. RAMAN. "Formation and transformation of magnetite (Fe_3O_4) on steel surfaces under continuous and cyclic water fog testing". Corrosion 49 (1993) p. 294 300.
- [Nasser et al., 2010] A. NASSER, , A. CLEMENT, S. LAURENS, ET A. CASTEL "Influence of steel-concrete interface condition on galvanic corrosion currents in carbonated concrete", Corrosion Science, 52(9) (2010), 2878-2890.
- [Neff et al., 2004] D. NEFF, S. REGUER, L. BELLOT-GURLET, P. DILLMANN, R. BERTHELON, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, 35, pp 739-745.
- [Neff et al., 2006] D. NEFF, L. BELLOT-GURLET, PH. DILLMANN, S. REGUER, L. LEGRAND, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37, 1228-1237.
- [Noda et al., 1990] K. NODA, T. TSURU, S. HARUYAMA "The impedance characteristics of passive films on iron", Corrosion Science, 31, pp. 673-678, 1990.
- [Norme 1, 1997] AFPC-AFREM Durabilité des bétons, Compte-rendu des journées techniques : « Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité », 11-12 Décembre 1997, Toulouse.
- [Norme 2, 1981] AFNOR NF P18-411, Caractéristiques communes des machines hydrauliques pour essais de compression, flexion et traction des matériaux durs, décembre 1981.
- [Norme 3, 2003] NF EN 12390-3, Essai pour béton durci, Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes, P 18-455, Février 2003.
- [Norme 4, 1972] RILEM CPC8 "Modulus of elasticity of concrete in compression", 1975
- [Norme 5, 1996] NF A 35-016 – 10/1996 : Armatures pour béton armé - Barres et couronnes soudables à verrous de nuance FeE500 - Treillis soudés constitués de ces armatures.
- [Norme 6, 2002] AFNOR, Norme française NF ISO 8407 « Elimination des produit de corrosion sur les éprouvettes d'essai de corrosion » *indice de classement A 05-108, Juin 2002.*

- [Philibert et al., 1998] J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y. BRECHET, P. COMBRADE, « Métallurgie du minéral au matériau », Rédigé avec le concours du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (D.I.S.T.N.B, Masson, Paris, 1998.
- [Pourbaix, 1963] M. POURBAIX « Atlas d'équilibres électrochimiques », Gauthiers-Villars & Cie. Paris. 1963.
- [RILEM, 1994] RILEM Technical Committee 124-SRC, “Draft recommendation for repair strategies for concrete structures damaged by reinforcement corrosion”, Materials and Structures, vol.27, 1994, 415-436.
- [RILEM, 2004] RILEM TC 154-EMC, “Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method”, Mater. Struct. 37 (2004) 623–643.
- [RILEM, 2005] RILEM TC 154-EMC : Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion, “Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method” Recommendations; Andrade et Alonso ; 30 mai 2005.
- [Simon, 1998] L. SIMON « Réactivité des espèces du fer en milieu aqueux contenant des anions de la famille du soufre : sulfite, sulfate, thiosulfate, séléniate. Propriétés thermodynamiques et structurales de composés Fe(II)-Fe(II) de type rouille verte », Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, 1998.
- [Souhail, 2010] M.G. SOUHAIL « Développement d'un protocole d'essai de corrosion galvanique accélérée dans le béton armé », Thèse de Doctorat, INSA Toulouse, (thèse en cours).
- [Stern et Geary, 1957] M. STERN, A. GEARY “A theoretical analysis of the shape of polarization curves”. Journal of the Electrochemical Society, 104(1), pp. 56-63, 1957.
- [Suda et al., 1993] K. SUDA, S. MISRA, K. MOTOHASHI “Corrosion product of reinforcing bars embedded in concrete”, Corrosion science, 1993, 35, pp 1543-1549.
- [Taylor, 1998] H.F.W. TAYLOR “Cement Chemistry”. 2nd edition, Thomas TELFORD Ed., 1998.
- [Thiery, 2005] M. THIERY, « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires – Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques », thèse de Doctorat de l'École National des Ponts et Chaussées (ENPC), 2005.
- [Tovena, 2001] I. TOVENA, « Principales origines et natures de la fissuration d'un béton en milieu insaturé », Note technique CEA, NT SCCME 101, Juin 2001
- [Touzain, 1996]. S. TOUZAIN « Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens formés en présence d'écoulements. Application à la protection cathodique en milieu marin ». Thèse de Doctorat, Université La Rochelle, 1996.
- [Tremillon, 1993] B. TREMILLON « Electrochimie analytiques et réactions en solution », Tome 2 : Réactions et méthodes électrochimiques ; MASSON Ed., 1993.

- [**Tuutti, 1982**] K. TUUTTI “*Corrosion of steel in concrete*”, CBI Research Report n°4.82, Swedish Cement and Concrete, Research Institute, Stockholm, Sweden, 1982.
- [**Vassie, 1999**] P.R. VASSIE, “*Measurement techniques for the diagnosis detection and rate estimation of corrosion in concrete structures*”, Controlling concrete degradation, Proceedings of the international seminar, Dundee, UK, September 1999, 215-229.
- [**Vervisch-Fortuné, 2009**] I. VERVISCH-FORTUNE, « Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 25 Septembre 2009.
- [**Vidal, 2003**] T. VIDAL, « Requalification des structures dégradées par corrosion des armatures », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2003
- [**Warkus et Raupach, 2006**] J. WARKUS, M. RAUPACH, “*Modelling of reinforcement corrosion – corrosion with extensive cathodes*”, Mater. Corros. 57 (12) (2006) 920–925.
- [**Wenger, 1986**] F. WENGER « 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'état, Université Paris-Sud, 1986.
- [**Yonezawa et al, 1988**] T. YONEZAWA, V. ASHWORTH, R.P.M. PROCTER, “*Pore solution composition and chloride effects on the corrosion of steel in concrete*”, Corrosion Engineering, 44, no7, 1988, 489-499.
- [**Zhang, 1987**] J. ZHANG « Etude de la corrosion de structures métalliques de grandes dimensions par les mesures d'impédance électrochimique. Application au contrôle de l'état de corrosion des armatures de béton », Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Paris, 1987.
- [**Zhang, 2008**] R. ZHANG « Phase d'initiation et de propagation de la corrosion dans les structures en béton armé et leurs conséquences sur la durée de vie », Thèse de Doctorat, INSA Toulouse, 2008

ANNEXES

A-1 COMPOSITION CHIMIQUE DE L'EAU DE SITE

Tableau A-1 : Composition chimique de l'Eau de site à 25 °C (ES25)

	MM (mol/g)	[C] objectif (mol/L)	m (g) pour 1 L
Na₂SO₄	142,04	0,00773	1,0973
NaCl	58,44	0,02726	1,5931
K₂SO₄	174,25	0,00052	0,0897
CaSO₄,2 H₂O	172,17	0,00736	1,2672
MgCl₂, 6H₂O	203,3	0,00667	1,3560
SrCl₂, 6H₂O	266,62	0,00020	0,0533
NaHCO₃	84,01	0,00289	0,2428
pH attendu	7,11 à 25 °C		

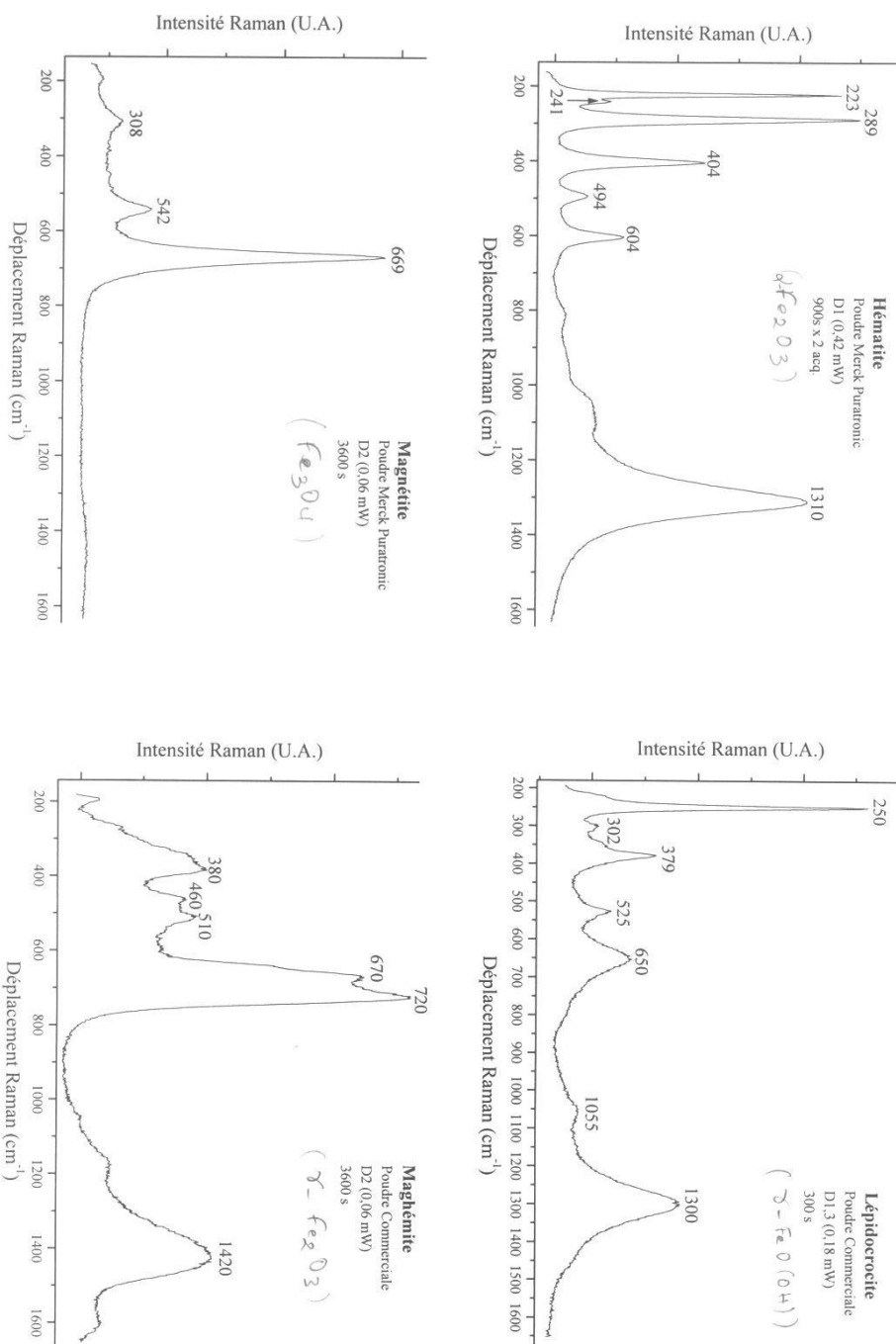
Mode opératoire: Peser les sels, Ajuster le volume avec de l'eau, buller avec du CO₂ pur pour ajuster le pH à 7,11

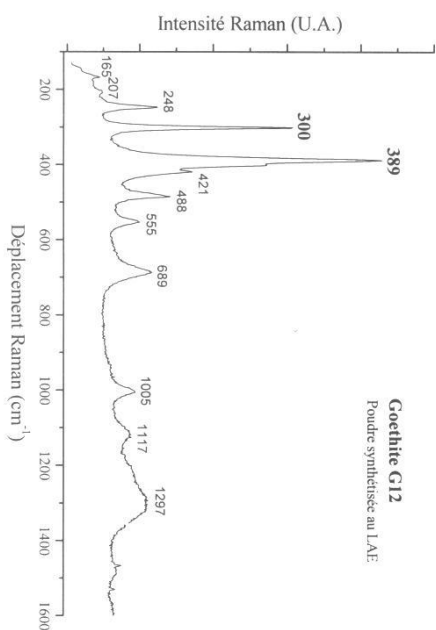
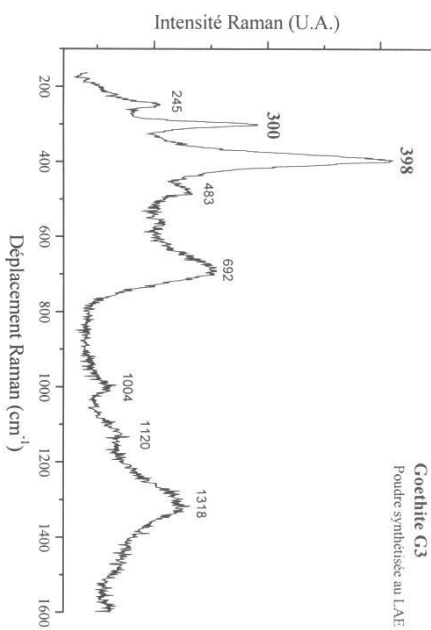
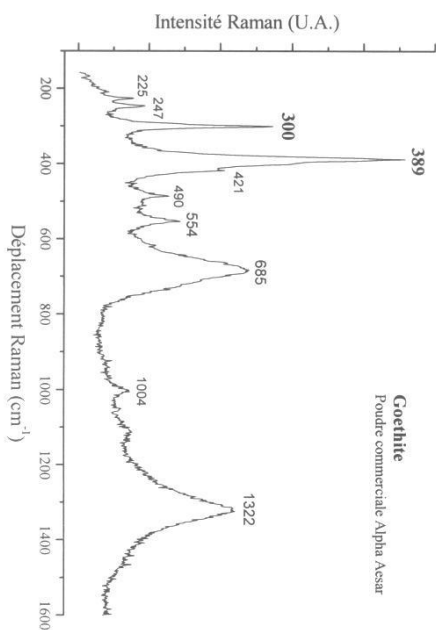
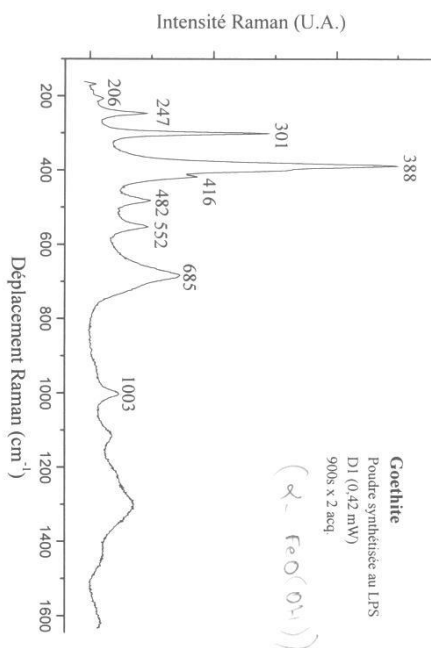
Tableau A-2 : Composition chimique de l'Eau de site à 50 °C (ES50)

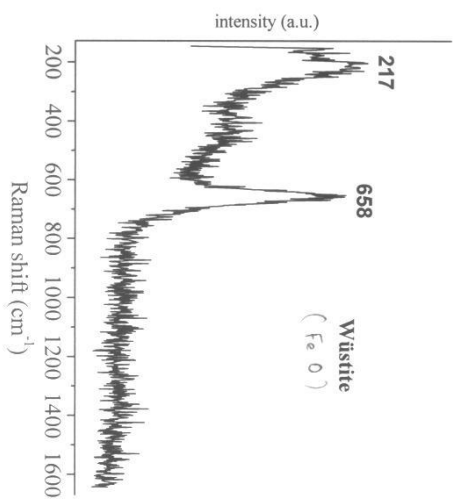
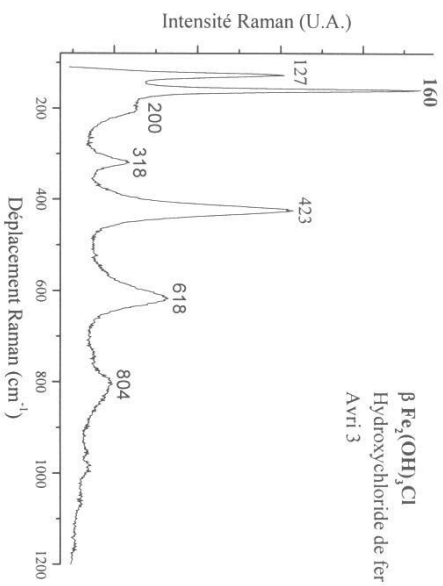
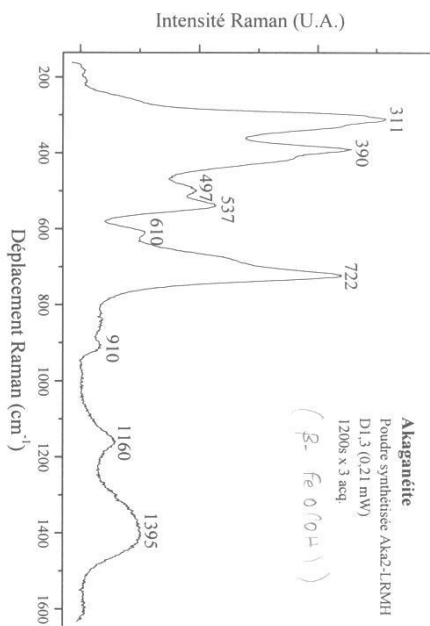
	MM (mol/g)	fixé par	[C] objectif (mol/L)	m(g) pour 1 L
Na₂SO₄	142,04	SO ₄	0,00360	0,5113
NaCl	58,44	Cl	0,03240	1,8935
K₂SO₄	174,25	K	0,00050	0,0436
CaSO₄,2 H₂O	172,17	Ca	0,00990	1,7045
MgCl₂, 6H₂O	203,3	Mg	0,00410	0,8335
SrCl₂, 6H₂O	266,62	Sr	0,00020	0,0533
NaHCO₃	84,01	Na	0,00240	0,2016
pH attendu	6,66 à 50°C et 6,75 à 25°C			

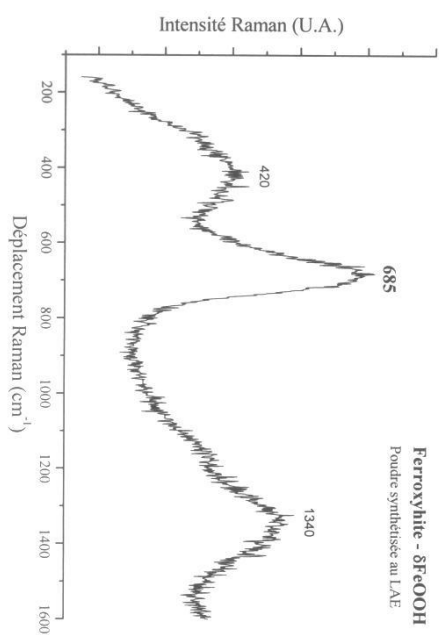
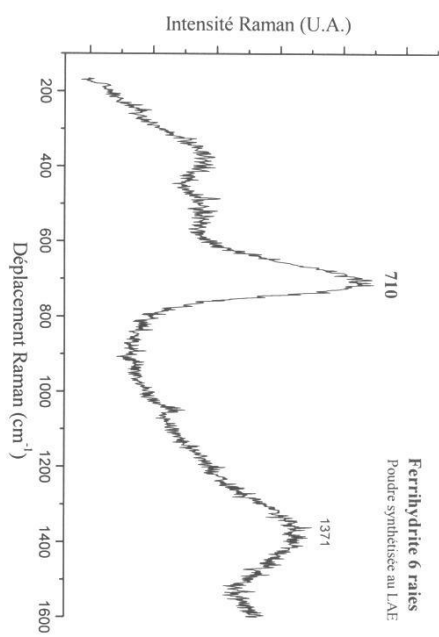
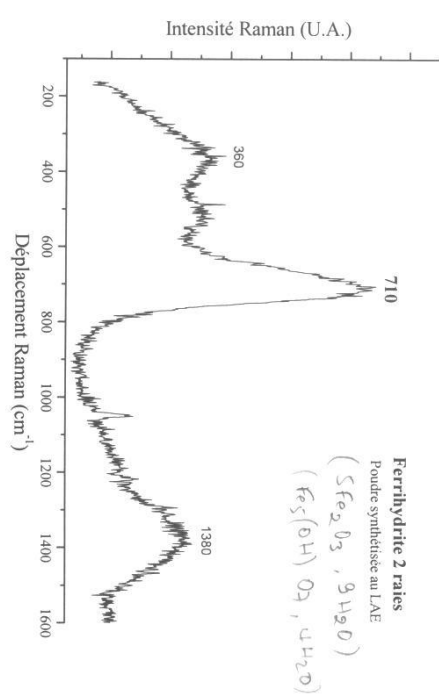
Mode opératoire: Peser les sels, Ajuster le volume avec de l'eau, buller avec du CO₂ pur pour ajuster le pH.

A-2 SPECTRES REFERENCE DE LA SPECTROSCOPIE MICRO-RAMAN [NEFF ET AL., 2004]









A-3 METHODE CHIMIQUE UTILISEE POUR ELIMINER LES PRODUITS DE CORROSION

Les méthodes chimiques impliquent de plonger l'éprouvette dans une solution chimique conçue pour éliminer les produits de corrosion en affectant le moins possible le métal de base. La composition de la solution utilisée est donnée dans le **Tableau A-3**.

Tableau A-3 : Composition de la solution utilisée pour le nettoyage chimique

Produits chimiques	Durée	T (°C)	Observations
1000 ml d'acide chlorhydrique (HCl, $\rho=1,19$ g/ml) 20 g de trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) 50 g de chlorure d'étain (II) ($SnCl_2$)	1 min à 25 min	20 °C à 25 °C	Agiter vigoureusement la solution ou brosser l'éprouvette. Des durées plus longues sont nécessaires dans certains cas.

Le nettoyage chimique est suivi d'un léger brossage destiné à éliminer les produits. Après nettoyage, l'éprouvette en métal a été soigneusement rincée d'abord à l'eau du robinet puis à l'eau distillée. Elle est ensuite émergée dans de l'éthanol, puis en jet d'air avant pesée. Ce procédé de nettoyage de l'éprouvette d'essai doit être répéter plusieurs fois et ce, jusqu'à l'élimination complète des produits de corrosion. La masse peut être portée sur un graphique en fonction du nombre de mêmes cycles de nettoyage (voir **Figure A-1**). Dans bien des cas, la masse donnée par ces cycles de nettoyage (après élimination des produits de corrosion) présente une relation linéaire avec les cycles. On obtient deux segments de droite AB et BC. La droite AB correspond à l'élimination des produits de corrosion mais elle n'est pas toujours visible. La droite BC correspond à l'élimination du substrat après élimination des produits de corrosion. Par extrapolation du segment BC jusqu'à l'axe des ordonnées, on obtient le point D qui caractérise la masse pour un nombre de cycles de nettoyage égal à zéro. Dans d'autres cas, la relation n'est pas linéaire et une extrapolation plus appropriée doit être recherchée.

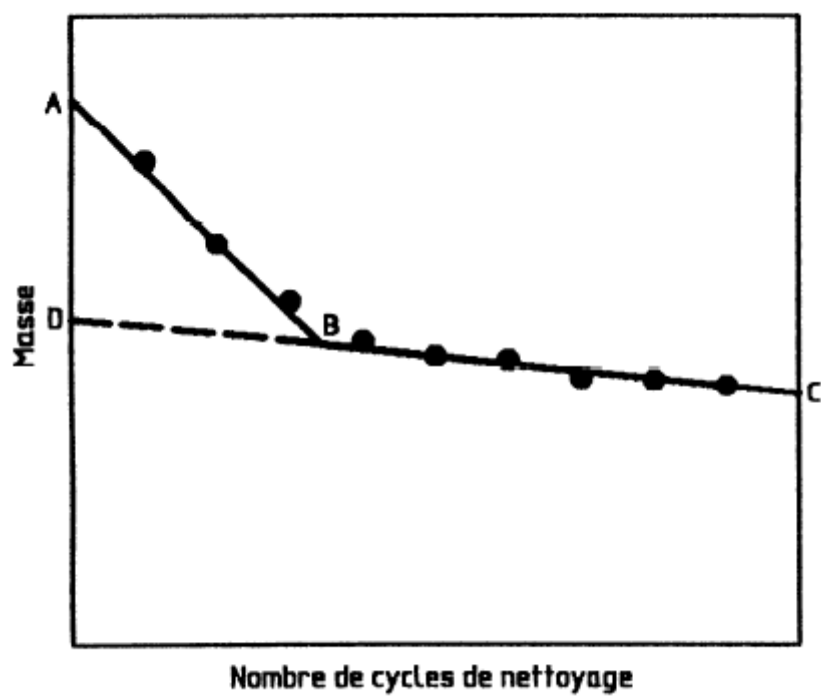


Figure A-1 : Masse des éprouvettes corrodées après plusieurs cycles de nettoyage répétés

A-4 SPECTRES DES ANALYSES AU MICRO-RAMAN

Tableau A-4 : Spectres des échantillons conservés en milieu aéré à HR(%) = 80

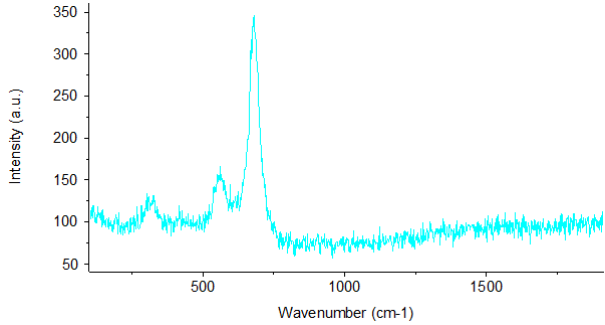
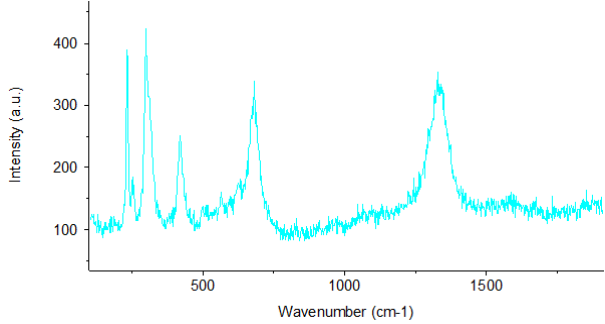
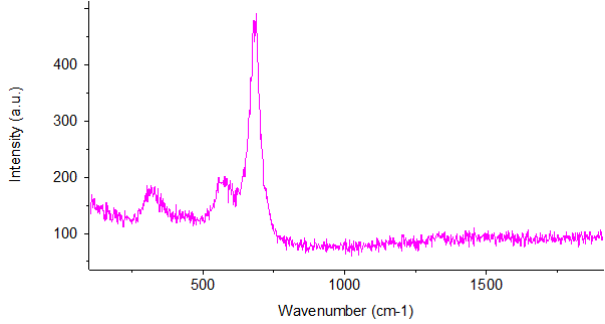
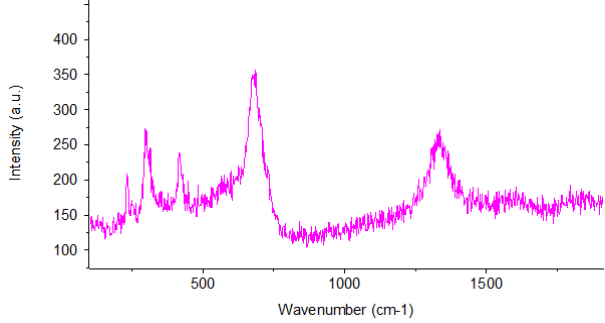
Echantillon et zone d'analyse	Spectre correspondant
<p>AE-HR80-N1 01 => Magnétite</p>	
<p>AE-HR80_N1 03 => Hématite, Magnétite</p>	
<p>AE-HR80-D1 02 => Magnétite</p>	
<p>AE-HR80-D1 04 => Hématite, Magnétite</p>	

Tableau A-5 : Spectres des échantillons conservés en milieu aéré à HR(%) = 90

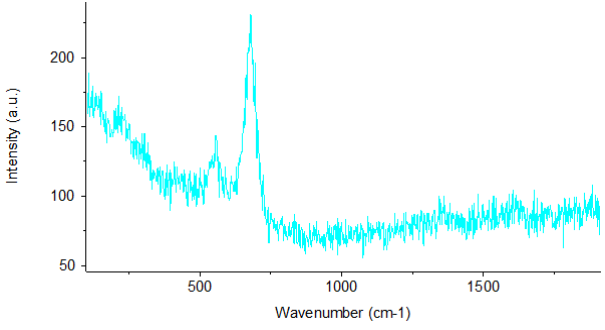
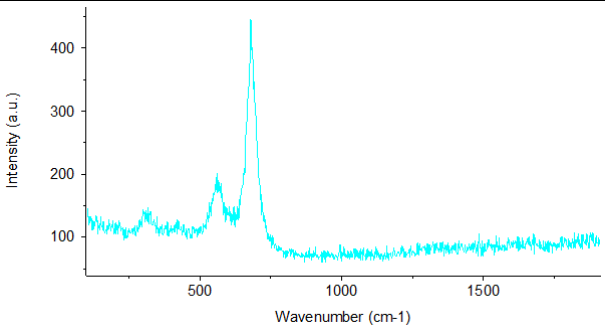
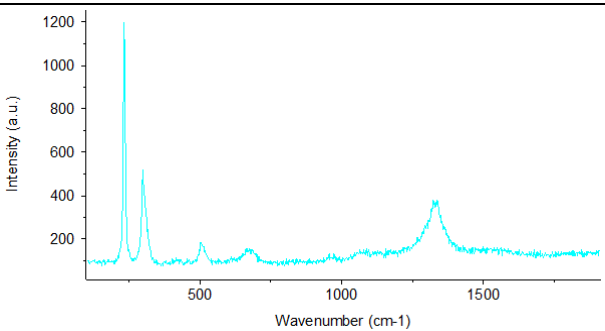
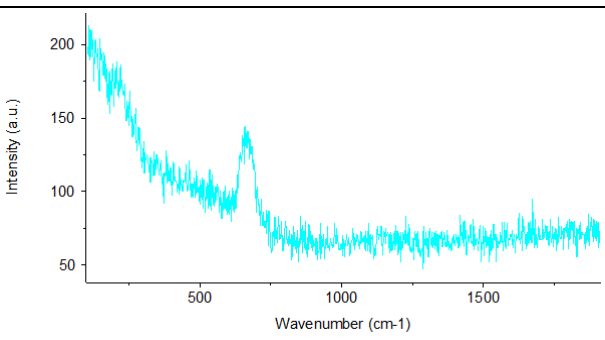
Echantillon et zone d'analyse	Spectre correspondant
<p>AE-HR90-N1 02 => Magnétite</p>	
<p>AE-HR90-D1 02 => Magnétite</p>	
<p>AE-HR90-D1 04 => Hématite</p>	
<p>AE-HR90-D1 06 => Wüstite</p>	

Tableau A-6 : Spectres des échantillons conservés en milieu aéré à HR(%) = 95

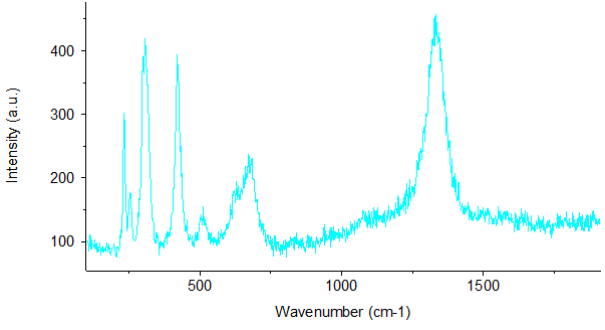
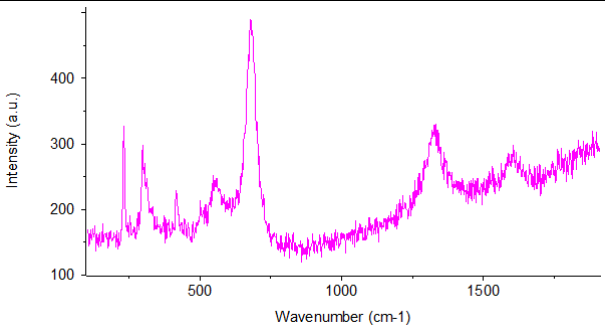
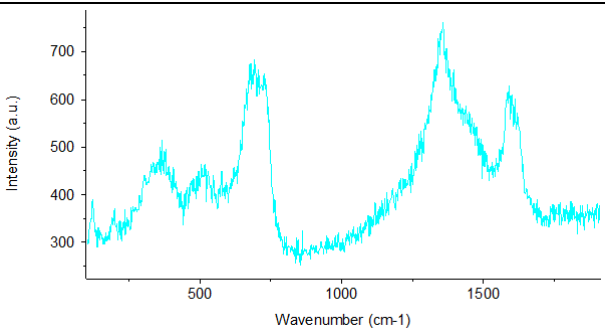
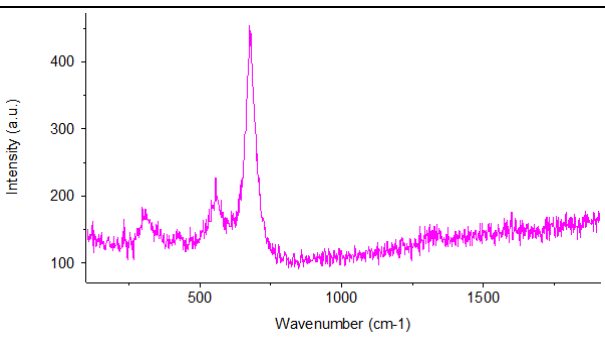
Echantillon et zone d'analyse	Spectre correspondant
<p>AE-HR95-N1</p> <p>03 => Hématite, Oxyhydroxydes de fer mal cristallisés</p>	
<p>AE-HR95-D1</p> <p>01 => Hématite, Magnétite</p>	
<p>AE-HR95-D1</p> <p>02 => Oxyhydroxydes de fer mal cristallisés</p>	
<p>AE-HR95-D1</p> <p>03 => Magnétite</p>	

Tableau A-7 : Spectres des échantillons conservés en milieu désaéré à HR(%) = 80

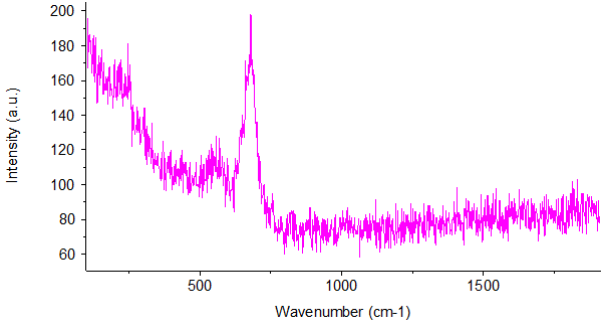
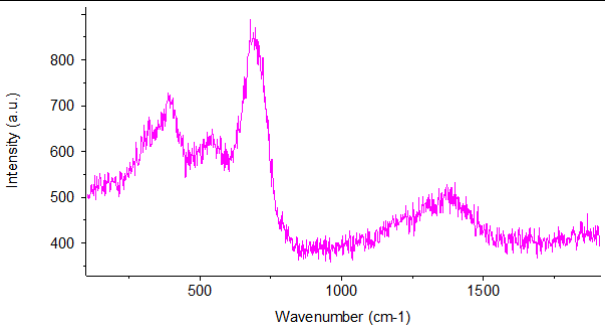
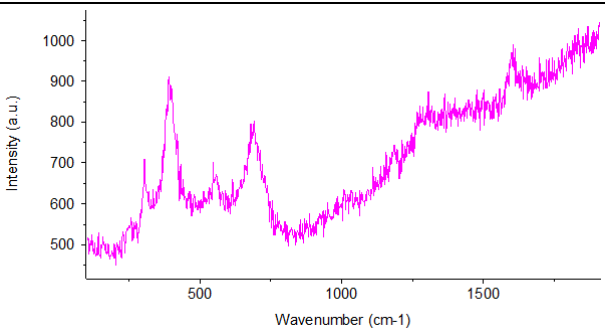
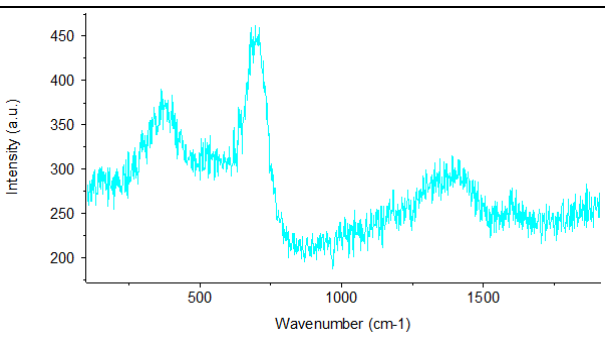
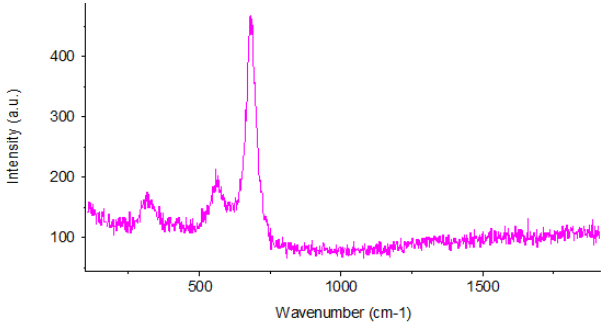
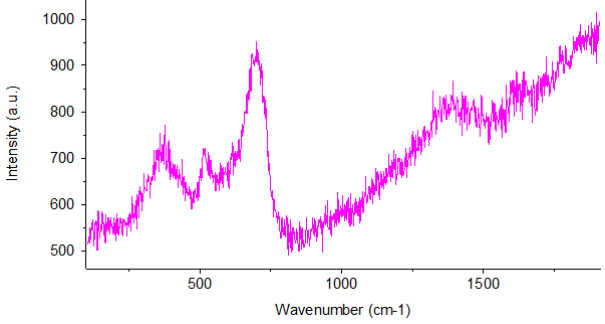
Echantillon et zone d'analyse	Spectre correspondant
<p>AN-HR80-N1 03 => Magnétite, Wüstite</p>	
<p>AN-HR80-D1 04 => Oxyhydroxydes de fer mal cristallisés</p>	
<p>AN-HR80-D1 06 => Oxyhydroxydes de fer mal cristallisés</p>	
<p>AN-HR80-D1 07 => Oxyhydroxydes de fer mal cristallisés</p>	

Tableau A-8 : Spectres des échantillons conservés en milieu désaéré à HR(%) = 95

Echantillon et zone d'analyse	Spectre correspondant
AN-HR95-N1 01 => Magnétite	
AN-HR95-D1 02 => Oxyhydroxydes de fer mal cristallisés	

AUTHOR : Abdelkader NASSER

TITLE : Reinforcement steel corrosion in passive state and by carbonation : Consideration of galvanic currents and interface steel – concrete defaults

ABSTRACT

This thesis aims to study the durability of nuclear waste deep storage structures. The work carried out is essentially an experimental study, and focuses on the corrosion of steel in the passive state with aerated or non-aerated conditions on the one hand, and the corrosion of steel in carbonated concrete during the propagation phase on the other hand. Indeed, the pore solution of concrete in contact with the metal is alkaline (pH between 12 and 13). Under these conditions, steel reinforced concrete remains passive by forming a stable and protective oxide layer (corrosion of steel in the passive state). This passive layer limits the steel corrosion rate at very low values (negligible on a short life time) but not null. For the nuclear waste storage structures due to a very long life time (up to several hundred years), this low corrosion rate can become a risk. Therefore, it is necessary to study the evolution of the oxide layer growth over time.

The objectives of the thesis are to study the influence of the steel-concrete interface quality on reinforcement corrosion in passive and active state, and the possible occurrence of galvanic corrosion currents between different reinforcement steel areas.

KEYWORDS : reinforced concrete, corrosion, passive state, carbonation, interface default, galvanic currents

AUTEUR : Abdelkader NASSER

TITRE : La corrosion des aciers dans le béton à l'état passif et par carbonatation : Prise en compte des courants galvaniques et des défauts d'interface acier – béton

DIRECTEUR DE THESE : Arnaud CASTEL

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse, le 16 Décembre 2010

RESUME

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des recherches sur la durabilité des ouvrages de stockage des déchets radioactifs en profondeur. Le travail réalisé est essentiellement expérimental. Une première partie du travail s'intéresse à la corrosion de l'acier à l'état passif en milieu aéré ou désaéré. En effet, la solution interstitielle du béton qui constitue l'électrolyte au contact du métal reste fortement alcaline. Dans ces conditions les aciers du béton armé forment par corrosion une couche d'oxydes stable et protectrice. Cette couche passive limite la corrosion de l'acier à des valeurs très faibles (négligeables sur des durées de vie courtes) mais non nulles. Etant donné la durée de vie pluriséculaire des ouvrages de stockage des déchets nucléaires, il est nécessaire d'étudier l'évolution dans le temps de cette couche d'oxydes sous l'effet d'une part de la corrosion lente de l'acier qui contribue à la faire croître et d'autre part de la dissolution/transformation (lente aussi) des oxydes dans le milieu et qui tend à l'inverse à faire diminuer son épaisseur. La seconde partie du travail s'intéresse à la corrosion des armatures dans le béton carbonaté en phase de propagation.

L'originalité de ce travail porte sur la prise en compte de la présence de défauts d'interface acier-béton et sur l'apparition possible de courants de corrosion galvaniques entre différentes zones de ferrailage en fonction des conditions locales d'interface acier-béton et/ou de carbonatation du béton.

Mots clés : béton armé, corrosion, état passif, carbonatation, défaut d'interface, courants galvaniques

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Génie Civil

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions LMDC

135 avenue de Ranguel

31077 TOULOUSE CEDEX 4