

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOSTEFA BENBOULAIID BATNA 2
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE MECANIQUE**



THESE

**Présentée pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences
Option : CONSTRUCTION MECANIQUE**

Par

BOUZEGHAIA Nora

Thème

**MODELISATION DU PROCESSUS DE
CORROSION DANS LE BETON ARME INDUITE
PAR LES CHLORURES**

Soutenue le 05/04/2018 devant le jury composé de :

Ammar ABBASSI	Professeur	Université Batna 2	Président
Abdelkader MIHI	Professeur	Université Batna 2	Rapporteur
Abdelkarim AÏT-MOKHTAR	Professeur	Université La Rochelle France	Co-Rapporteur
Hachemi BENTEMAM	Professeur	Université de Biskra	Examineur
Noureddine SAIDANI	MCA	Université Batna 2	Examineur
Hamid DJEBAILI	Professeur	Université de Khenchela	Examineur
Mahieddine NAOUN	MCA	Université Batna 2	Invité

A ma mère,

à Faiçal,

à mon mari et mes enfants,

à tous ceux qui m'ont soutenu et cru en moi, je leur dédie ce travail.

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné courage et patience pour accomplir ce travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mon directeur de thèse, le Professeur Abdelkader MIHI, pour m'avoir guidé et accompagné tout au long de cette étude.

Ma reconnaissance et mes vifs remerciements vont également au professeur Aït-Mokhtar Karim, pour sa confiance, son aide et ses précieux conseils, et aussi pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire des sciences de l'ingénieur pour l'environnement, à l'université de La Rochelle (LaSIE), France. Merci pour cette opportunité qui m'a ouvert de nouveaux horizons.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la collaboration, l'aide et le soutien du Docteur Naoun Mahieddine, à qui je dois beaucoup et lui exprime toute ma gratitude pour sa disponibilité, sa gentillesse et ses conseils.

Mes remerciements vont également à la première personne qui m'a initié au sujet de cette thèse, le professeur Robert Cottis de l'Université de Manchester en Angleterre, dont sa connaissance fut et reste un grand honneur pour moi. Toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et aussi à ses conseils très judicieux.

Je tiens à remercier le Pr. A. Abbassi pour avoir accepté de présider le jury. Mes remerciements vont également à tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail ; Pr. H. Bentemam, Pr. H. Djabaili et Dr. N. Saidani.

J'exprime également ma grande reconnaissance à madame Oulmi Kafia, enseignante au département de Chimie de l'université de Batna1, pour sa disponibilité, son aide et ses conseils.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Benarioua Mokhtar, collègue et doctorant au niveau du laboratoire de corrosion, pour son aide et ses remarques pertinentes.

Mes remerciements à tous les enseignants du département de mécanique, tous les techniciens du Hall technologique de l'université de Batna 2. En particulier, je tiens à remercier Monsieur Benaouf Moussa ingénieur au niveau du laboratoire de corrosion pour son aide et son soutien tout au long de la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier tout le personnel technique et administratif du laboratoire où une partie de cette thèse a été réalisée au niveau du laboratoire des sciences de l'ingénieur pour l'environnement à l'université de La Rochelle (LaSIE) (France).

J'exprime ma grande gratitude à Madame Egle Conforto, du Centre Commun d'Analyses, pour sa disponibilité, son savoir faire et ses conseils lors des séances de microscopie électronique à balayage.

Mes remerciements vont également à mes collègues doctorant du bureau 053A à La Rochelle, Laurent Cadet et Ahmed Deeb dont j'ai eu grand plaisir à les côtoyer.

Grand merci à mon amie Kamilya Abahri, pour son aide et son soutien à La Rochelle et à Paris.

Grand merci à ma famille, en particulier ma mère et mon frère, pour le soutien absolu que j'ai eu de leur part, tout au long de mon parcours d'étude et sans lequel je n'aurais rien fait.

J'exprime mes remerciements à toutes celles et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour mener à terme ce travail.

SOMMAIRE

DEDICACES	
REMERCIEMENTS	
INTRODUCTION GENERALE	7

CHAPITRE I

Etat de l'Art et Contexte de l'Étude

I.1 INTRODUCTION	10
I.2 NOTIONS GENERALES SUR LE BETON	10
I.2.1 Le béton	10
I.2.2 Compositions du béton	11
I.2.2.1 Les Granulats	11
I.2.2.2 Le Ciment	11
I.2.2.3 L'Eau de gâchage	12
I.2.3 Le béton armé	12
I.2.4 Solution interstitielle dans les pores du béton	13
I.2.4.1 Processus d'hydratation de la pâte du ciment	14
I.3 CORROSION DE L'ACIER DANS LE BETON	15
I.3.1 Introduction	15
I.3.2 La passivation des armatures de l'acier	15
I.3.3 Causes de dégradation des armatures dans le béton	17
I.3.4 Depassivation des aciers des armatures de béton	19
I.3.4.1 La carbonatation	19
I.3.4.2 Action des chlorures	20
I.3.4.3 Concentration critique des ions chlorures	22
I.3.4.5 Vitesse de corrosion	23
I.4 LES PRODUITS DE CORROSION	24
I.4.1 Structure du film d'oxydes	24
I.5 CONSEQUENCES MECANIQUES DE LA CORROSION	25
I.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	27

CHAPITRE II

Etude expérimentale du comportement électrochimique de l'armature en acier

II.1 INTRODUCTION	30
II.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE	30
II.2.1 Matériau	31
II.2.2 Préparation des échantillons	31
II.2.2.1 Réalisation des éprouvettes	31
II.2.2.2 Préparation de la surface des échantillons	31
II.2.3 Tests de corrosion	31
II.2.3.1 Préparation des solutions	31
III.2.4 Dispositif expérimental	32
II.2.5 Tests de polarisation	33
II.2.5.1 Paramètres de polarisation	33
II.2.6 Tests d'immersions destinées aux observations micrographiques	34

II.2.7 Observations micrographiques	34
II.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS	35
II.3.1 Courbes de potentiel libre (OCP)	35
II.3.2 Courbes de polarisation potentiodynamique	38
II.3.3 Courbes de Tafel	41
II.3.4 Analyse comparative des paramètres électrochimiques avec et sans passivation.	44
II.3.5 Résultats micrographiques	47
II.4 CONCLUSION	50
II.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	51

CHAPITRE III

Caractérisation expérimentale des surfaces d'armature et des produits de corrosion

III.1 INTRODUCTION	53
III.2 PARTIE EXPERIMENTALE	54
III.2.1 Préparation des échantillons pour les tests d'immersion	54
III.2.1.1 Préparation des surfaces	54
III.2.1.2 Découpage des échantillons	55
III.2.2 Tests d'immersion	56
III.2.3 Caractérisation des dépôts de corrosion	57
III.2.3.1 Préparation des échantillons	57
III.2.3.1 Observations au microscope optique	57
III.2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
III.2.5. La spectrophotométrie Raman.	58
III.2.6. La spectrophotométrie Mössbauer	58
III.3 RESULTATS	59
III.3.2 Surfaces de l'acier brut (avant immersion)	59
III.3.1 Mesures du pH	60
III.3.2 Caractérisation visuelle des surfaces	61
III.3.3 Surfaces des échantillons immergés dans la solution CPS1 sans NaCl	62
III.3.3.1 Micrographies Optiques	62
III.3.3.2 Observations au MEB	63
III.3.4 Echantillons immergés dans la solution CPS1 à 3.5% NaCl	65
III.3.4.1 Micrographies Optiques	65
III.3.4.2 Résultats du MEB	67
III.3.5 Zone de piqûres	67
III.3.5.1 Micrographies Optiques	67
III.3.5.2 Résultats du MEB	68
III.3.5.2.1 Vue de dessus d'une piqûre	68
III.3.5.2.2 Coupe transversale d'une piqûre	71
III.3.6 Produits de corrosion	72
III.3.6 Résultats de l'analyse Raman	74
III.3.6.1 Spectres Raman de la surface du métal en absence de NaCl	74
III.3.6.2 Spectres Raman de la surface du métal en présence de NaCl	76
III.3.6.3 Spectres Raman des produits de corrosion	77
III.3.7 Résultats Mössbauer	78
III.4 CONCLUSION	79
III.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	80

CHAPITRE IV

Modélisation de la pénétration des ions chlorures et initiation de la corrosion dans un béton saturé

IV.1 INTRODUCTION	83
IV.2 PARTIE I -Transport des ions-	83
IV.2.1 Diffusion Moléculaire	83
IV.2.2 Diffusion ionique	84
IV.2.2.1 Equation de conservation de masse	85
IV.2.2.2 Equation d'électroneutralité	86
IV.2.3 Interactions des chlorures	86
IV.2.3.1 Isothermes d'interactions chimiques	87
IV.2.4 Développement du model	88
IV.2.4.1 Hypothèses du modèle	88
IV.2.4.2 Equations du modèle	88
IV.2.4.2.1 Isothermes d'interactions chimiques des chlorures	90
IV.2.4.2.2 Effet de l'interaction chimique des cations de sodium et de potassium avec la matrice cimentaire	92
IV.2.5 Mise en œuvre numérique du modèle	92
IV.2.5.1 Méthode de résolution	92
IV.2.5.1.1 Conditions initiales et conditions aux limites	92
IV.2.5.1.2 Données du modèle	94
IV.3 PARTIE 2 -passivation de l'acier-	95
IV.3.1. Introduction	95
IV.3.2 Hypothèses	95
IV.3.3 Développement du modèle	96
IV.3.3.1 Expressions des taux de consommation\production des réactions chimiques	96
IV.3.3.2 Equations de transport des espèces chimiques:	97
IV.3.3.3 Courants électriques des réactions électrochimiques	98
IV.3.1.7 Calcul des potentiels de réactions	99
IV.3.1.8 Géométrie du model	99
IV.3.1.9 Conditions initiales	100
IV.3.1.10 Conditions aux limites	100
IV.4 RESULTATS	101
IV.5 CONCLUSION	105
IV.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	106

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

La durabilité des ouvrages en béton armé est une préoccupation majeure dans la conception, la réalisation ou l'entretien des structures en génie civil. La corrosion des armatures est l'une des causes majeures de dégradation des structures et ouvrages en béton armé qui altère directement leur durée de vie. La durée de vie des ouvrages en béton est conditionnée par la réponse aux agressions physiques et chimiques de l'environnement, ainsi que par leurs capacités de se protéger contre ces attaques.

L'évaluation du risque de corrosion de l'armature d'acier dans ses milieux, permet de retarder leur dégradation, de limiter son ampleur et dans le meilleur des cas, d'éviter son initiation. Pour cela il est important d'identifier les facteurs de corrosion présents, à la fois, dans l'environnement et dans le matériau avant la réalisation de l'ouvrage.

La dégradation des aciers dans le béton est induite principalement par la carbonatation et/ou la pénétration des ions chlorure. Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des effets de la pénétration des ions chlorures au sein de la matrice cimentaire à partir d'un environnement salin. Dans ce cas, l'étude de la corrosion des armatures et la prévision du comportement des bétons armés ne se résument pas uniquement à l'interface acier/béton mais elles incluent le transport et les interactions ions-matrice cimentaire. Les recherches proposées dans cette étude visent plusieurs objectifs :

- investiguer l'effet de la passivation de la surface de l'armature, due à l'alcalinité très élevée de la solution interstitielle des pores du béton, en évaluant les valeurs critiques du seuil de corrosion des ions chlorure.

- Comprendre et analyser les réactions chimiques qui sont à l'origine de la formation des produits de corrosion, en utilisant l'observation microscopique, l'analyse et la caractérisation physico-chimique du film d'oxyde formé sur la surface de l'armature.

- Etablir une modélisation du phénomène de transport multi espèces des chlorures dans un béton saturé et déterminer les concentrations des différentes espèces d'ions à l'interface béton/armature.

- Formuler une modélisation, du phénomène de corrosion à l'interface béton/armature.

Pour cerner tous ces points, l'étude a été divisée en deux parties; une partie expérimentale dont le but est de comprendre et d'analyser l'électrochimie du processus de corrosion, et une partie numérique dont l'objectif est d'établir une simulation sur le transport ionique au sein de la matrice cimentaire menant au processus de corrosion à l'interface acier/béton.

Etude expérimentale

Cette partie, est scindée en deux parties;

- Première partie : réalisée au sein du laboratoire de corrosion du département de génie mécanique de l'université de Batna. Le comportement électrochimique des aciers de l'armature, dans deux solutions simulant la solution interstitielle des pores du béton, est étudié. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la couche passive, formée à la surface des armatures, aux valeurs critiques du seuil de corrosion des ions chlorures. Des tests électrochimiques (potentiel de corrosion et vitesse de corrosion) ont été réalisés afin d'évaluer et de comparer quantitativement les paramètres de corrosion.

Nous avons utilisé dans cette partie la technique de polarisation électrochimique, les méthodes utilisées sont celle du potentiel libre (OCP) et $I = f(E)$.

- Deuxième partie ; effectuée au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (**LaSIE**) à l'université de La Rochelle (France). Les objectifs de cette partie portent, essentiellement, sur la caractérisation qualitative des produits de corrosion formés à la surface des aciers de l'armature afin de comprendre et d'analyser les différents processus et réactions chimiques qui ont conduit à leur formation. L'un des objectifs de l'étude était de déterminer l'influence de la présence des ions chlorures sur la variation du pH de la solution interstitielle des pores du béton.

Les surfaces des échantillons ont été caractérisés suite à des tests d'immersion dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturée pour différentes périodes. La morphologie des surfaces de l'acier et la nature des produits de corrosion résultants sont examinés par plusieurs techniques :

- le microscopie optique
- le microscopie électronique à balayage (MEB), (y compris la spectroscopie EDS et l'analyse RX)
- la spectroscopie Raman,
- la spectroscopie Mössbauer.

Toute l'étude expérimentale a été réalisée sur des échantillons en acier ordinaire élaborés à partir d'une armature de nuance (BE 500S) Ø12mm.

Etude numérique

Cette partie vise à créer un modèle simplifié unidimensionnel du transport multi-espèces des ions chlorures, basé sur l'équation de Nernst-Planck, en partant du milieu salin dans lequel se trouve la structure en béton jusqu'à l'interface acier/béton. Le modèle de

transport ionique est suivi d'un modèle décrivant les réactions électrochimiques conduisant à la passivation de la surface de l'armature.

Les simulations sont effectuées à l'aide du logiciel de calcul par élément finis Comsol Multiphysics.

Cette étude comprend deux parties

Transport ionique: dans cette partie, nous nous sommes intéressés au cas d'un matériau saturé exposé à une solution contenant des chlorures. La présence des chlorures dépend de différents processus :

- un processus physique correspondant à la mobilité des ions présents dans la solution, gouverné principalement par la diffusion et la migration naturelles.
- des processus d'interactions chimiques entre les espèces présentes et le matériau cimentaire.

Corrosion électrochimique: cette partie simule et analyse les réactions électrochimiques de corrosion à l'interface acier/béton.

Dans ce contexte, le manuscrit a été divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art bibliographique nécessaire à la compréhension et l'analyse du phénomène de la corrosion des armatures de béton. Le deuxième chapitre traite de l'étude expérimentale du comportement électrochimique des aciers d'armature vis-à-vis de la corrosion dans des milieux simulant les solutions interstitielles des pores du béton, les ions chlorures sont ajoutés aux milieux d'étude sous forme de NaCl afin de reproduire l'environnement où évoluent les structures en béton armé. Dans le troisième chapitre, des tests d'immersion pour des durées de 88 à 255 jours ont été réalisés. Après test, les surfaces obtenues et les produits de corrosion sont analysés par différentes techniques, les résultats sont discutés et analysés.

Dans le quatrième chapitre, une étude numérique simulant le transport ionique des chlorures multi espèces, dans un béton saturé, est développée. Le modèle créé est unidimensionnel, les phénomènes de transport (diffusion et migration) sont considérés naturels. Une partie des résultats obtenus est comparée aux résultats expérimentaux. Des réactions électrochimiques de corrosion à l'interface acier béton, sont développées pour simuler la passivation et la corrosion de l'armature.

Chapitre I

Etat de l'Art et Contexte de l'Étude

I.1 INTRODUCTION

Le béton armé est le matériau de construction le plus répandu dans le génie civil. Néanmoins, la connaissance de sa performance à long terme et l'impact incertain de l'environnement sur son comportement, rendent difficile une évaluation précise de la durabilité des ouvrages au cours du temps.

Lorsqu'une structure est mise en service, elle est susceptible de dégradations dont l'origine peut être physique, mécanique ou chimique. Les facteurs mécaniques sont surtout les charges excessives et les chocs. Les facteurs physiques sont les températures extrêmes. Les facteurs chimiques sont souvent les plus importants, puisque le béton peut se dégrader par réaction (dissolution, gonflements) des constituants du béton. L'air, l'eau et le sol sont connus être des agents favorisant la migration d'agents polluants dans le béton, en entrant dans les pores du béton et modifiant ainsi ses caractéristiques, en particulier la composition chimique de la solution interstitielle.

Parmi les nombreux agents agressifs auxquels les ouvrages peuvent être exposés, le dioxyde de carbone et les chlorures sont les plus importants. Ces agents sont responsables de l'un des principaux mécanismes de dégradation des ouvrages existants qui est la corrosion.

Ce phénomène est respectivement identifié par une corrosion due à la pénétration des chlorures (sel de déverglaçage appliqué sur les routes en hiver) ou par une corrosion due à l'effet de la carbonatation suite à l'action du dioxyde de carbone dissous dans l'eau interstitielle.

La teneur de ces agents peut dépasser un seuil critique. La cinétique de corrosion devient importante et les dégradations produites peuvent influencer la durabilité et la stabilité de la structure.

Ce chapitre est consacré à la description du béton et de ses différents composants notamment la solution interstitielle dans les pores de la matrice cimentaire. Nous avons également parlé de la corrosion de l'acier dans le béton ; les principales causes de dégradation des aciers, le processus de corrosion ainsi que les produits de corrosion.

I.2 NOTIONS GENERALES SUR LE BETON

I.2.1 Le béton

Le béton, est un assemblage de ciment, d'agrégats, d'additifs chimiques, d'adjuvants minéraux et d'eau. Le constituant actif du béton est la pâte de ciment et la performance du béton est largement déterminée par la pâte de ciment. Les additifs dans

le béton confèrent des effets bénéfiques tels que, l'entraînement de l'air, la réduction de l'eau, la plasticité, etc., et sont liés à l'interaction entre le ciment et l'adjuvant. Les adjuvants minéraux tels que le laitier du haut fourneau, les cendres volantes, les fumées de silice et d'autres améliorent également la qualité du béton.

I.2.2 Compositions du béton

I.2.2.1 Les Granulats

Les granulats constituent la phase dominante du béton, (70% du volume). La sélection et le dosage constituent un aspect essentiel pour l'obtention d'un béton satisfaisant. Ces granulats se présentent sous forme de particules dont certaines ou toutes peuvent être écrasées ou non écrasées et qui sont constituées de substances naturelles et/ou artificielles. Étant donné que les agrégats occupent les trois quarts du volume de béton, on s'attend à ce que les propriétés de l'agrégat aient un effet majeur sur les propriétés du béton. Les agrégats sont chimiquement stables, ils ne réagiront pas chimiquement avec les autres composants du béton.

I.2.2.2 Le Ciment

Le ciment est la partie « noble » du béton au sens où c'est son développement qui a rendu possible la construction en béton. Son rôle est en fait celui d'une « colle à cailloux ». Il existe plusieurs sortes de ciment qui offrent des caractéristiques différentes, le plus usuel est le ciment dit « Portland ». Le ciment Portland est obtenu après traitement thermique à 1450 °C d'un mélange d'argile et de calcaire. Le produit obtenu après calcination et broyage est le Clinker auquel on rajoute une faible quantité de gypse pour retarder la prise lors de l'hydratation assurant ainsi une meilleure maniabilité.

Selon ASTM C-150, le ciment portland est un ciment hydraulique produit par pulvérisation de clinker consistant essentiellement en silicates de calcium hydrauliques, contenant habituellement un ou plusieurs types de sulfate de calcium, en tant qu'addition inter-terrains. Les matières premières pour la fabrication du ciment portland contiennent, dans des proportions appropriées, de la silice, de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de calcium et de l'oxyde ferrique. La source de chaux est fournie par des ingrédients calcaires tels que le calcaire ou la craie et la source de silice et d'oxyde d'aluminium sont des schistes, des argiles ou des ardoises. Les matériaux de fer sont du fer et des pyrites. L'oxyde ferrique ne sert pas seulement de flux, mais forme également des composés à base de chaux et d'alumine. Les matières premières contiennent

également de petites quantités d'autres composés tels que la magnésie, les alcalis, les phosphates, les composés fluorés, l'oxyde de zinc et les sulfures. [1]

I.2.2.3 L'Eau de gâchage

L'eau intervient par ses propriétés physico-chimiques, à toutes les étapes de la vie du béton. Elle confère à ce matériau une plasticité qui permet son écoulement et son moulage. Elle assure ensuite l'hydratation du ciment et participe à la cohésion du matériau durci. Elle peut être un facteur de dégradation si elle contient des ions agressifs. Les impuretés dans l'eau peuvent entraver le positionnement du ciment et peuvent nuire à la résistance et à la durabilité du béton. Les composants chimiques présents dans l'eau peuvent participer activement aux réactions chimiques et affecter ainsi le réglage, le durcissement et le développement de la résistance du béton [2].

Les impuretés excessives dans l'eau de mélange affectent le temps de prise et la résistance du béton et provoquent également des efflorescences (dépôts de sels blancs sur la surface du béton), la coloration, la corrosion des armatures, les changements de volume et la durabilité réduite. Tableau 1.1

Tableau 1.1. Les impuretés présentes dans l'eau de gâchage et leur action sur les propriétés du béton armé. [3]

Impuretés	Action
1. Carbonate alcalin et bicarbonate	Accélération ou retard du temps de prise. Réduction de la force
2. Chlorures	Corrosion des armatures d'acier.
3. Sulfates	Réaction expansive et détérioration du béton. Effet léger sur la corrosion de l'acier dans le béton
4. Sels de fer	Réduction de la force
5. Sels inorganiques divers (zinc, cuivre, plomb, etc.)	Réduction de la force et de grandes variations dans le temps de prise.
6. Substances organiques	Réduction de la force et de grandes variations dans le temps de prise.
7. Sucre	Retarde sévèrement le tirage du ciment
8. Silt ou particules en suspension	Réduction de la force
9. Huiles	Réduction de la force

I.2.3 Le béton armé

Le béton armé est un matériau composite dans lequel la résistance à la traction et la ductilité relativement faible du béton sont neutralisées par l'inclusion d'un renforcement ayant une plus grande résistance à la traction ou une plus grande ductilité.

Le renforcement est généralement, pas forcément, des barres d'armature d'acier (barres d'armature) et est habituellement incorporé dans le béton avant le béton. Les

systemes de renfort sont généralement conçus pour résister aux contraintes de traction dans des régions particulières du béton qui peuvent causer des fissures inacceptables et / ou des défaillances structurelles.

Le béton armé moderne peut contenir des matériaux de renforcement variés en acier, en polymères ou en matériau composite alternatif en combinaison avec ou sans barres d'armature. Le béton armé peut également être soumis à une contrainte permanente (en tension), afin d'améliorer le comportement de la structure finale sous des charges de travail.

I.2.4 Solution interstitielle dans les pores du béton

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 [4].

Des travaux ont été réalisés pour étudier la composition de la solution interstitielle. Taylor 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 [5]. 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 entre 28 et 90 jours en fonction de la nature du ciment [6].

Diamond 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 [7].

I.2.4.1 Processus d'hydratation de la pâte du ciment

La prise du béton est le résultat de plusieurs processus chimiques et physiques entre le ciment et l'eau. La compréhension complète de l'hydratation du ciment est d'une grande complexité. Pour bien comprendre le phénomène, il est cependant nécessaire de connaître les grandes lignes du processus.

En contact avec l'eau, les composés du ciment se dissolvent, réagissent et précipitent en formant progressivement une pâte du ciment. Celle-ci est composée principalement de silicates de calcium hydratés (C-S-H), d'hydroxydes de calcium appelés couramment la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), d'aluminates hydratés et de grains de ciment anhydre [8, 9].

La pâte du ciment est un produit rigide avec une structure poreuse complexe. Cette structure est formée principalement de pores de gel, de pores capillaires, d'air emprisonné et d'air entraîné [10]. Le type, la dimension et la quantité de vides dans la pâte du ciment durcie influencent les propriétés du béton, notamment sa résistance et sa durabilité. La durabilité du béton est fortement influencée par ses propriétés de transport (spécialement la perméabilité et la diffusion ionique) qui contrôlent la pénétration des agents agressifs dans le béton.

Il est nécessaire, pour bien comprendre le processus de la corrosion dans les éléments de béton armé, d'établir une distinction claire entre les vides et/ou les pores qu'il est possible de retrouver dans la structure de la pâte de ciment durcie. Les définitions les plus couramment retrouvées dans la documentation scientifique actuelle sont présentées ci-dessous:

- pores de gel: vides qui se trouvent entre les feuillets du C-S-H [11]. Les pores de gel occupent 28% du volume total du gel. Ils sont en plus indépendants du rapport eau/liant et de la progression de l'hydratation de la pâte [10].

- Pores capillaires: vides qui représentent le volume de la pâte qui n'a pas été rempli par les produits d'hydratation. Le volume du système capillaire diminue avec l'hydratation du ciment. Ce volume dépend directement du rapport eau/liant et du degré d'hydratation.

- Air entraîné: air introduit au béton afin d'améliorer sa performance, notamment sa résistance aux cycles de gel et de dégel.

- Air occlus et vides (emprisonné): air dans la structure du béton présent à cause du malaxage ou de la mauvaise consolidation du béton frais. Ces types de vides sont

isolés et ne forment pas des réseaux qui peuvent faciliter la pénétration des agents agressifs.

La dimension des différents types de pores dans la structure de la pâte de ciment durcie est très variable. Il existe des pores dont la dimension est de quelques nanomètres et d'autres, dont la taille est de quelques millimètres.

En résumé, le béton est un produit complexe avec des composants poreux. Les granulats (agrégats) constituent typiquement 65 % à 75 % du volume du béton. Ceux-ci ont un volume des vides qui varie, selon le type ou la nature, sur une plage générale entre 0 et 20%. La pâte de ciment possède des caractéristiques poreuses qui varient à travers le temps en raison de l'hydratation du ciment et aux processus de détérioration variés. La valeur de la porosité fournit une information souvent très révélatrice sur un béton donné à un moment spécifique de la vie utile de l'ouvrage.

I.3 CORROSION DE L'ACIER DANS LE BETON

I.3.1 Introduction

Le béton, du fait de sa forte alcalinité, apporte aux armatures une excellente protection face à la corrosion. Dans ces conditions de pH, l'acier est protégé grâce à la formation d'un film extrêmement mince et adhérent appelé film passif pouvant être constitué de divers oxydes.

En présence d'eau et d'oxygène, ce film est détruit par différents agents tels que les chlorures, les sulfates et le gaz carbonique. Le métal est alors dépassivé et la corrosion devient possible avec formation de nouveaux oxydes, dont le volume au moins deux fois supérieur (jusqu'à six fois supérieur pour certains oxydes) à celui du fer initial, ce qui entraînera des fissurations du béton qui accéléreront le processus de corrosion en facilitant la diffusion de l'oxygène et des espèces corrosives.

I.3.2 La passivation des armatures de l'acier

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.

L'acier présent dans du béton non contaminé est habituellement à l'état passif en raison de la forte alcalinité de la solution de pores, ce qui permet la formation d'une couche protectrice d'oxyde de fer, c'est-à-dire un film passif. Les domaines thermodynamiques de l'immunité, de la passivité et de la corrosion des oxydes de fer et

de fer en solution sont représentés dans des diagrammes de pH-potentiel d'équilibre, à de Pourbaix, figure I.1 ([12] Pourbaix 1963).

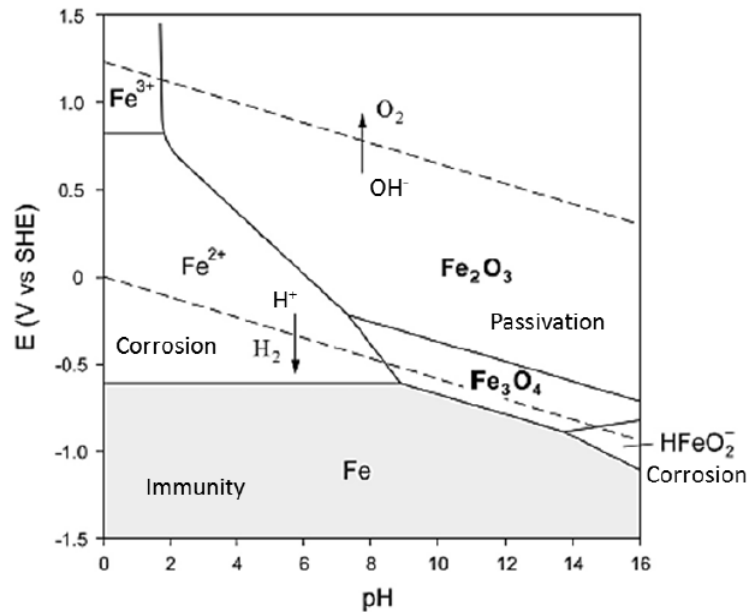
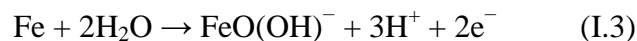
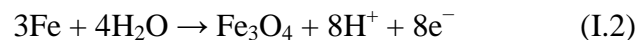
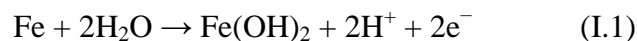


Figure I.1 Diagramme d'équilibre Potentiel/pH de Pourbaix simplifié, du fer 25 °C [13]

Les mécanismes et les réactions à demi-cellules associées proposées dans la littérature pour la formation du film d'oxyde, sur la surface d'armature de béton, ont été examinés en comparant les potentiels d'électrodes avec la gamme de potentiel pour l'acier dans le béton pendant la passivation. Sagoe-Crentsil et Glasser proposent les réactions à demi-cellules ci dessous pour la formation du film d'oxyde en fonction d'un potentiel électrochimique approprié [14]:



La figure I. 2 représente la passivation du fer dans des solutions aqueuses, en termes de potentiel et de densité de courant. Au début, le courant anodique augmente rapidement avec le potentiel, il y a dissolution du fer à partir de la surface sans oxyde de fer [13].

Au fur et à mesure que le film passif croit, le courant diminue; dans la région passive, le fer peut continuer à se dissoudre mais à une vitesse lente, elle peut être négligeable. Dans cette situation, l'acier est sous contrôle anodique [15]. Dans la région passive, le fer est recouvert d'un film passif très mince (1-5 nm) composé d'oxydes de

fer $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 , éventuellement formé selon les réactions (I.4) et (I.5), tel que proposé par Alekseev (1993)[16] et [Küter (2009)[17]

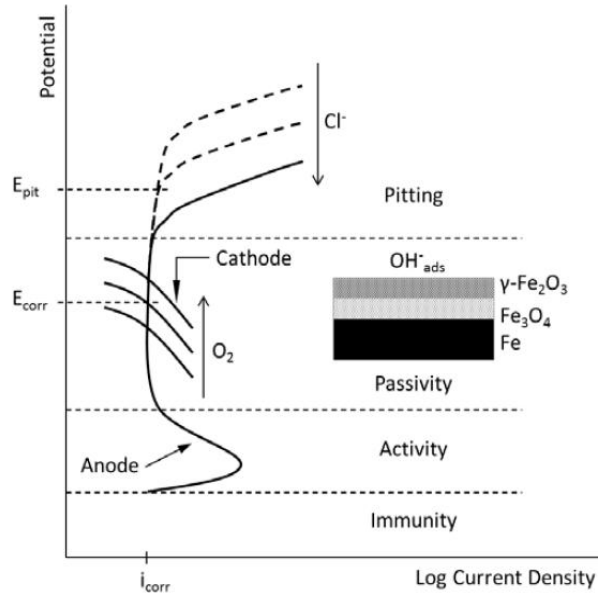
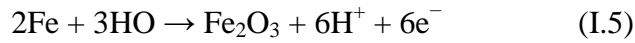
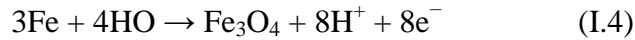


Figure I. 2 Courbe de polarisation d'un acier présentant une passivité [13]

Dans une étude sur le béton armé exposé 20 ans dans le milieu marin nordique, une couche d'oxyde d'une épaisseur de plusieurs centaines de microns a été trouvée sur l'acier passif [18]. La couche a été considérée comme ayant une structure duplex, avec une couche intérieure de magnétite et d'hématite ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et une couche externe de produits de corrosion entrecoupés de magnétite (Fe_3O_4) et d'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Cependant, les conditions exactes pour la formation et la croissance des films de passivation ne sont pas entièrement comprises et leurs propriétés de transport ionique et électronique, ainsi que leurs compositions chimiques et minéralogiques, restent à déterminer [14].

I.3.3 Causes de la dégradation des armatures dans le béton

Les structures en béton armé sont conçues et réalisées pour une durée de service qui est définie par le concepteur et maîtrisée par le constructeur. Pendant cette durée, la dégradation du béton armé est surtout due à la corrosion des armatures. Il convient de rappeler le mécanisme de cette dégradation: les armatures se corrodent lorsqu'elles sont en contact avec une forte quantité d'agents agressifs.

On considère en général que la corrosion ne s'amorce que lorsque les agents agressifs, après avoir traversé l'enrobage, ont atteint les armatures. Il y a donc globalement deux phases.

• **La phase d'incubation de la corrosion**, qui correspond principalement à la formation de la couche passive, à la pénétration des agents agressifs au travers du béton d'enrobage (carbonatation, chlorures), à la rupture de la couche passive et à l'amorçage de la corrosion. Cette étape est principalement régie par des mécanismes de transport (diffusion, capillaire).

• **La phase de corrosion**, qui correspond à la formation progressive des couches d'oxydes (croissance expansive de produits de corrosion accompagnée d'une diminution de la section de l'armature ou de sa dissolution). Le volume des produits de corrosion est tel qu'il peut engendrer une microfissuration interne, une fissuration externe longitudinale (le long des armatures), voire un éclatement du béton. Cela conduit progressivement à la détérioration du matériau, puis à un endommagement de la structure. L'état limite de service est ensuite rapidement atteint. Il est parfois possible de détecter de manière non destructive (mesures électrochimiques) des zones atteintes par la corrosion, avant l'apparition de défauts visibles (éclats, épaufrures, fissures, armatures apparentes...).

Les facteurs les plus importants qui entraînent la corrosion des armatures sont l'enrobage et la qualité du béton, ainsi que l'agressivité de l'environnement. La meilleure protection des aciers dans le béton est assurée par la conception de l'ouvrage, la formulation et la mise en œuvre de son béton. [19]

La corrosion des armatures est issue d'un processus électrochimique qui ne peut se produire que si certaines conditions sont réunies. En effet pour qu'un acier se corrode, il doit y avoir simultanément :

- un électrolyte ayant une conductivité ionique non négligeable,
- une quantité suffisante d'oxygène accédant à la zone cathodique,
- la présence d'un agent agressif (comme les ions chlorures).

Deux principaux phénomènes peuvent dans certaines conditions détruire la protection et initier la corrosion des armatures en acier:

- la carbonatation du béton d'enrobage par l'absorption du gaz carbonique contenu dans l'atmosphère;
- la pénétration des ions chlorures, jusqu'au niveau des armatures.

La plus ou moins grande rapidité d'action de ces divers phénomènes est fonction de l'humidité ambiante, de la porosité du béton et de la présence de fissures qui favorisent la diffusion des gaz ou des liquides agressifs.

Le diagnostic des ouvrages affectés par une détérioration du béton d'enrobage recouvrant les armatures révèle que les dommages sont dus, dans la grande majorité des cas, à une épaisseur d'enrobage trop mince et/ou à un béton d'enrobage trop poreux et pas assez résistant.

I.3.4 Depassivation des aciers des armatures de béton

Malgré une grande quantité de recherche, le rôle des ions chlorure dans la corrosion par piqûres n'est pas encore entièrement compris. La ventilation de la passivité est habituellement attribuée à l'un des trois principaux mécanismes; le mécanisme de pénétration, le mécanisme de rupture de film et le mécanisme d'adsorption [20].

Selon le mécanisme de pénétration, les ions chlorure dans l'électrolyte pénètrent à travers la couche passive sur la surface métallique en raison de la différence de potentiel élevée à travers le film passif. Le mécanisme de rupture du film suppose que les discontinuités dans le film passif, telles que les fissures, permettent un accès direct des ions chlorure à la surface métallique. De telles fissures peuvent se former, par exemple, en raison d'un changement soudain dans E_{corr} . Enfin, le mécanisme d'adsorption implique l'adsorption d'ions chlorure dans le film passif, ce qui conduit à un éclaircissement progressif jusqu'à une dissolution complète.

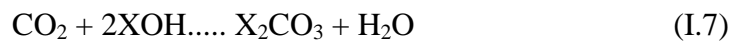
I.3.4.1 La carbonatation

Le gaz carbonique contenu dans l'air a tendance à se combiner avec les produits hydratés, en commençant par les bases alcalines dissoutes dans la solution aqueuse interstitielle, en particulier le $\text{Ca}(\text{OH})_2$, selon une réaction produisant du carbonate de calcium CaCO_3 :



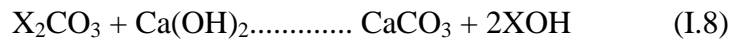
Le milieu basique (pH 12 à 13) se trouve progressivement modifié par la neutralisation de l'alcalinité du ciment pour atteindre un pH de l'ordre de 9, n'assurant plus la protection des armatures et entraînant une dépassivation de l'acier (destruction de la couche de passivation), ce qui développe une réaction d'oxydation à la surface des armatures.

En présence de bases alcalines, telles NaOH ou KOH, la solubilité de la chaux est relativement faible et la réaction peut se ralentir. Cependant ces bases alcalines se carbonatent elles aussi:



où X = Na ou K

La carbonatation des bases alcalines augmente la solubilité de la chaux qui peut alors se carbonater en plus grande quantité:

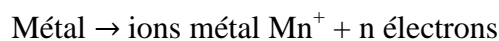


où X = Na ou K

La carbonatation est un phénomène agressif qui, avec le temps, atteint des couches de plus en plus importantes. [21]

I.3.4.2 Action des chlorures

L'action des chlorures est spécifique à certains environnements dans lesquels peut se trouver le béton comme les ouvrages soumis aux sels de déverglaçage ou situés en site maritime (zone de marnage, surfaces soumises aux embruns). Les ions chlorures peuvent pénétrer par diffusion ou migrer par capillarité à l'intérieur du béton, franchir la zone d'enrobage, atteindre les armatures et provoquer la corrosion (par mécanisme de dissolution du métal suivant une réaction d'oxydoréduction:



Les ions chlorures Cl⁻ pénètrent dans le béton et provoquent, à partir d'une certaine concentration dans la solution des pores, au niveau des armatures, la destruction locale du film de passivation et l'initiation d'une corrosion localisée. Les ions chlorures s'introduisent dans la couche passive en remplaçant l'oxygène et en augmentant à la fois sa solubilité, sa perméabilité et sa conductivité ionique. Ils sont rarement distribués de manière homogène à la surface de l'acier laissant subsister quelques imperfections dans la couche passive qui facilite l'incorporation des ions chlore.

Les chlorures présents dans le béton peuvent provenir de deux sources différentes; soit ils sont présents au moment du gâchage, soit ils proviennent de l'environnement (atmosphère marine, sels de devergèçage, produits chimiques) et ont diffusé dans le béton. Les chlorures existent sous deux formes dans le béton:

- les chlorures libres qui sont dissous dans la solution interstitielle,
- les chlorures piégés ou liés qui sont combinés à des hydrates du ciment et à des agrégats, ou adsorbés physiquement sur les parois des pores. La quantité des chlorures fixés dépend de la capacité de fixation de la matrice cimentaire. Par conséquent, plus le nombre de chlorures fixes est élevé plus le risque de corrosion est faible.

La dépassivation de l'armature est provoquée essentiellement par les chlorures libres. C'est une dégradation locale conduisant à une corrosion par piqûre. L'action particulière des ions chlorures au moment de la dépassivation ou de l'initiation de la corrosion est encore débattue et n'est pas entièrement comprise.

F. Mansfield et R. T. Foley, ont émis l'hypothèse qu'au moment où une quantité suffisante d'ions chlorure s'accumule à la surface de l'acier, des chlorures ferreux FeCl^{3-} qui consomment les ions OH^- présents dans le film passif, la morphologie du film passif qui protège l'armature est modifiée. Les chlorures ferreux se déplacent à l'extérieur de la structure de l'acier, car ils sont plus mobiles (solubles) que les oxydes [22-23]. Lors du mouvement de chlorures ferreux, le fer est exposé et la corrosion démarre due à la présence de l'environnement local corrosif sans que le film passif ne puisse se reformer.

Enfin, la réaction d'oxydoréduction est possible grâce à la présence d'oxygène, de l'eau et à la tendance naturelle du fer à l'oxydation. Ceci engendre l'apparition de piqûres qui deviennent de petites anodes formant des piles électrochimiques de corrosion actives avec un pH très bas [24 Ollivier, 06].

D'autres facteurs ont aussi une influence sur le processus de corrosion et qui sont [25] :

- l'état de surface de l'armature d'acier,
- le pH de la solution interstitielle du béton,
- le potentiel électrochimique de l'acier,
- le rapport E/C,
- le degré d'hydratation,
- la composition chimique de l'acier,
- la température,
- le type de cation accompagnant l'ion chlorure.

I.3.4.3 Concentration critique des ions chlorures

La concentration en ions chlorure nécessaire pour initier la corrosion est un sujet en discussion. Cette donnée est pourtant vitale pour déterminer le temps d'initiation de la corrosion dans les structures en béton armé.

Malgré la grande quantité d'études consacrées à cette concentration critique C_{crit} , l'incidence de certains paramètres reste nébuleuse et les résultats présentent une très grande variabilité d'un projet à l'autre. Le concept de C_{crit} est vraisemblablement multiparamétrique, ce qui en rend l'interprétation complexe.

U. Angst et B. Elsener ont fait une intéressante comparaison entre deux définitions de C_{crit} qu'on trouve dans la documentation [25].

Définition 1: C_{crit} peut être définie comme la quantité de chlorure nécessaire pour produire la dépassivation de l'acier. Il s'agit d'une définition qui est directement liée à l'initiation de la corrosion.

Définition 2: C_{crit} est la quantité de chlorure lié à une détérioration visible ou acceptable de l'acier de renforcement dans le béton. Il s'agit d'une définition qui inclut la phase d'initiation et une partie de la phase de propagation.

Il est difficile de déterminer avec précision le seuil des chlorures qui déclenche la corrosion du béton armé. la concentration des chlorures dans la définition du seuil de corrosion dépend du rapport des ions OH^- aux ions Cl^- dans la solution des pores du béton.

La stabilité du film passif sur la surface de l'armature est contrôlée par deux processus en compétition ; la réparation ou la stabilisation du film par les ions OH^- et la destruction du film par les ions chlorures (dépassivation). Hausmann et Gouda ont respectivement donné 0.6 avec une méthode de polarisation à demi-cellule et 0,3 par la méthode de polarisation [26, 27]. En outre, la valeur de seuil des chlorures peut être déterminée à l'aide de la teneur totale en chlorures, Treadaway et al., avec la méthode de la masse perdue, présentent un intervalle de [0,32; 1.9] (% , cem.) [28].

Le contenu des chlorures libres peut également être utilisé; soit une troisième méthode pour déterminer la valeur de seuil, la littérature donne 0.364 (% , cem.), déterminée par la méthode de polarisation par Alonso et al. [29].

Il y a différentes manières selon lesquelles les ions chlorures peuvent être introduits dans une structure en béton armé.

Les chlorures peuvent être introduits dans le béton par les adjuvants ou les agrégats souillés ou par l'eau de gâchage. Ils peuvent aussi, diffuser dans le béton durci

à partir de sources extérieures d'exposition, telles que l'eau salée, les embruns marins ou les sels de déneigement.

Lorsque les ions chlorures sont introduits dans le béton, une partie substantielle de ces ions est combinée dans les produits d'hydratation de ciment, ces chlorures ne demeurent pas dans la solution interstitielle.

Puisque seulement les ions chlorures qui restent en solution sont libres pour perturber directement la couche de passivation formée à la surface des armatures en acier, le seuil de corrosion pourrait être plus élevé pour le béton dont les ions de chlorure ont été introduits lors du gâchage que pour le béton qui a été exposé aux ions chlorures après durcissement

Le transport des ions chlorure à travers le béton durci est contrôlé par absorption, diffusion, et action capillaire.

La diffusion est souvent utilisée comme model de diffusion des ions chlorure à travers le béton.

I.3.4.5 Vitesse de corrosion

Le courant de corrosion peut être sujet à des variations journalières ou saisonnières; de faibles variations de ce courant ne sont pas significatives. Le tableau I.2 donne les ordres de grandeur des courants de corrosion et leurs équivalences avec les pertes d'épaisseur de métal et les épaisseurs des couches d'oxydes formés.

Tableau I.2 Vitesses de corrosion et états de corrosion

Conditions	Densité de courant de corrosion $\mu A/cm^2$	Perte d'épaisseur $\mu m/an$	Couche d'oxydes $\mu m/an$
Passif	< 0,1	< 1,1	< 3
Corrosion faible à modérée	0,1 à 0,5	1,1 à 5,7	3 à 17,3
Corrosion modérée à forte	0,5 à 1	5,7 à 11,5	17,3 à 34
Corrosion forte	> 1	> 11,5	> 34
Corrosion très élevée	10	115	345

Une unité de densité de courant de corrosion de $0,5 \mu A/cm^2$ environ peut être considérée comme étant une limite au-delà de laquelle, la corrosion devient appréciable [30].

I.4 LES PRODUITS DE CORROSION

I.4.1 Structure du film d'oxydes

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 ($\text{Fe}_3\text{O}__4$) Noda et al. ont proposé une représentation schématique du film passif [31] (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).

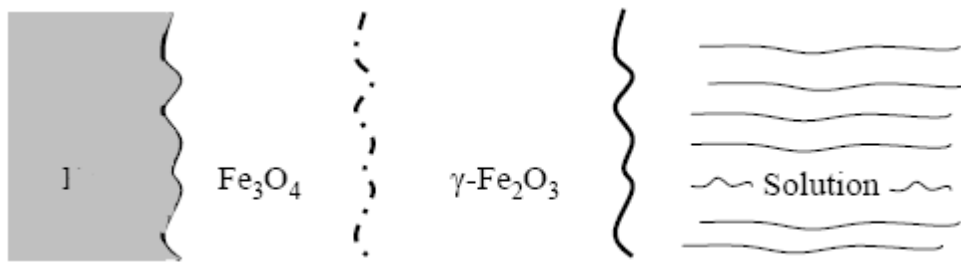


Figure I. 4 : Profil du film de passivation à la surface de l'acier

Nous trouvons différents types de produits de corrosion suivant la nature des espèces en solution, on peut les répertorier en fonction de la valence de l'atome de fer dans le réseau cristallin

Ainsi pour une valence croissante, on trouve les oxydes de fer II, les rouilles vertes, la magnétite et les oxydes et oxyd-hydroxydes de fer de valence III.

Parmi les oxydes de fer II, en fonction du milieu électrolytique, on trouvera l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$. L'oxydation de l'oxyde de fer de valence II mène à la rouille verte. Au début de sa corrosion, le fer commence par se dissoudre, puis il réagit avec le milieu aqueux et forme de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ où le fer est divalent (Fe^{II}).

Raharinaivo a observé après avoir coupé une éprouvette corrodée, qu'il existait à l'interface acier-béton en anaérobie des produits de corrosion verts qui virent immédiatement au brun lors de l'exposition à l'air de l'éprouvette, tandis qu'à l'extérieur de l'éprouvette, il apparaît des produits de corrosion brun à la jonction entre

l'acier et le béton et on trouve différents types de produits de corrosion suivant la nature des espèces en solution. Nous pouvons les répertorier en fonction de la valence de l'atome de fer dans le réseau cristallin.

Ainsi pour une valence croissante, Nous trouvons les oxydes de fer II, les rouilles vertes, la magnétite et les oxydes et oxy-hydroxydes de fer de valence III. [32]

L'examen des produits de corrosion induits par des chlorures d'acier dans le béton a été un développement récent. Par conséquent, la littérature dans ce domaine est limitée. Pour le béton armé contenant de l'acier au carbone et exposé aux milieux marins pendant cinq ans, Suda et al. [33] a détecté la magnétite, la goethite et la lepidocrocite.

Aligizaki et al. [34] a observé que les produits de corrosion pourraient se diffuser dans l'interface agrégat-pâte dans le béton et que, à l'interface, le produit de corrosion adjacent à l'agrégat était de la magnétite, tandis que la pâte à ciment était l'hématite.

I.5 CONSEQUENCES MECANQUES DE LA CORROSION

Le volume de produits de corrosion est trois à six fois plus grand que le volume de l'acier avec la même masse. Par conséquent, la formation de produits de corrosion entraîne des contraintes internes et conduit généralement à la fissuration et à l'écaillage du béton entourant le renfort. Comme illustré dans la figure I.5 [35], les produits de corrosion sont expansifs et leur formation peut provoquer des fissures dans le béton.

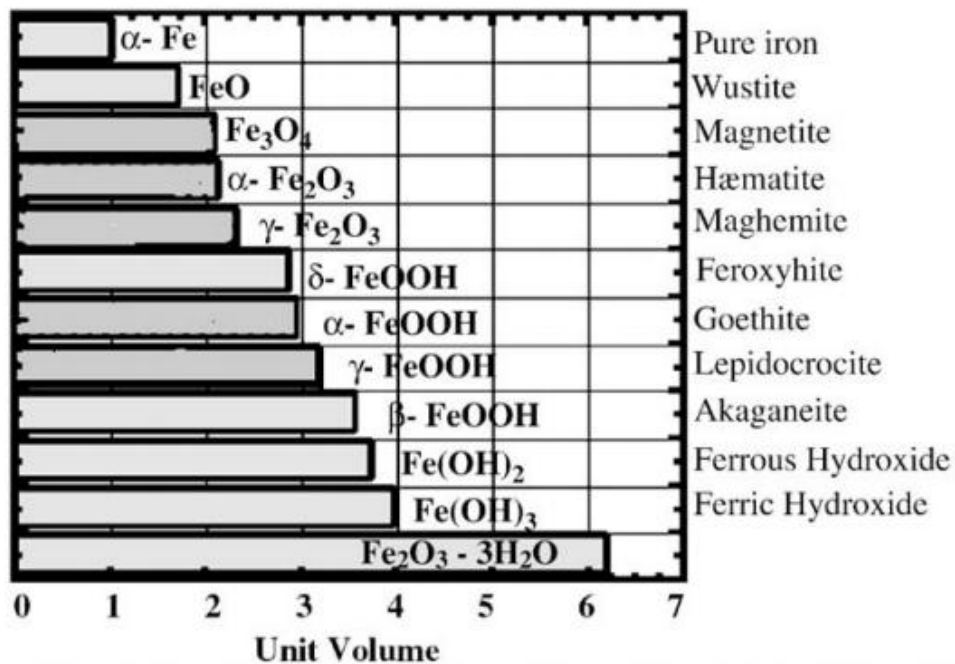


Figure I. 5 : Représentation des volumes des produits de corrosion du Fe

Les conséquences mécaniques de la corrosion des armatures sur le béton sont de deux ordres:

- A l'échelle locale: fissuration de l'enrobage.

Les facies de fissuration dépendent de l'enrobage, de la position de l'armature et des caractéristiques mécaniques de cet enrobage. Le béton peut, soit se fissurer longitudinalement au droit de l'acier, soit se détacher (épaufrure).

- A l'échelle de l'ouvrage: perte de capacité portante de la structure.

La corrosion des armatures affecte la performance des structures en béton armé par l'endommagement mécanique de l'enrobage, par la réduction de la section d'acier, et par fragilisation de l'acier à la suite de la corrosion par piqûres.

La corrosion altère également l'interaction entre les matériaux: perte d'adhérence acier béton.

I.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin, Handbook of analytical techniques in concrete science and technology Principles, Techniques, and Applications, Elsevier Science, 19 oct. 2008.
- [2] K. J. Kucche, S. S. Jamkar, P. A. Sadgir, Quality of Water for Making Concrete: A Review of Literature. International Journal of Scientific and Research Publications, Volume 5, Issue 1, January 2015
- [3] M. L. Gambhir, Concrete Technology theory and practice, Fourth edition, Tata McGraw-Hill Education, New Delhi, 2010.
- [4] [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.
- [5] H.F.W. TAYLOR "Cement Chemistry". 2nd edition, Thomas TELFORD Ed., 1998.
- [6] P. LONGUET, L. BURGLIN, A. ZELWER « La phase liquide du ciment hydraté », Revue Matériaux de construction et Travaux publics, 676, pp. 35-41, 1973.
- [7] 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.
- [8] Mindess, S and Young, J. F. Concrete, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1981, pp 76-86.
- [9] Diamond, S., Young, J.F., Lawrence, F.V., Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Analysis of Cement Constituents – Some Cautions, Cement and Concrete Research, Vol. 4, 1974. 899-914.
- [10] Neville, A.M., Properties of Concrete (5th Edition). New York: Prentice Hall, 2012, pages 872.
- [11] Hearn, N. and Figg, J., Effect of microstructural Damage on Barrier Characteristics of Concrete. Materials Science of Concrete VI, S Mindess and J. Skalny, Eds., American Ceramic Society, Westerville, OH, 2001.
- [12] Pourbaix M (1974) Applications of electrochemistry in corrosion science and practice, Corrosion Science 14 (1) 25-82.
- [13] Silva, N. (2013), "Chloride induced corrosion of reinforcement steel in concrete threshold values and ion distributions at the concrete-steel interface department of civil

and environmental engineering chloride induced corrosion of reinforcement steel in concrete”, PhD thesis, Chalmers University, Goteborg.

[14] Sagoe-Crentsil, K. K. and Glasser, F. P. (1989). Steel in concrete: Part I A review of the electrochemical and thermodynamic aspects. *Magazine of Concrete Research*, 41(149):205–212.

[15] Bardal, E. (1994). *Korrosjon og korrosjonsvern*. Tapir Akademisk Forlag, 2 edition. In Norwegian.

[16] Sandberg, P. (1998). Chloride initiated reinforcement corrosion in marine concrete, Report TVBM-1015. Technical report, Lund Institute of Technology, Lund, Sweden.

[17] Alekseev SN (1993) Corrosion of steel reinforcement, in Durability of reinforced concrete in aggressive media, edited by S.K. Mallick, Balkema/Rotterdam/Brookfield, pp. 305-349.

[18] Küter A (2009) Management of reinforcement corrosion - A thermodynamic approach, PhD Thesis, DTU, Copenhagen, Denmark.

[19] Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion, CEFRACOR et AFGC, Novembre 2003.

[20] Strehblow, H. (2002), “Mechanisms of pitting corrosion”, in Marcus, P. (Ed.), Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, NY.

[21] Alberto A. Sagiies, CARBONATION IN CONCRETE AND EFFECT ON STEEL CORROSION report ., P.E. Principal Investigator June, 1997 Department of Civil and Environmental Engineering College of Engineering University of South Florida Tampa Florida 33620

[22] Mansfield, F., Corrosion Mechanisms, Marcel Dekker, New York, 1987 p. 211.

[23] Foley, R. T. Journal of the electrochemical society, Vol. 11, No. 22, 1975 p. 1493

[24] A. Delagrave, J. Marchand, and J. Ollivier, “Chloride binding capacity of various hydrated cement paste systems,” *Advanced Cement Based Materials*, 1997.

[25] Angst, U., Elsener B., Larsen, C. K., Vennesland Ø., Critical chloride content in reinforced concrete — A review, *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, 2009. 1122-1138

[26] Hausmann, D.A. (1967), “Steel corrosion in concrete; how does it occur?”, *Materials and Protection*, Vol. 6, pp. 19-23.

- [27] Gouda, V.K. (1970), "Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel; 1 – immersion in alkaline solution", *British Corrosion Journal*, Vol. 5, pp. 198-203.
- [28] Treadaway, K.W.J., Brown, B.L. and Cox, R.N. (1989), "Durability of corrosion resisting steels in concrete", *Proceeding of Institution of Civil Engineers*, Vol. 86 No. 2, pp. 305-331
- [29] Alonso, C., Castellote, M. and Andrade, C. (2002), "Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements", *Electrochimica Acta*, Vol. 47 No. 21, pp. 3469-3481.
- [30] Andrade, C. and Alonso, C. (2000), "RILEM TC 154-EMC, "Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion" Recommendations Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method", *Materials and Structures/Matériaux et Constructions*, Vol. 33, pp. 603-611.
- [31] [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.
- [32] [Raharinaivo, 1998] RAHARINAIVO A., ARLIGUIE G., CHAUSSADENT T.; « La corrosion et la protection des aciers dans le béton » ; Presses du LCPC ; 1998.
- [33] K Suda, S Misra, K Motohashi, Corrosion products of reinforcing bars embedded in concrete *Corrosion Science* 35 (5-8), 1543-1549
- [34] K.K. Aligizaki, M.R. de Rooij, D.D. Macdonald, Analysis of iron oxides accumulating at the interface between aggregates and cement paste, *Cement and Concrete Research* 30 (12) (2000) 1941–1945.
- [35] T.D. Marcotte, Characterization of chloride-induced corrosion products that form in steel-reinforced cementitious materials, PhD Thesis in Mechanical Engineering. 2001, University of Waterloo: Waterloo, Canada.

Chapitre II

Étude expérimentale du comportement électrochimique de l'armature en acier

II.1 INTRODUCTION

Généralement, les études électrochimiques sur les armatures de béton dans des électrolytes simulés ont été réalisées dans des solutions d'hydroxyde de calcium saturées [1-3]. Bien que dans un ciment portland ordinaire les solutions des pores du béton sont saturées en hydroxyde de calcium, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, celles-ci contiennent également différents ions auxiliaires, selon le type de ciment. Les principales espèces ioniques sont des cations Ca^+ , Na^+ et K^+ et des anions OH^- et SO_4^{2-} : Les ions sodium et potassium proviennent des oxydes alcalins Na_2O et K_2O présents dans le ciment, ainsi que les ions sulfate pouvant provenir du gypse ajouté lors de la production de ciment, ou à partir d'agrégats contaminés, ou de l'eau de gâchage [4].

Les ions chlorure pénètrent dans la structure de béton frais via l'adjuvant, l'agrégat contaminé, le sable marin et l'eau de gâchage. Ils peuvent aussi se diffuser dans le béton durci à partir de sources externes, telles que l'eau salée, l'eau de mer ou le sel de dégivrage [5] et dans ce cas les ions Cl^- pénètrent dans le béton par absorption capillaire et diffusion [6-8]. Il est clair que l'origine de la présence des ions chlorure dans le béton, dans les deux cas, est différente. La concentration en ions chlorure pour initier la corrosion reste un sujet de discussion. Les auteurs dans leurs travaux expérimentaux donnent différentes valeurs de C critique ($C_{\text{crit.}}$) qui pourraient initier la corrosion sans préciser l'origine du chlorure ou l'état de surface de l'acier lorsque le processus de corrosion commence tel qu'indiqué par [9-12].

Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié (i) l'effet de la concentration des ions Chlorure sur le comportement à la corrosion de l'acier de renforcement avant et après passivation. (ii) Nous avons comparé les valeurs des paramètres de corrosion des deux cas, simulant, l'addition de chlorures à un béton frais pendant la fabrication et la diffusion de chlorure dans un béton durcis. Les paramètres électrochimiques des armatures, avec et sans passivation avant et après intrusion des chlorures, sont déterminés.

II.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les expériences menées ont été réalisées au niveau du laboratoire de corrosion du département de génie mécanique de l'université de Batna. Le comportement vis-à-vis de la corrosion a été caractérisé par la technique de polarisation électrochimique. Les

méthodes utilisées sont celles du potentiel libre OCP (Open circuit potentiel), et la polarisation potentiodynamique.

II.2.1 Matériau

L'acier utilisé est le rond à béton BE 500S de 12mm de diamètre (figure II.1), sa composition chimique est donnée dans le Tableau II.1:

Elément	Carbone C	Soufre S	Phosphore P	Nickel N	Balance
%	0.24	0.055	0.055	0.013	0.52

Tableau II.1 Composition chimique de l'acier BE 500S

II.2.2 Préparation des échantillons

II.2.2.1 Réalisation des éprouvettes

Une barre de rond à béton a été découpée en éprouvettes cylindriques de 20 mm de longueur.

II.2.2.2 Préparation de la surface des échantillons

Les éprouvettes ont été polies mécaniquement sous jet d'eau sur une polisseuse rotative du type MECAPOL P 251. Le polissage est effectué avec du papier abrasif de différentes granulométries 80, 180, 320, 600, 800, 1000, 1200 et 2400 respectivement. Les échantillons destinés aux tests d'immersion ont été usinés sur les faces latérales afin d'éliminer la couche de calamine jusqu'à l'obtention d'une surface lisse, figure II.2.

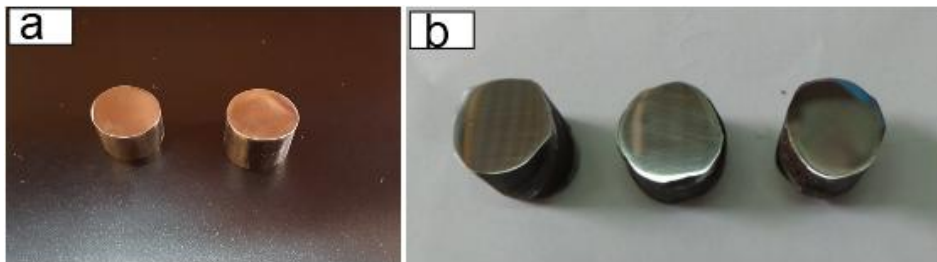


Figure II.1 Echantillons : a) pour tests d'immersion, b) pour tests de polarisation

II.2.3 Tests de corrosion

II.2.3.1 Préparation des solutions

Les solutions utilisées sont :

- CPS1 (CPS Concrete Pore Solution); eau distillée saturée avec du $\text{Ca}(\text{OH})_2$, plus différentes quantités de NaCl: 0,5%, 1%, 2%, 3,5%, 5% et 7%.

Le pH mesuré de la solution est de 12,6.

- CPS2 ; eau distillée saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à laquelle sont ajoutées les espèces : Ca_2^+ , Na^+ , K^+ , OH^- et SO_4^{2-} plus 1%, 3,5% et 5% NaCl.

Le pH mesuré de la solution est de 13,2.

La composition de la solution de test est donnée dans le tableau II.2, [13].

Tableau II.2 Composition chimique de la solution interstitielle des pores du béton

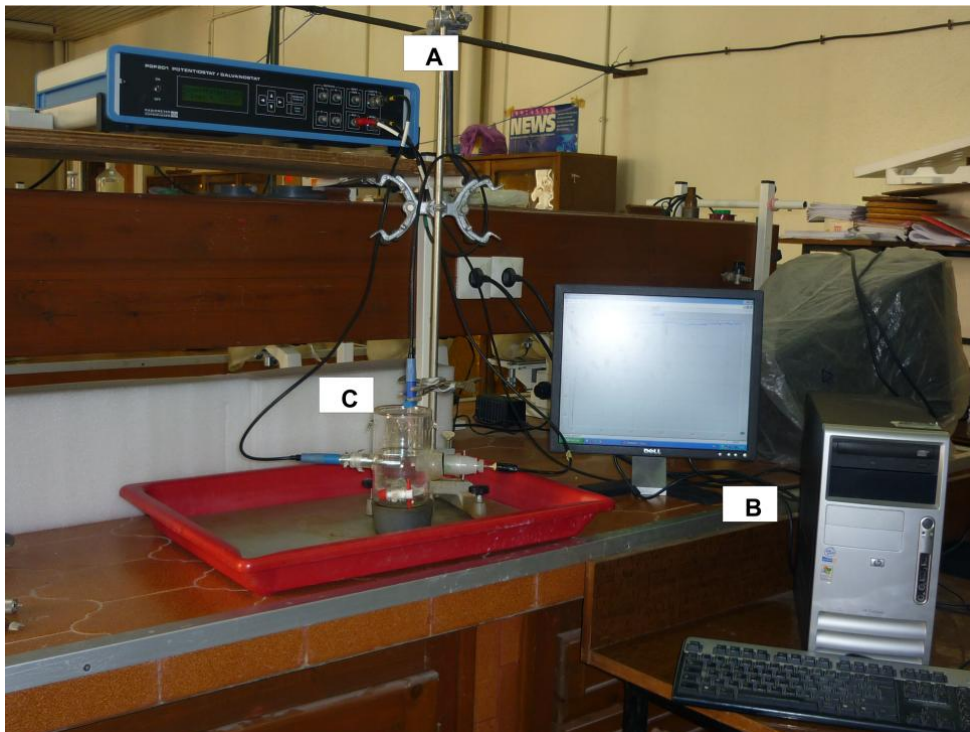
Compositions chimiques (g/l)				Concentrations des ions (M)			
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Na}(\text{OH})$	$\text{K}(\text{OH})$	$\text{Ca}(\text{SO})_4+2\text{H}_2\text{O}$	Ca^{2+}	Na^+	K^+	$(\text{SO}_4)^{2-}$
Sat	8.00	22.44	27.55	0.003	0.177	0.315	0.146

III.2.4. Dispositif expérimental

Les tests entrepris sont des tests de polarisation électrochimique. Le montage expérimental utilisé est constitué d'un potentiostat-galvanostat de type PGP201, piloté par un micro ordinateur doté d'un logiciel spécifique Voltmaster1 (Figure II.5).

La cellule électrochimique à trois électrodes. Une électrode de référence au calomel saturé (ECS), une électrode de travail (la pièce à étudier) et une contre électrode en platine.

Figure II.2 Dispositif expérimental



Note : A) Voltlab PGP201 Potentiostat / Galvanostat, B) Ordinateur avec logiciel Voltmaster1, C) Cellule électrochimique à trois électrodes.

II.2.5 Tests de polarisation

Afin de simuler le comportement de la contamination de l'eau par les chlorures, pendant la fabrication du béton, ceux-ci sont ajoutés directement à la solution. Les différentes concentrations de NaCl choisies, sont ajoutées à 200 ml de la solution de test. La variation du potentiel enregistrée pendant 18 heures est suivie d'une polarisation potentiodynamique. Le balayage du potentiel se fait de -1000 mV/SCE à +1000 mV/SCE, à une vitesse de balayage de 15 mV/min.

Pour la deuxième série de tests et dans le but de simuler le cas de l'intrusion des chlorures dans un béton sain, après la formation de la couche passive, des tests OCP ont été conduits pendant 36 heures, suivis d'une polarisation potentiodynamique. Les 36 heures d'OCP sont scindées en deux périodes, 18 heures d'immersion sans NaCl suivie par une deuxième période de 18 heures dans laquelle 200 ml de CPS avec différentes concentrations de NaCl sont ajoutées.

II.2.5.1 Paramètres de polarisation

Les paramètres considérés dans les deux séries d'expériences sont donnés dans les tableaux (II.3) et (II.4) respectivement.

Tableau II.3 Paramètres expérimentaux de la première série de tests

	OCP	I = f(E)		
Durée (heure)	18			
Pas d'acquisition (seconde)	30			
intervalle de balayage du potentiel (mV)		-1000	0	+1000
Vitesse de balayage (mV/min)		15		

Tableau II.4 Paramètres expérimentaux de la deuxième série de tests

	OCP	I = f(E)		
Durée (heure)	36			
Pas d'acquisition (seconde)	30			
Gamme de balayage du potentiel (mV)		-1000	0	+1000
Vitesse de balayage (mV/min)		15		

II.2.6 Tests d'immersions destinés aux observations micrographiques

Dans un but d'observer les dépôts formés sur les surfaces du matériau étudié, nous avons procédé à des tests d'immersion. Les échantillons sont immergés dans des béchers contenant 100 ml de solution de test CPS à différentes concentrations de NaCl.

Les échantillons sont fixés à un support à l'aide d'un fil en nylon, figure II.3 Le temps d'immersion a été fixé à 21 jours.



Figure II.3 Dispositif d'immersion.

II.2.7 Observations micrographiques

Les dépôts obtenus après la période d'immersion sont observés au microscope optique Carl Zeiss de type Imager Amm, relié à une camera numérique.

II.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.3.1 Courbes de potentiel libre (OCP)

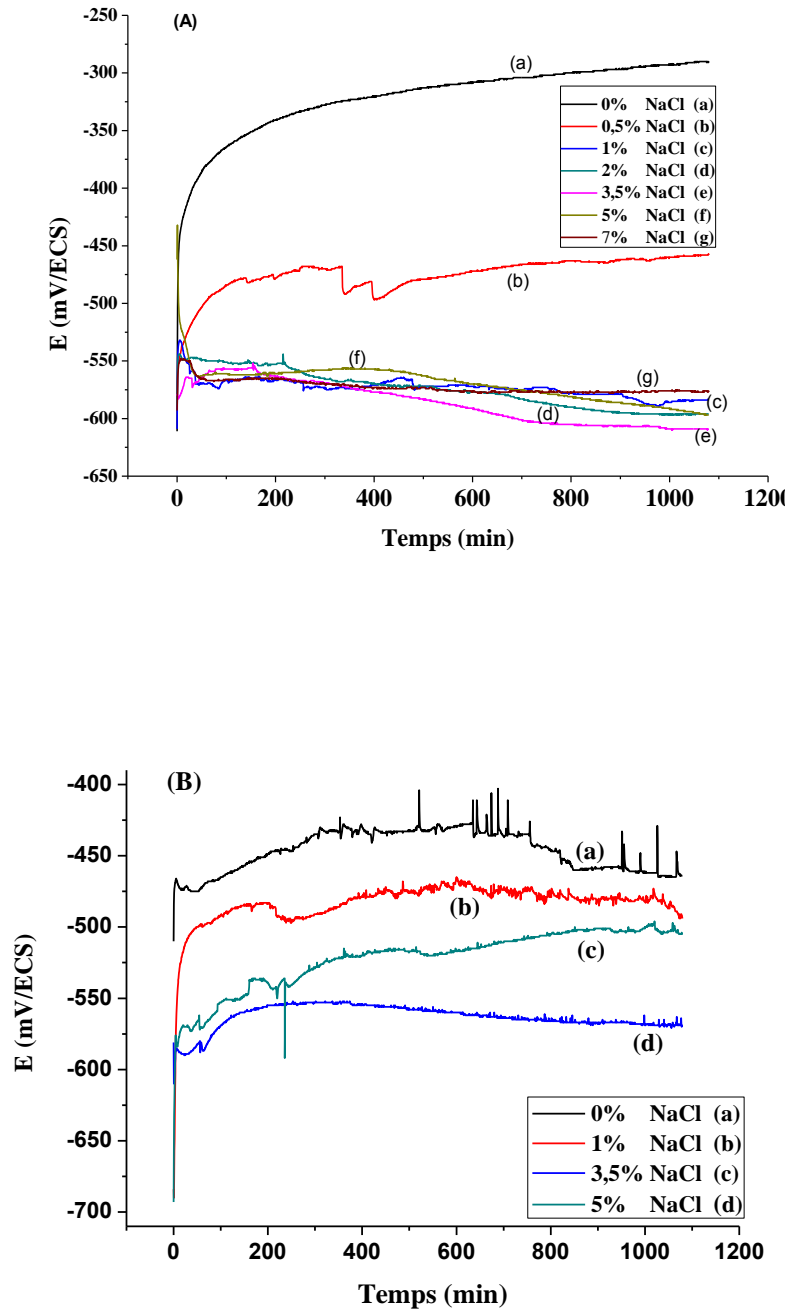


Figure II.4 OCP après (18 heures) d'immersion dans (A) CPS 1 et (B) CPS 2, pour différentes concentrations de chlorure.

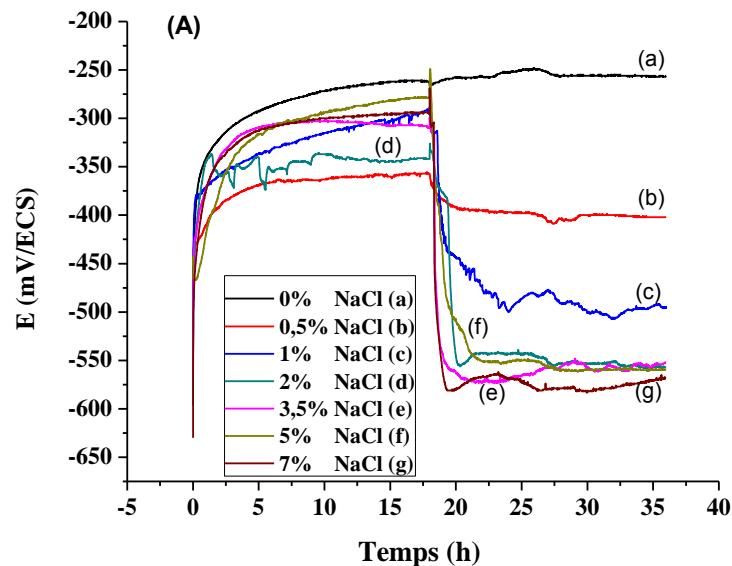
D'après la figure (II.4 A), sans chlorures, la courbe OCP indique que le potentiel de début de test est d'environ -640 mV/ECS, puis augmente de façon exponentielle vers des valeurs plus positives. Cette augmentation est due à la formation d'une couche d'oxyde probablement composée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou de FeOOH [14].

Les fluctuations observées sur les courbes sont dues à des processus transitoires, l'état passif est métastable. Cela s'explique par une concurrence entre l'adsorption des ions OH^- et Cl^- à la surface métallique [15,16]. La formation de l'oxyde protecteur est fortement améliorée par la présence d'une forte concentration d'ions OH^- dans la solution [17].

Au-delà de la concentration de 1%NaCl, le potentiel augmente vers des valeurs anodiques, puis change de direction et diminue vers des valeurs cathodiques et a tendance à se stabiliser. Il n'y a plus de formation de couche passive à la surface, mais plutôt une oxydation du métal. Les ions Chlorures attaquent directement la surface métallique et le potentiel diminue. La concentration en ions chlorure est bien plus supérieure à celle des ions OH^- .

Dans la figure (II.4 B), contrairement à la solution CPS1, l'addition d'ions chlorure ne modifie pas la tendance à la passivation du métal, ceci révèle que la concentration des ions OH^- , à la surface du métal, est plus importante que celle des ions chlorures.

Les valeurs du potentiel enregistrées sont inférieures à celles de la solution CPS 1, malgré la valeur élevée du pH dans la deuxième solution. Des fluctuations importantes sont observées sur toutes les courbes, elles sont probablement dues à la chimie du CPS 2 et à la présence des ions SO_4^{2-} dans la solution 2.



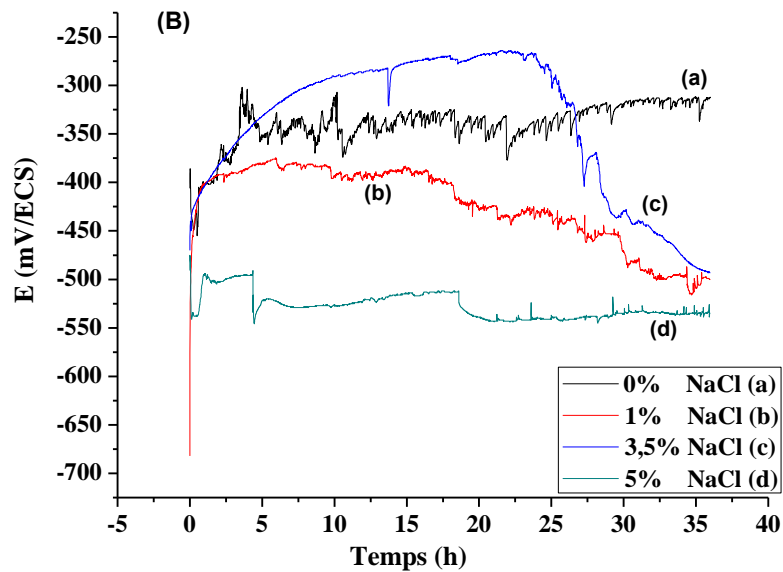


Figure II.5 OCP de l'acier immergé dans: A) CPS 1 et B) CPS 2, pour différentes concentrations de chlorure, après la période passivation.

Les figures II.5 (A et B) montrent que l'acier immergé dans les solutions non contaminées CPS1 et CPS2, pendant les 18 premières heures, a été passivé ceci est dû à la forte alcalinité des solutions (pH de 12,6 et 13,2 respectivement) conduisant à la formation d'une couche protectrice d'oxydes de fer.

Après 18 heures d'immersion, différentes concentrations de NaCl sont rajoutées. L'ajout des ions chlorure fait chuter le potentiel libre des échantillons, ce qui signifie une détérioration de la couche passive, figure (II.5 A). La baisse du potentiel est abrupte, puis les potentiels se stabilisent pour la période restante.

La figure (II.5 B) montre que l'addition de NaCl diminue progressivement les potentiels des courbes comparativement à la solution de référence (0% NaCl) où le potentiel continue d'augmenter. Pour les courbes (b, c et d), la couche passive est endommagée après intrusion des ions chlorure.

D'après Strehblow, le mécanisme de rupture du film suppose que les discontinuités dans le film passif protecteur, telles que les fissures, permettent aux ions chlorure d'accéder directement à la surface métallique [18]. La baisse progressive du potentiel est probablement due à la stabilité et à la qualité de la couche passive formée dans la solution CPS2, comparativement à celle présente dans la solution CPS1. Les courbes présentent des fluctuations importantes comme dans le premier ensemble de tests.

II.3.2 Courbes de polarisation potentiodynamique

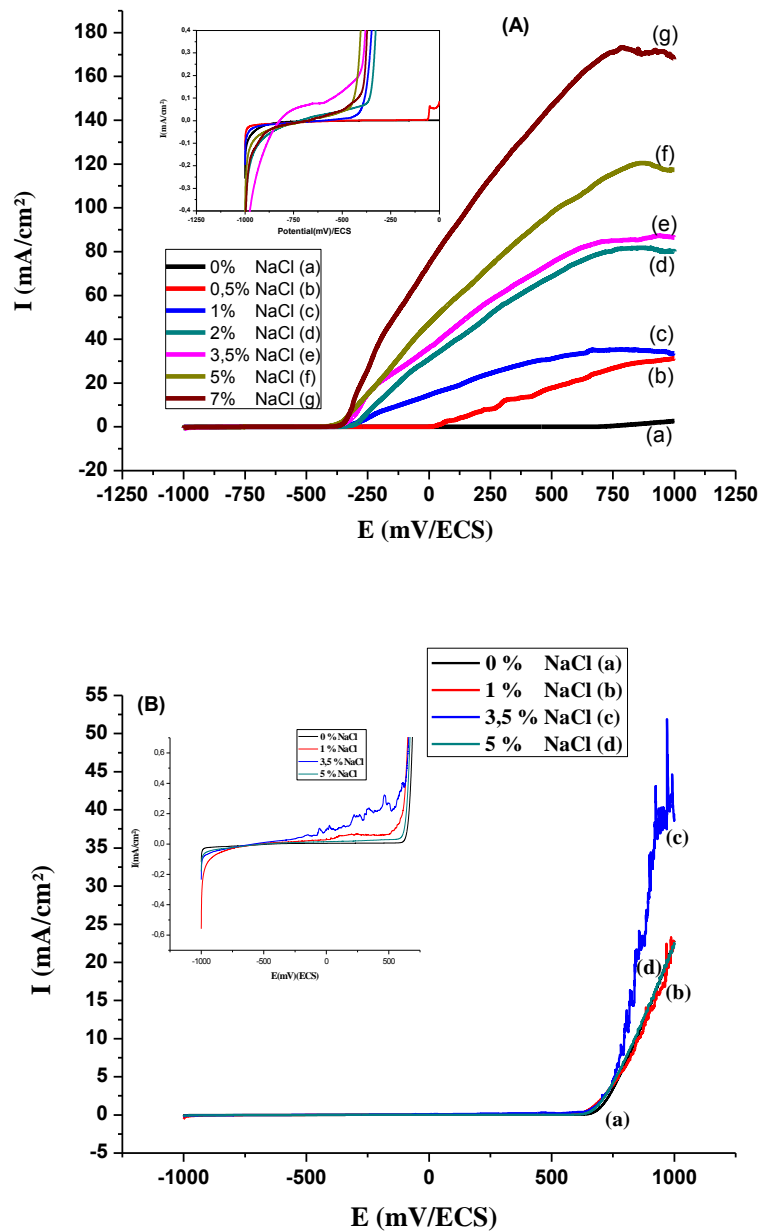


Figure II.6 Courbes de polarisation $I = f(E)$ de l'acier après 18 heures d'immersion dans : A) CPS 1 et B) CPS 2, pour différentes concentrations de chlorure.

Sur la figure (II.6 A), la courbe (a), 0% NaCl montre une légère variation du courant. Pour les courbes (b, c, d, e, f et g), l'augmentation du courant de corrosion est plus importante. Le domaine passif de l'acier, pour la courbe 0% NaCl, s'étend à plus de 750 mV. Le domaine passif pour 0,5% de NaCl est inférieur. Pour les autres concentrations, la zone passive n'existe pas, les courbes se déplacent de la zone cathodique vers la zone anodique.

La figure (II.6 B) indique une similarité dans l'allure des courbes, à l'exception de la courbe avec une concentration de 3,5% NaCl, qui présente une augmentation significative de la densité de courant significative. Toutes les courbes présentent des zones passives, sauf pour le cas de la concentration 3,5% NaCl où la courbe passe directement de la branche cathodique à la branche anodique avec une augmentation graduelle de la densité de courant.

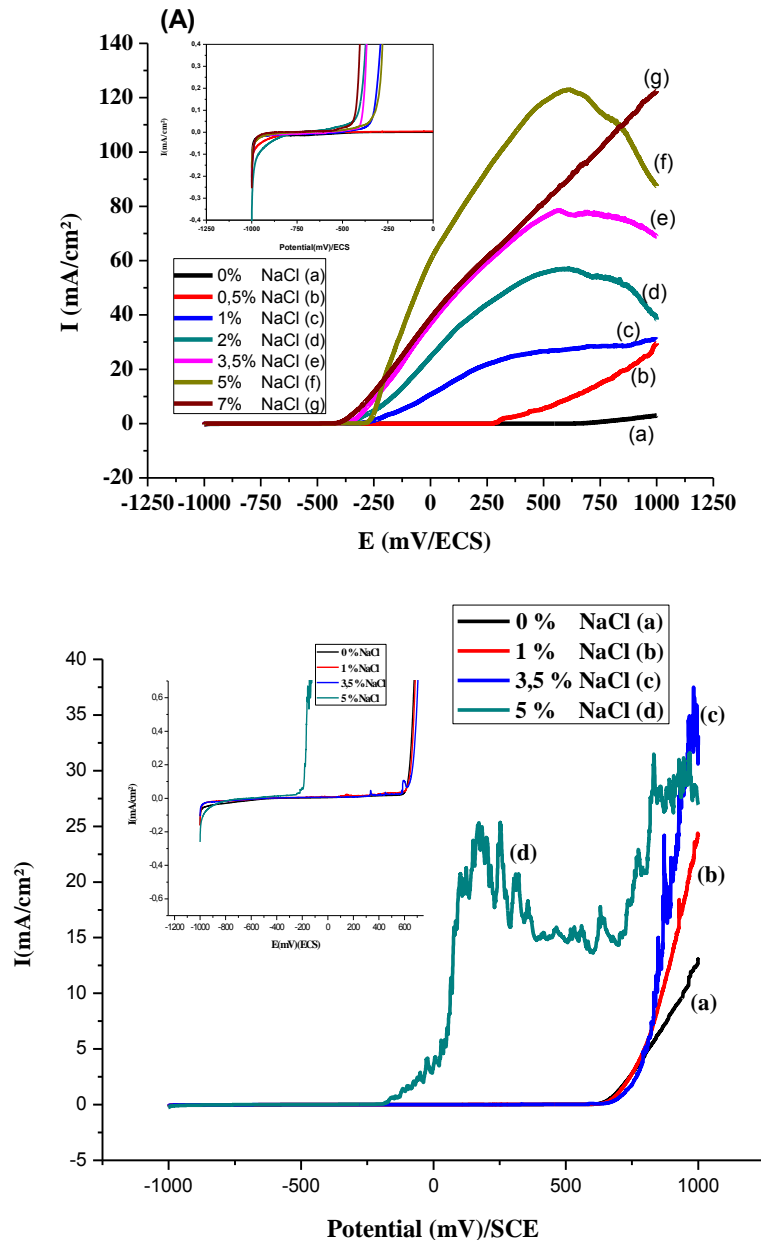


Figure II.7 Courbes de polarisation $I = f(E)$ de l'acier au carbone immergé dans : A) CPS 1 et B) CPS 2 après une période de passivation pour différentes concentrations de chlorure.

Les courbes de la figure (II.7 A) montrent une forte augmentation des densités de courant anodiques pour les différentes concentrations de NaCl considérées, signifiant une dépassivation de la surface du métal. En absence de chlorures, la variation de courant montre une petite amplitude (2.55 mA/cm^2) avec une grande zone passive. Contrairement à la première série de tests, figure (II.6 A), toutes les courbes possèdent une zone passive quelque soit la concentration de NaCl. Cela s'explique par le fait que pendant la période d'immersion, en absence de chlorures, une couche d'oxyde protectrice s'est formée sur la surface de l'acier.

Les courbes de la figure (II.7 B) indiquent, suite à l'addition de NaCl, un courant de corrosion important, comparativement à la référence. Après ajout de chlorures, les courbes anodiques présentent des fluctuations importantes spécialement pour la courbe 5%NaCl. Les domaines passifs, pour les concentrations de 0, 1 et 3,5% NaCl, sont plus ou moins identiques, alors que pour celle de 5% NaCl, la longueur de la zone passive est plus courte.

II.3.3 Courbes de Tafel

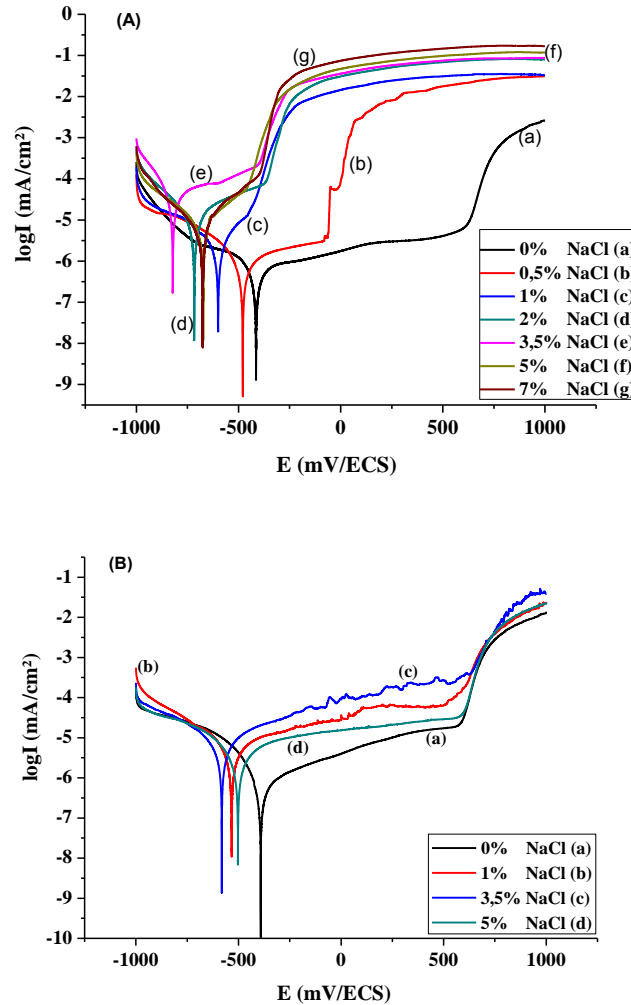


Figure II.8 Courbes de polarisation de l'acier au carbone immergé 18 heures dans; A) CPS 1 et B) CPS 2, pour différentes concentrations de chlorure.

Les paramètres électrochimiques à savoir, le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (I_{corr}) et la vitesse de corrosion sont déterminés à partir des droites de Tafel présentées dans les tableaux II.5 et II.6.

D'après les figures (II.8 A et B), l'augmentation de la concentration des ions Cl^- déplacent les potentiels de corrosion vers des valeurs plus négatives, avec une augmentation significative des densités de courant de corrosion. Ceci montre que la stabilité du film passif de l'acier est réduite et que sa résistance à la corrosion diminue avec l'augmentation de la teneur en Cl^- . Dans la figure (II.8 A), pour les concentrations de 0 et 0,5% NaCl, les densités de courant mesurées sont respectivement 0,18 et 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Selon RILEM, le niveau de corrosion pour ces cas est de faible à modéré.

L'addition progressive de la concentration de NaCl, de 1 à 7%, augmente la densité de courant de 1,9 à 27,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, par conséquent le niveau de corrosion est très élevé [19].

La courbe de référence (0% NaCl), figure (II.8 B), est plus stable que les autres, avec une densité de courant égale à 0,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, la corrosion est donc modérée.

La présence des anions SO_4^{2-} dans la deuxième solution CPS2, augmente le taux de corrosion de la courbe de référence par rapport à celui de la courbe (a), figure (II.8 A)

Pour la concentration de 1% NaCl, $I_{corr} > 3\mu\text{A}/\text{cm}^2$, la corrosion est donc très élevée. Le potentiel de piqûres (E_p) a presque la même valeur pour toutes les courbes.

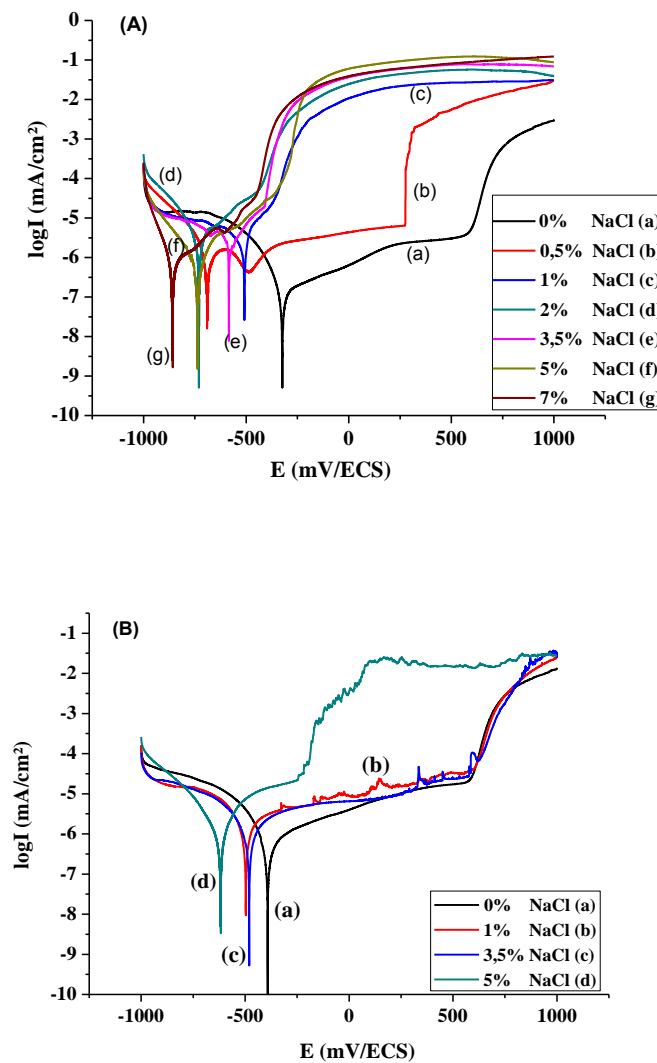


Figure II.9 Courbes de polarisation de l'acier immergé dans : A) CPS 1 et B) CPS 2, pour différentes concentrations de Chlorure, après une période de passivation.

L'ajout d'ions chlorure dans les deux solutions déplace le potentiel de corrosion de l'acier vers des valeurs plus cathodiques, accompagné d'une augmentation significative des courants de corrosion.

La figure (II.9 A) montre que sans la présence d'ions chlorure, la densité du courant de corrosion est d'environ $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Jusqu'à une concentration de 1% NaCl, la vitesse de corrosion reste modérée ($0,66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), à 2% NaCl, la vitesse de corrosion devient très élevée, $I_{\text{corr}} > 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Les potentiels de piqûres diminuent avec l'augmentation des concentrations de NaCl.

D'après la figure (II.9 B), le potentiel de piqûration est presque identique pour les trois concentrations de NaCl (0, 1 et 3,5%). Pour 5% NaCl, l'amorçage des piqûres se fait à un potentiel plus faible.

La vitesse de corrosion reste faible jusqu'à la concentration de 3,5% de NaCl, I_{corr} devient élevée supérieure à $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tableau II.5 Paramètres de corrosion, obtenus, avant et après la période de passivation dans la solution CPS1.

NaCl %	Avant passivation (18 h immersion)			Après passivation (36 h immersion)		
	E_{corr} [mV]	I_{corr} [mA/cm ²]	Taux de corrosion [mm/an]	E_{corr} [mV]	I_{corr} [mA/cm ²]	Taux de corrosion [mm/an]
0	-356.6	0.00018	0.002	-324.6	0.00012	0.001
0.5	-479.5	0.00051	0.006	-415.2	0.00024	0.003
1	-599.9	0.0019	0.023	-689.1	0.00067	0.008
2	-716.7	0.0067	0.078	-730	0.0032	0.037
3.5	-822	0.0276	0.323	-585.1	0.0016	0.019
5	-673.3	0.0083	0.097	-773.4	0.0005	0.006
7	-676.6	0.0066	0.071	-860.3	0.0008	0.009

Tableau II.6 Paramètres de corrosion, obtenus, avant et après la période de passivation dans la solution CPS2.

NaCl %	Avant passivation (18 h immersion)			Après passivation (36 h immersion)		
	E_{corr} [mV]	I_{corr} [mA/cm ²]	Taux de corrosion [mm/an]	E_{corr} [mV]	I_{corr} [mA/cm ²]	Taux de corrosion [mm/an]
0	-438.6	0.00073	0.008	-392.2	0.0003	0.004
1	-534.4	0.003	0.035	-429.8	0.0004	0.005
3.5	-582.4	0.0037	0.044	-539.0	0.0013	0.015
5	-502.9	0.0016	0.019	-618.7	0.0007	0.008

II.3.4 Analyse comparative des paramètres électrochimiques avec et sans passivation.

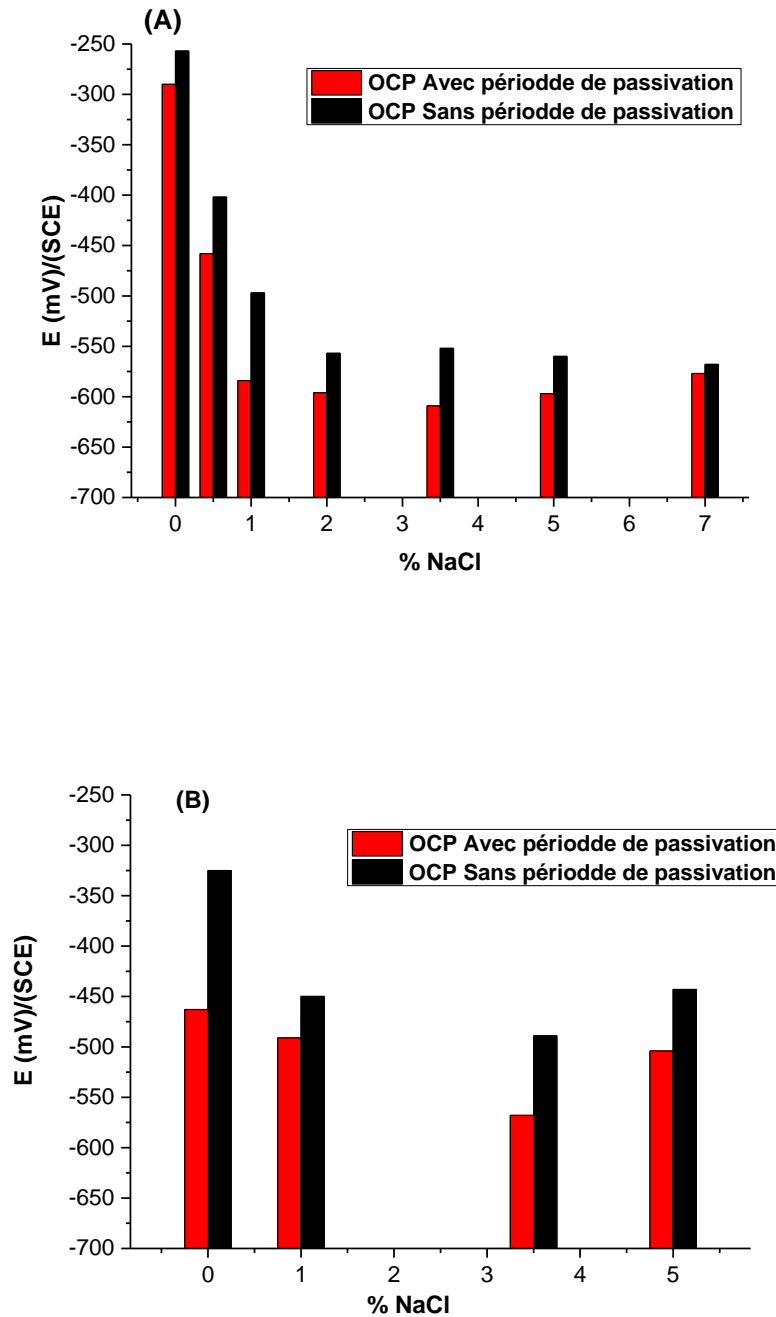


Figure II.10 Variation du potentiel libre en fonction de la concentration de NaCl des échantillons immergés dans: A) CPS 1 et B) CPS 2, avec et sans période de passivation.

La figure II.10 présente une comparaison entre les valeurs de potentiel libre mesurées à la fin des tests pour différents temps d'immersion, avant et après passivation dans les deux solutions considérées.

L'addition de chlorures diminue significativement le potentiel libre. D'après l'histogramme (II.10 A), il existe une différence notable entre les valeurs des potentiels des deux séries de tests. Cette différence est principalement due au phénomène de passivation.

La solution interstitielle des pores du béton avec une forte alcalinité fournit une protection chimique à la surface de l'armature suite à la formation d'une couche passive.

Cette protection atténue l'attaque des ions Cl^- , ce qui mène à des valeurs du potentiel libre plus anodiques.

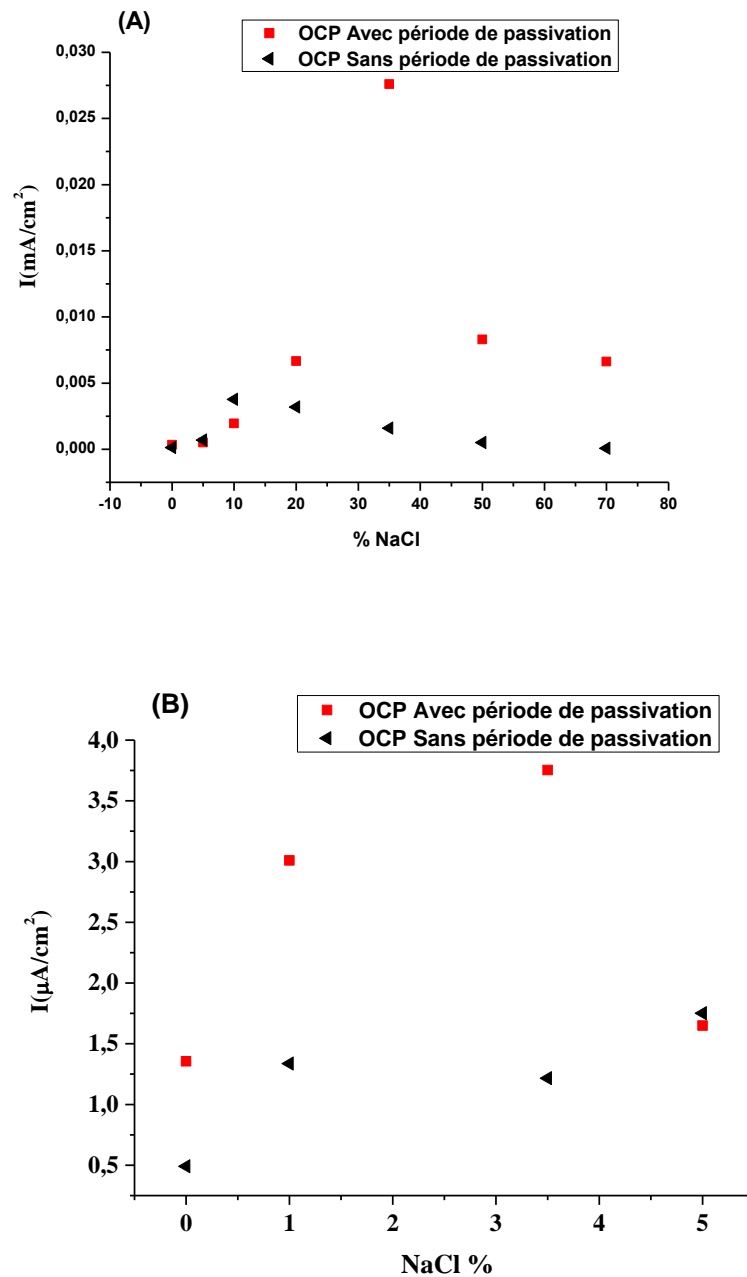


Figure II.11 Variation de la densité de courant de corrosion en fonction des échantillons immergés dans: A) CPS 1 et B) CPS 2, avec et sans période de passivation.

Dans les figures (II.11 A et B), pour les échantillons immergés pendant 18 heures, la vitesse de corrosion de l'acier est proportionnelle à la salinité atteignant une valeur maximale pour 3,5% NaCl, puis diminue comme mentionné dans [20].

Pour les échantillons immergés avec une période de passivation dans les solutions :

- CPS 1: les valeurs de densité de courant diminuent au-delà de la concentration de 2% NaCl, figure (II.11 A),
- CPS 2: il y a une augmentation graduelle du courant de corrosion en fonction de la concentration de NaCl, atteignant une valeur maximale correspondant à 3,5% NaCl, on remarque une petite diminution à une concentration de 5% NaCl.

II.3.5 Résultats micrographiques

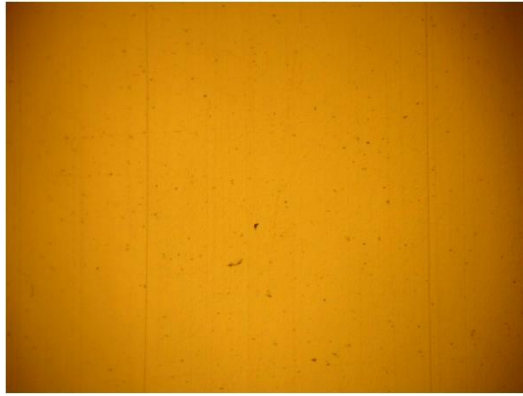
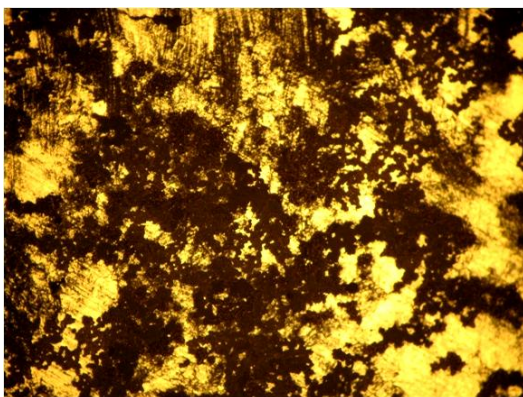


Figure II.12 Micrographie optique de la surface d'un échantillon après polissage.

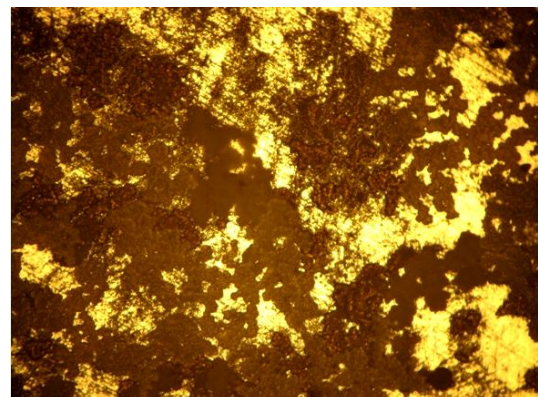


Figure II.13 Echantillon en acier doux après 21 jours d'immersion dans la solution CPS2.

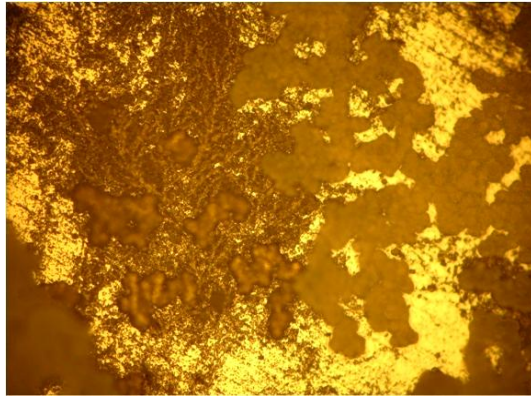
La figure II.12 représente l'état de surface de l'acier après polissage final au papier abrasif 4000. Sur la figure II.13 une couche blanche s'est déposée sur la surface de l'échantillon suite à 21 jours d'immersion, cette couche est visiblement riche en éléments constituant la solution de test.



(a) x 50



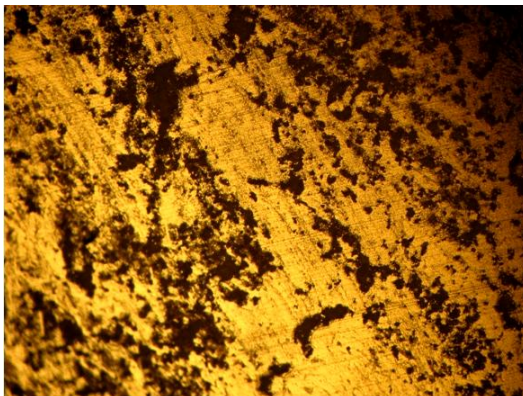
(b) x 100



(c) x 200

Figure II.14 Micrographies d'un échantillon immergé dans la solution CPS2 sans NaCl.

Sur la figure II.14 nous constatons un dépôt sur la surface de l'acier qui fait probablement partie de la couche passive de l'acier immergé dans la solution interstitielle des pores du béton. Le dépôt n'est pas homogène, certaines parties de la surface de l'acier ne sont pas recouvertes.



(a) x 50



(b) x 100



(c) x 200

Figure II.15 Micrographie d'un échantillon immergé 21 jours dans la solution CPS2 avec 3.5% NaCl (sans période de passivation), (face 1).

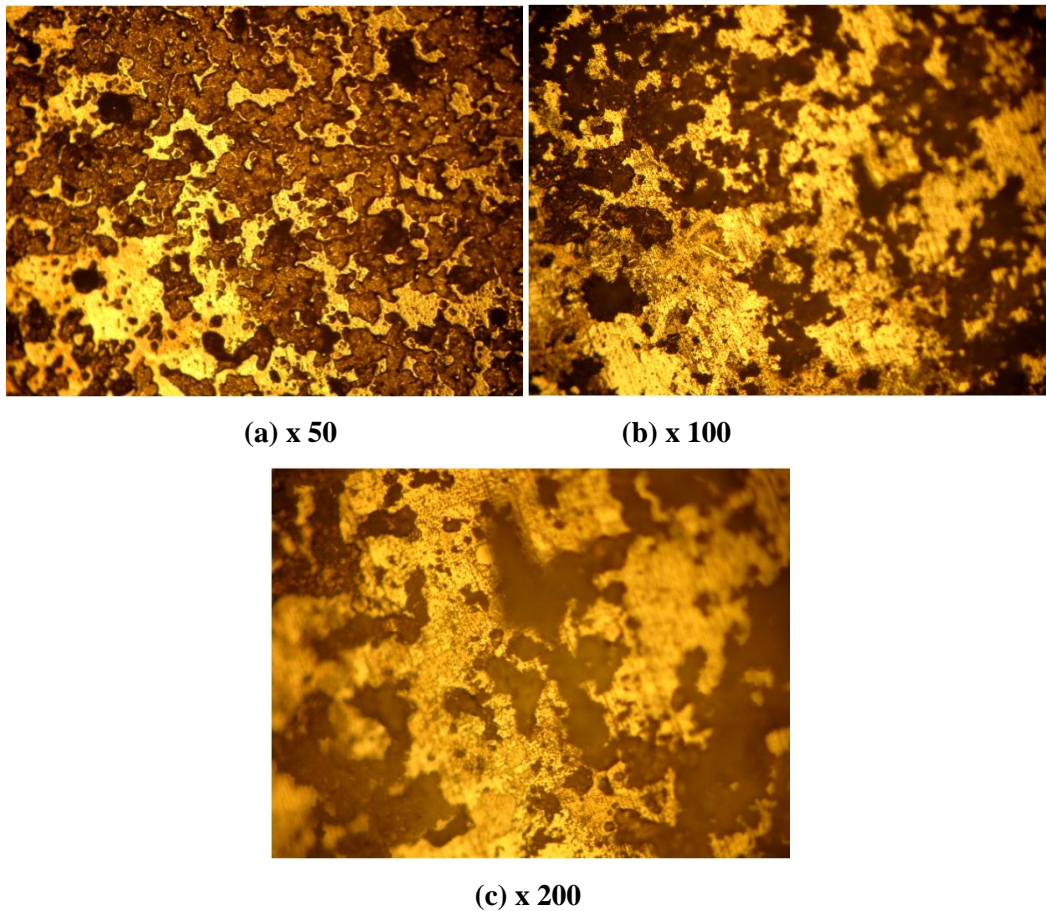


Figure II.16 Micrographie d'un échantillon immergé 21 jours dans la solution CPS avec 3.5 % NaCl (sans période de passivation), (face 2).

Les figures II.15 et II.16 représentent respectivement les faces (1) et (2) d'un échantillon immergé dans une solution CPS en présence de 3.5% NaCl (sans passivation). Les deux faces de l'acier ne présentent pas de couches semblables à celles présentes dans la figure II.14 (sans NaCl), la surface de l'acier est plus visible. Nous remarquons aussi des zones sombres sur la surface de l'acier qui sont probablement des piqûres.

Les points foncés, sur la deuxième face, représentent des piqûres plus profondes, les points plus clairs semblent être des dépôts à la surface.

Sur la figure II.16 les zones corrodées sont de couleur noire, la corrosion est ponctuelle, c'est une corrosion par piqûres.

II.4 CONCLUSION

D'après les résultats obtenues nous pouvons conclure que:

- L'effet de passivation de la solution de test est visible dès les premiers instants qui suivent l'immersion des échantillons dans les deux solutions de test CPS1 et CPS2.

- Les origines des ions chlorure dans le béton armé donnent différentes valeurs du seuil de corrosion.

➤ Sans le temps de passivation;

- dans la solution CPS1, la corrosion est initiée par des concentrations en ions chlorure de] 0,5%, 1%], dans ce cas, la contamination par des chlorures inférieurs à 0,5% de NaCl conduit à une corrosion modérée de l'armature d'acier dans le béton frais.
- Dans CPS2, la valeur des ions chlorure est comprise entre] 0%, 1%] NaCl.

➤ Après un temps de passivation;

- Un film s'est formé à la surface de l'acier et se comporte comme une barrière chimique et la corrosion à lieu à des seuils de concentration de NaCl plus élevés;
- Dans la solution CPS1, la corrosion de l'acier débute à des valeurs de concentration en NaCl comprises dans l'intervalle [1%, 2%], la corrosion maximale correspond à 2% NaCl.
- Dans la solution CPS2, la corrosion varie de modérée à élevée, selon RILEM [19], pour des valeurs d'ions chlorure dans la gamme [1%, 3,5%] NaCl et la vitesse de corrosion maximale est à 3,5% NaCl.

- Les images micrographiques ont révélé la présence d'un dépôt à la surface des aciers d'armatures en absence de NaCl. Ce dépôt contribue probablement à la protection de la surface des armatures. Les chlorures présents dans la solution initient la corrosion par piqûres des aciers. La présence de NaCl au début des tests (sans période de passivation) empêche la formation de la couche protectrice et favorise la corrosion des armatures.

II.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Blanco, G., Bautista, A., & Takenouti, H. (2006). EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steel reinforcements in simulated pore solutions. *Cement and Concrete Composites*, 28(3), p. 212.
- [2] Saremi, M., & Mahallati, E. (2002). A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution. *Cement and Concrete Research*, 32(12), p.1921.
- [3] Monticelli, C, Frignani, A., & Trabanelli, G. (2000). A study on corrosion inhibitors for concrete application. *Cement and Concrete Research*, 30(4), p. 635.
- [4] Neville, A. M. (1996). Properties of concrete (4th ed.), John Wiley & Sons Inc.
- [5] Moreno M, Morris W, Alvarez MG, Duffo GS (2004) Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solution - Effect of carbonation and chloride content. *Corrosion Science* 46: 2681-2699.
- [6] Kropp J, Hilsdorf H, Grube H, Andrade C, Nilsson L (1995) Transport mechanisms and definitions. In: Kropp J, Hilsdorf HK, (Eds.). Performance criteria for concrete durability (report 12 – RILEM). London: E&FN Spon 4-14.
- [7] Nilsson L, Tang L (1996) Transport mechanisms in porous materials – an introduction to their basic laws and correlations. In: Jennings, Kropp J, Scrivener K, (Eds.). Proceedings of the international congress on modeling of microstructure and its potential for studying transport properties and durability. Saint-Remy-les-Chevreuses pp 289-311.
- [8] Amiri O, Ait-Mokhtar A, Seigneurin A (1997) A complement to the discussion of A. Xuand S. Chandra about the paper “calculation of chloride diffusion coefficient in concrete from ionic migration measurements” by C. Andrade, *Cement and Concrete Research* 27: 951-957.
- [9] Glass, G. K, Buenfeld, N. R (1997) Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science* 39: 1001–1013.
- [10] Melchers, R.E & Li, C.Q (2009) Reinforcement corrosion initiation and activation times in concrete structures exposed to severe marine environments. *Cement and Concrete Research* 39(11): pp.1068–1076.
- [11] Angst, U.M et al., (2011) Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values. *Corrosion Science* 53(4):pp.1451–1464.
- [12] Silva, N (2013) Chloride Induced Corrosion of Reinforcement Steel in Concrete Threshold Values and Ion Distributions at the Concrete-Steel Interface Department of Civil and Environmental Engineering Chloride Induced Corrosion of Reinforcement Steel in Concrete, Phd thesis, Chalmers University

- [13] Ghods P, Isgor O. B, McRae G & Miller T (2009) The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. *Cement and Concrete Composites* 31(1): p. 2.
- [14] Oranowska H, Szklarska-Smialowska Z (1981) An electrochemical and ellipsometric investigation of surface films grown on iron in saturated calcium hydroxide solutions with or without chloride ion. *Corrosion Science* 21: 735-747.
- [15] Poupard O, Ait-Mokhtar A, Dumargue P (2003) Impedance spectroscopy in reinforced concrete: procedure for monitoring steel corrosion – Part II: Polarization effect, *Journal of Materials Science* 38: 3521-3526.
- [16] Amiri O, Ait-Mokhtar A, Dumargue P, Touchard G (2001) Electrochemical modeling of chlorides migration in cement-based materials, Part 2. Experimental study – Calculation of chlorides flux, *Electrochimica Acta* 46: 3589-3597.
- [17] Nobel-Pujol V (2004) Etude du mécanisme d'action du monofluoro-phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton, These de doctorat, Université Paris 6.
- [18] Strehblow H 2002 Mechanisms of pitting corrosion, corrosion mechanisms in theory and practice, 2nd edition (P. Marcus), Marcel Dekker Inc., New York, USA.
- [19] RILEM TC 154-EMC: 'Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion' Recommendations Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method (2000), Andrade C, Alonso C. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, Vol. 33, pp 603-611.
- [20] Revie RW, Uhlig HH (2008) Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion and engineering. Fourth ed., John Wiley & Sons Inc: Canada.

Chapitre III

Caractérisation expérimentale des surfaces d'armature et des produits de corrosion

III.1 INTRODUCTION

La corrosion de l'acier dans le béton est le résultat d'une réaction électrochimique complexe entre l'acier et le béton [1]. Lorsque l'ensemble (béton /acier) est exposé à des conditions environnementales impliquant des interactions avec d'autres agents corrosifs, le processus est encore plus compliqué et difficile à caractériser. Dans le béton, l'acier est protégé contre la corrosion par la solution, hautement alcaline, des pores du béton résultant des réactions d'hydratation du ciment. Dans de telles conditions, et sans pénétration d'espèces corrosives, l'acier de renfort tend à afficher un comportement passif dû à la formation d'un film mince protecteur [2].

La croissance et la détérioration du film passif sont régies par la composition chimique et la microstructure de l'acier ainsi que par la solution de pores du béton. Peu d'informations sont disponibles sur le film passif développé sur les barres en acier d'armature et son mécanisme de détérioration.

Le film passif formé sur les barres d'acier présente une épaisseur de quelques nanomètres (2 à 20 nm) [3] et est principalement constitué d'oxydes de fer et d'hydroxydes. L'exactitude de la composition chimique et de la structure du film passif sont peu connues.

De manière simplifiée, la corrosion de l'acier dans le béton armé peut être représentée par deux réactions électrochimiques ; la dissolution du fer au niveau des sites anodiques et la réduction correspondante de l'oxygène aux cathodes, par les électrons générés par la dissolution du métal. La dissolution du fer peut continuer de développer un film d'oxyde.

Lorsque des chlorures sont présents dans les couches de ciment, adjacentes à la surface de l'acier ou en cas de carbonatation, des complexes solubles sont formés à partir d'oxydes ferreux, qui pourraient en outre se dissoudre dans l'environnement, c'est-à-dire que des composés intermédiaires sont formés, ils ne sont pas protecteurs et n'adhèrent pas à la surface du métal.

Les différentes études sur l'identification des produits de corrosion montrent que les principaux produits de corrosion retrouvés dans le béton armé sont la goethite (α -FeOOH), la lepidocrocite γ -FeOOH, la magnetite Fe₃O₄ et la maghémite γ -Fe₂O₃ akaganéite (β -FeOOH) et hématite (α -Fe₂O₃) [4-7].

Les produits de corrosion sont le résultat d'une corrosion régie par les conditions avoisinantes. Le but de cette partie est d'étudier et d'analyser le mécanisme de la

formation des produits de corrosion à la surface du métal de renfort, donc de mieux comprendre et d'analyser le processus de corrosion dans ces mêmes conditions.

III.2 PARTIE EXPERIMENTALE

Cette partie de l'étude a été réalisée au niveau du laboratoire des sciences de l'ingénieur pour l'environnement, à l'université de La Rochelle en France (LaSIE). Les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les produits de corrosion formés à la surface de l'acier des armatures sont listées ci dessous:

- La microscopie optique pour observer la morphologie des surfaces.
- La microscopie électronique à balayage permet une description plus approfondie de la morphologie des surfaces. Les différences de compositions chimiques sont données par les micrographies électroniques rétrodiffusées. Cette technique couplée à la spectroscopie dispersive à énergie (EDS) permet de définir une composition chimique élémentaire des espèces présentes sur la surface à analyser.
- La spectroscopie Raman pour déterminer les différents composés chimiques résultants de l'interaction métal/solution.
- La spectroscopie Mössbauer afin d'identifier les phases d'oxyde de fer résultant de la corrosion de l'acier d'armature.

III.2.1 Préparation des échantillons pour les tests d'immersion

Des barres d'une longueur de 25 cm ont été découpées, cette longueur leur permet d'être maintenues entre les mors des machines outils pour la préparation de la surface.

III.2.1.1 Préparation des surfaces

La préparation de surface consiste à enlever la couche de rouille déposée sur la surface des armatures. Cette couche est constituée de calamine et d'oxydes résultants des réactions avec l'atmosphère durant la période de stockage.

La couche de calamine est une couche d'oxyde de fer d'environ 50 à 75 μm qui adhère à la surface de l'acier. Elle se forme lorsque l'acier subit des traitements thermiques à haute température lors de sa fabrication.

Les analyses effectuées au Raman sur des échantillons de référence (non corrodés) ont confirmé que la couche de calamine est dense et fissurée (Figure III.1) et qu'elle est principalement composée de magnétite [8].

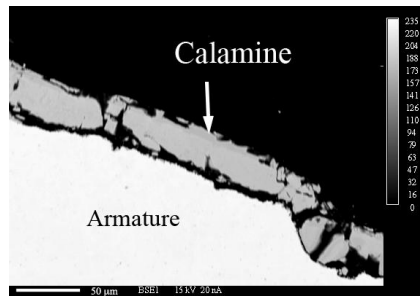


Figure III.1 Couche de calamine formée autour de l'acier.

Les barres d'armatures sont décapées par un jet de sable à haute pression figure III.1.



Figure III.2 Barre d'armature après sablage

Les barres d'armatures sont ensuite brossées manuellement à l'aide d'une brosse métallique rotative, cette étape permet d'obtenir une surface propre et brillante, Figure III.3.



Figure III. 3 Barre d'armature après brossage métallique

III.2.1.2 Découpage des échantillons

Les barres sont découpées à l'aide d'une scie mécanique sous lubrifiant. Des échantillons de 25 mm de longueur sont obtenus, figure III.4.



Figure III. 4 Echantillons après préparation

Afin d'orienter la corrosion sur la surface rugueuse latérale de l'échantillon, ces deux extrémités sont polies mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs, de granulométrie de 180 à 1000.

III.2.2 Tests d'immersion

La solution utilisée est la solution CPS1 (§II.2.3.1). Les échantillons sont divisés en deux groupes; le premier groupe est pris comme référence, les échantillons sont immergés dans 300 ml de solution. Le second groupe comprend des échantillons immergés pendant 15 jours dans 200ml de la solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, afin d'obtenir une couche protectrice sur le substrat. Pour se limiter à l'effet des chlorures et pour éliminer les autres agents agressifs tels que l'oxygène et le CO_2 , la solution est isolée de l'atmosphère par une couche d'huile étalée à la surface.

Après deux semaines d'immersion, 100 ml de solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à une concentration de 3.5% NaCl ont été ajoutés aux solutions du second groupe afin d'obtenir une solution de 300 ml, saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, avec une concentration de 3.5% NaCl. Les échantillons immergés sont retirés à différentes périodes. Ces périodes varient de 88 à 250 jours.



Figure III. 5 Echantillons immergés.

III.2.3 Caractérisation des dépôts de corrosion

III.2.3.1 Préparation des échantillons

Les observations au microscope optique sont effectuées sur les surfaces des échantillons sans aucune préparation. Les échantillons destinés à l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) sont découpés et enrobés dans de la résine pour être adaptés au porte-échantillon de l'instrument. Les échantillons sont nettoyés par ultrasons dans de l'acétone pendant 3 minutes, rincés à l'eau distillée et séchés à l'air chaud.

III.2.3.1 Observations au microscope optique

Les observations des produits de corrosion formés sur les surfaces du métal ont été réalisées à l'aide d'un stéréomicroscope (Leica, M165C). Cette étape est nécessaire pour l'étude de la morphologie de la couche de rouille à l'échelle macroscopique.

III.2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations au MEB ont été réalisées en utilisant un appareil FEI Quanta 200 à effet de champ environnemental, fonctionnant à 20 kV comme voltagra-teur d'accélération et équipé d'EDS-Genesis Spectroscopie dispersive à énergie (EDS).

L'échantillon témoin en vue planaire a été observé en mode vide poussé. Dans ce cas, le détecteur d'électrons secondaires utilisé était un détecteur Everhardt-Thornley (ETD), où le potentiel d'attraction du collecteur variait entre 150 et 300 V.

Les échantillons corrodés étaient observés en mode environnemental sans couverture métallique dans l'eau 0,70 - 0,90 mbar plage de pression de vapeur. Pour les images secondaires (SE) et les images d'électrons rétrodiffusés (ESB) en mode ESEM, des détecteurs à grand champ (LFD) et à semi-conducteurs (SSD) ont été utilisés respectivement. SE fournit des informations sur la topographie de la surface de l'échantillon.

Le contraste dans les images ESB est généré par différentes compositions chimiques locales.

Les régions où le poids atomique est plus élevé apparaissent plus claires et celles constituées par des éléments plus légers apparaissent sombres. Pour ce faire, le MEB est équipé d'un système d'analyse chimique élémentaire par rayonnement X caractéristique (Energy Dispersive Spectroscopy: EDS) de la marque EDAX.

Cette technique est capable de détecter la plupart des éléments chimiques du tableau périodique à l'exception des 5 plus légers (hydrogène, hélium, lithium, béryllium et bore).

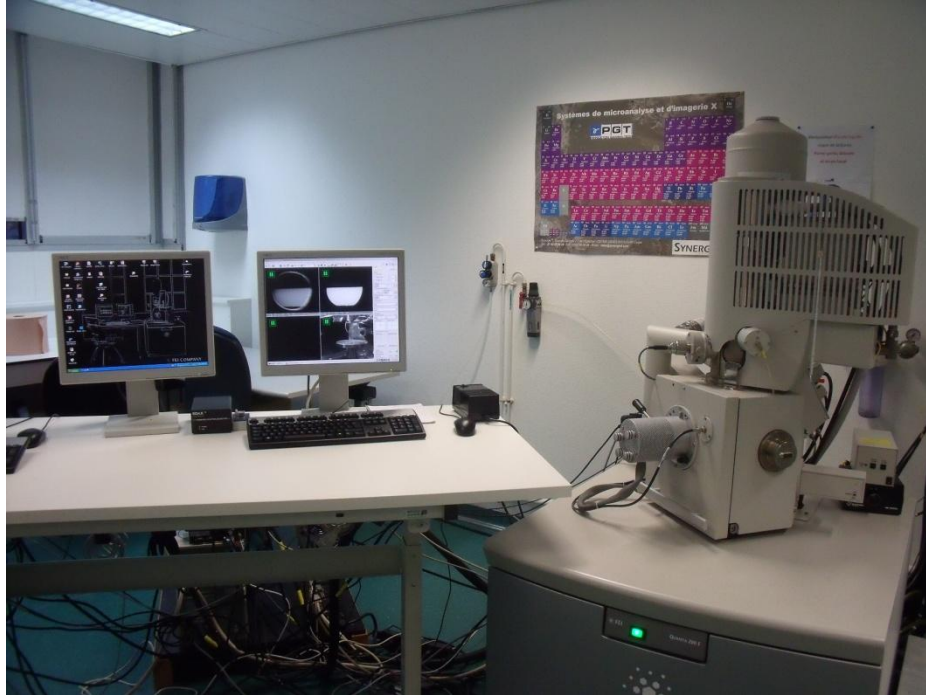


Figure III.6 Microscope électronique à balayage (MEB)

III.2.5. La spectrophotométrie Raman.

L'analyse Raman a été effectuée sur un Jobin Yvon haut Spectromètre Raman Résolution (HR LabRAM) équipée avec un microscope (Olympus BX 41) et sur la base d'une Peltier couplage de charge dispositif (CCD) détecteur refroidi.

Les spectres ont été enregistrés avec le logiciel d'acquisition LabSpec à la température ambiante avec une résolution de $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$.

L'excitation a été fourni par un laser He-Ne (632,8 nm). La puissance était de 0,9 mW (10% du maximum), afin d'éviter un échauffement excessif qui pourrait mener à la transformation de l'échantillon analysé en hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Le temps d'acquisition était variable, en moyenne 1 minute.

III.2.6. La spectrophotométrie Mössbauer

L'analyse Mössbauer a été effectuée sur des produits de corrosion prélevés d'une piqûre. Cette analyse a été réalisée au Laboratório de Materiais Magnéticos e Espectroscopia Mössbauer (LMM). Sao Paolo, Brésil.

III.3 RESULTATS

III.3.2 Surfaces de l'acier brut (avant immersion)

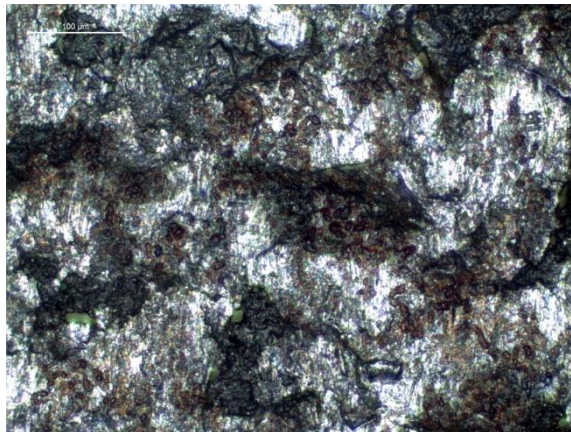


Figure III. 7 Micrographie optique de la surface de l'acier brut

La figure III. 7, montre l'état de surface d'une armature après préparation, nous remarquons que la surface est rugueuse, non uniforme et non homogène. Les zones brillantes sont du métal après polissage, les zones de couleurs marron représentent des oxydes de fer toujours présents malgré la préparation de surface effectuée au début de l'étude.

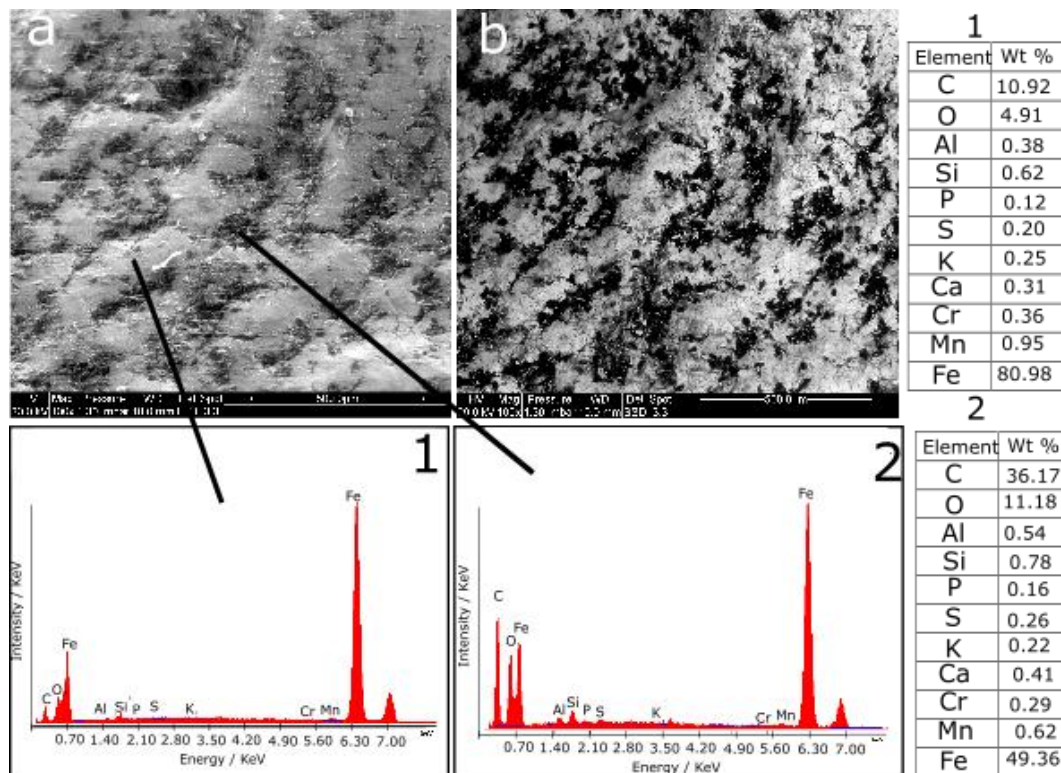


Figure III.8 Morphologies de la surface de l'acier de l'armature avant les tests et spectres associés

La figure III.8 montre l'état microscopique de la surface de l'armature. Sur la figure (III.8, a), nous constatons une morphologie hétérogène de la surface du métal.

Les différences de compositions chimiques sont visibles sur l'image électronique rétrodiffusée de la figure (III.8, b) par des zones claires et sombres.

Les analyses EDS des figures (III.8 1 et 2) indiquent que ces deux zones sont constituées principalement de fer et d'oxygène. Les valeurs du rapport des masses du fer et de l'oxygène (Fe et O), qui sont liés à la composition chimique des phases, sont différentes.

Le taux élevé de carbone est peut être dû à une contamination de la surface du métal par l'huile d'isolation.

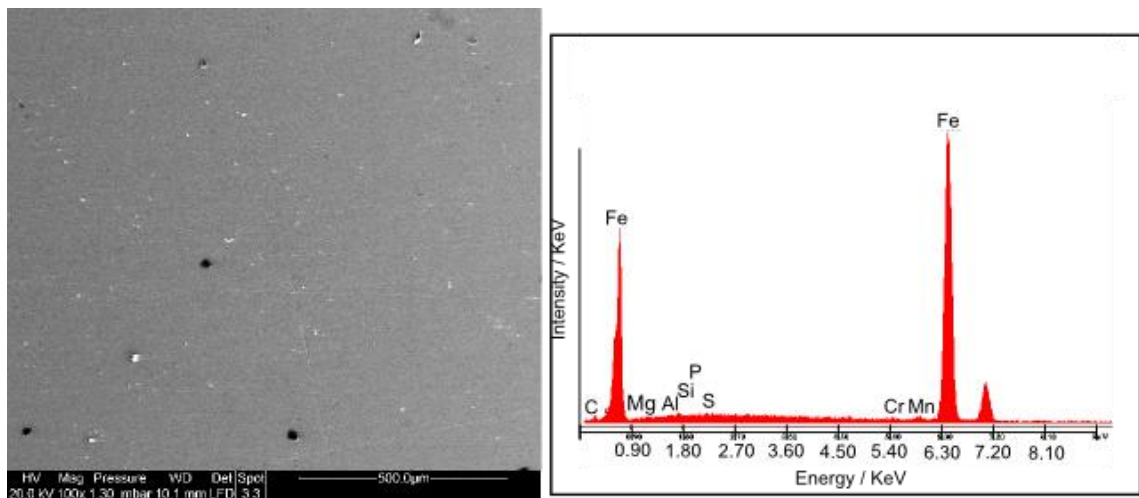


Figure III. 9 Face interne polie (MEB)

L'image électronique rétrodiffusée de la figure III.9, contrairement à la figure précédente, présente une homogénéité de surface et de composition chimique, ceci est confirmé par le spectre EDS.

III.3.1 Mesures du pH

A la fin de chaque période d'immersion, la couche d'huile est éliminée et le pH de la solution est mesuré.

La figure III.10 montre une petite différence entre les valeurs du pH des solutions de référence, en absence de NaCl, et en présence de NaCl.

Dans les deux cas, les solutions restent fortement alcalines après différentes périodes d'immersion. Les valeurs du pH ne sont pas affectées par l'ajout des ions chlorures. Le pH reste constant quelle que soit la concentration en NaCl, contrairement à l'addition de CaCl₂ qui réduit considérablement le pH de la solution [9-12].

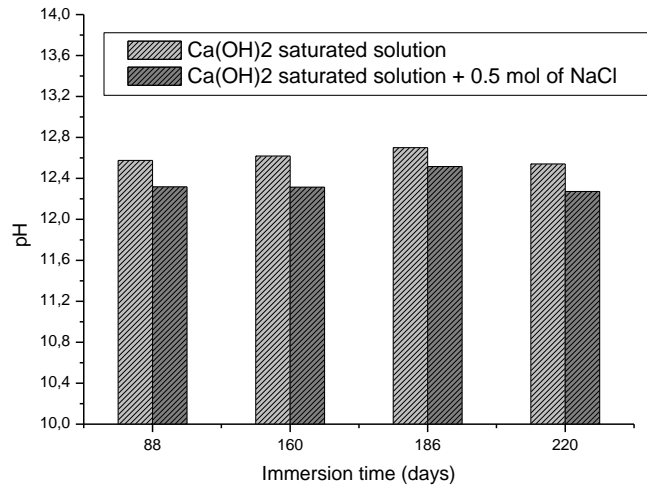


Figure III. 10 Variations du pH de la solution pour différentes périodes d'immersion

III.3.2 Caractérisation visuelle des surfaces

Après avoir retiré les échantillons de référence, 0% NaCl, nous remarquons l'absence d'attaques locales sur la surface de l'échantillon, pour toutes les périodes d'immersion, figure III.11.

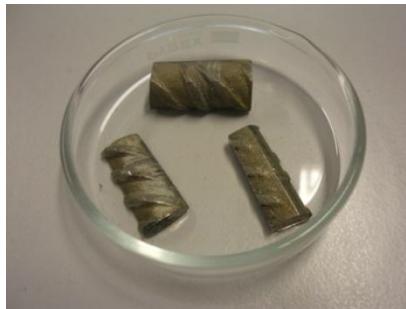


Figure III. 11 Echantillon immergé dans la solution CPS1 en absence de NaCl

Les échantillons, immergés dans la solution CPS1 en présence d'ions chlorure, ont développé des produits de corrosion sur la surface extérieure, figure III.12.

La corrosion observée est du type localisé (par piqûres) avec des oxydes volumineux de couleur foncée déposés sur la surface de la barre, figure III.13.



Figure III. 12 Echantillon immergé dans la solution à 3.5% NaCl, après corrosion

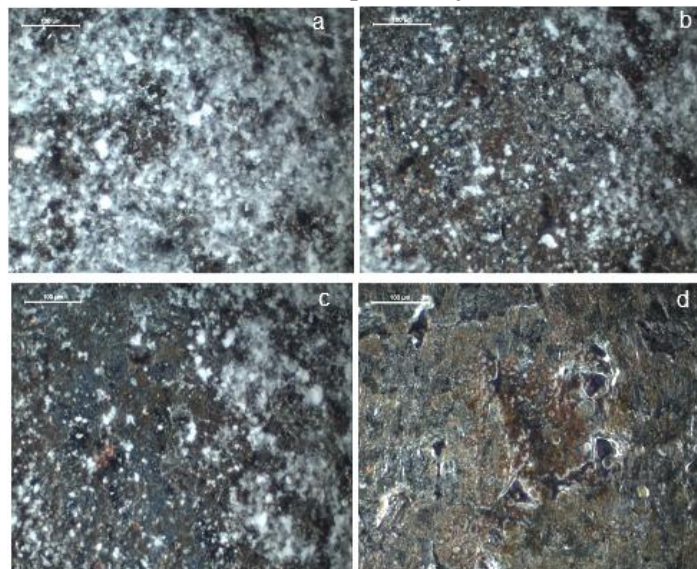


Figure III. 13 Surfaces corrodées des aciers d'armatures

III.3.3 Surfaces des échantillons immergés dans la solution CPS1 sans NaCl

III.3.3.1 Micrographies Optiques

Figure III. 14 Micrographies des surfaces de l'acier immergé dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturée après 186 jours



Note; a), b) et c) Images optiques montrant un dépôt de couche blanche; d) Surface après nettoyage ultrasonique dans de l'acétone (présence d'une couche marron en croissance sous la première couche blanche).

Sur les figures (III.14, a, b et c) nous remarquons que la surface de l'acier est couverte d'un dépôt blanc dû aux particules de calcium de la solution de test. La figure (III.14, d), fait apparaître une couche mince d'oxyde de fer de couleur marron sur la surface de l'acier.

Le calcium, issu du $\text{Ca}(\text{OH})_2$, déposé sur la surface métallique contribue à la protection du renfort contre la corrosion. La présence d'une couche d'hydroxyde de calcium à la surface de l'acier protège contre la corrosion. C'est une barrière physique limitant l'accès de l'oxygène et des ions Cl^- à la surface de l'acier, [13-15].

Sur la figure (III.14, d), la même surface est recouverte d'une couche d'oxydes marron qui croît sous la première couche blanche. Nous notons la présence de discontinuités et d'irrégularités sur la surface de la couche d'oxyde; cela peut accélérer le processus de corrosion en présence d'agents agressifs.

III.3.3.2 Observations au MEB

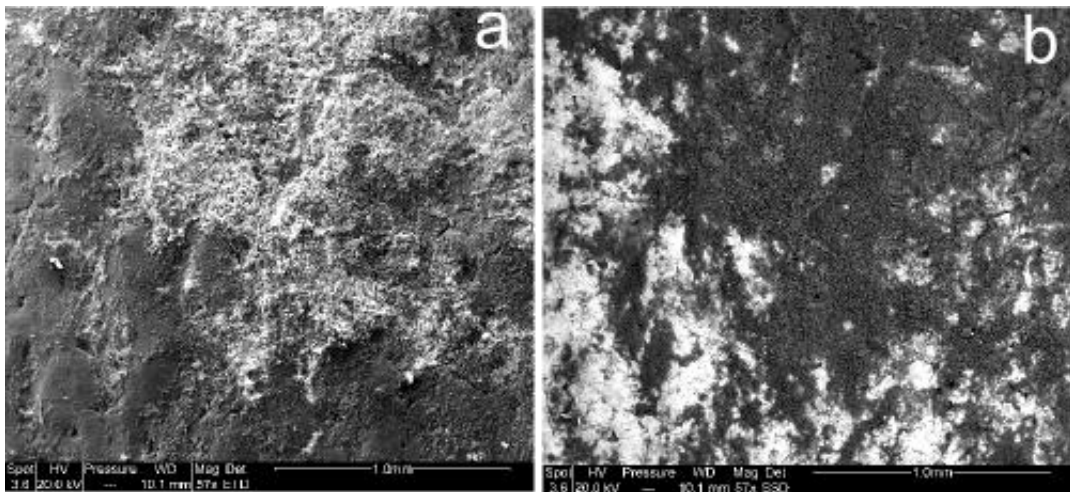


Figure III.15 Morphologie de la surface d'armature immergée dans la solution sans NaCl

A l'échelle d'un micron, nous remarquons sur la figure (III.15, a) la déposition d'une couche blanche sur une partie de la surface du métal.

La figure électronique rétrodiffusée (III.15, b) fait clairement ressortir des zones de composition chimiques différentes.

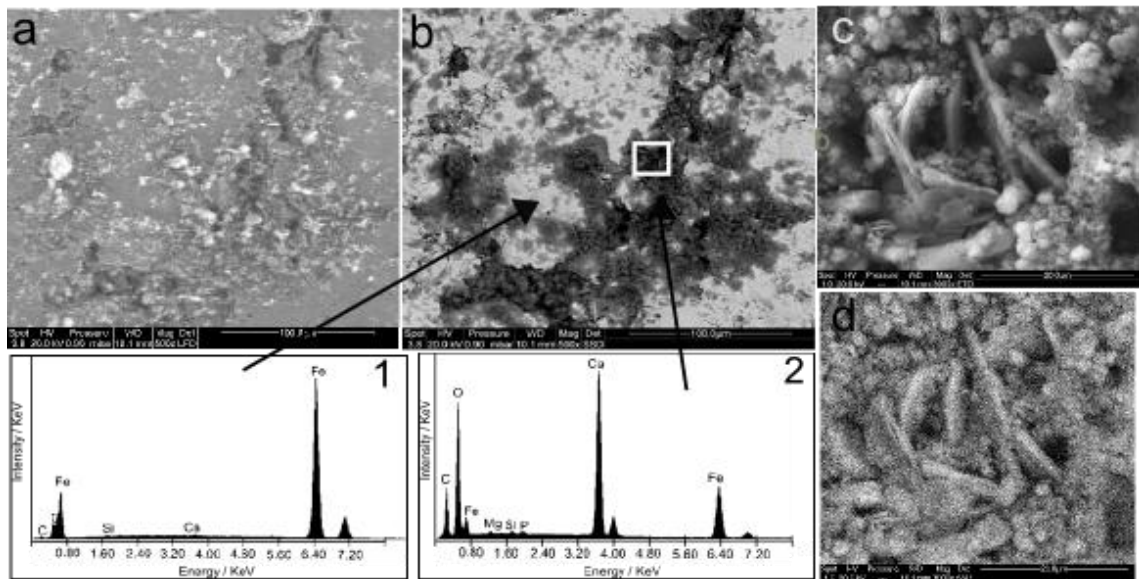


Figure III.16 Morphologie d'une cavité présente sur la surface du métal immergé dans la solution CPS1 sans NaCl

La figure III.16 montre une image électronique d'une cavité, qui en présence d'agents agressifs peut donner naissance à une piqûre de corrosion. Nous pouvons voir que la couche n'est pas homogène.

Des différences dans les compositions chimiques sont observées, les zones sont riches en fer et d'autres moins riches, en plus de la présence, de cavités et de fissures sur la surface de l'acier. Le spectre EDS de la zone "1" montre une grande quantité de Fe et de plus petites d'oxygène et de carbone. Le spectre EDS de la zone "2" montre des pics de Ca, C et O.

La figure III (d) est prise dans une cavité à la surface de l'acier. Des plaques de calcium hydroxyde sont observées à l'intérieur. La dissolution des cristaux d'hydroxyde de calcium protège la surface de l'acier, empêchant ainsi la chute du pH dans la fosse [16].

Les plaques d'hydroxyde de calcium sont mélangées avec des produits de corrosion ressemblant à des fleurs associés à des cristaux globulaires et lamellaires sous forme de mousse, attribués à la goethite (α -FeOOH) et au lépidocrocite (γ -FeOOH) [17, 5, 18].

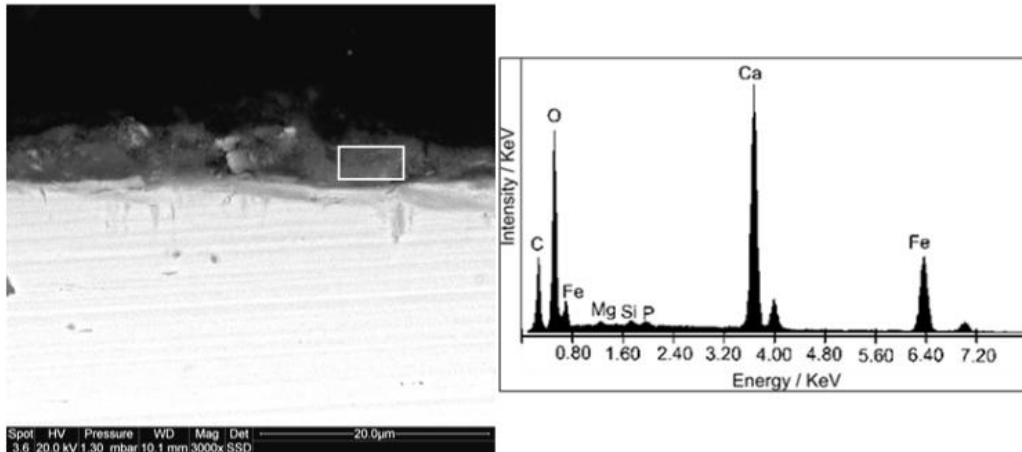


Figure III.17 Image BSE d'une section transversale montrant un dépôt d'oxydes d'un échantillon immergé pendant 255 jours dans une solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Spectres EDS associés.

La figure (III.17) présente la section transversale d'un échantillon; nous remarquons une couche mince de dépôt d'environ 5 microns d'épaisseur. Nous pouvons observer que la microstructure de la couche est assez spongieuse, poreuse et non compacte; ceci est dû à l'incorporation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans la couche passive.

L'analyse EDS révèle la présence de pics de fer, provenant probablement du substrat métallique. Cependant, nous ne pouvons pas exclure la possibilité d'une fine couche d'oxyde de fer qui croît à l'interface de la couche d'oxyde de calcium et du métal.

III.3.4 Echantillons immergés dans la solution CPS1 à 3.5% NaCl

III.3.4.1 Micrographies Optiques

Les échantillons immergés pour différentes périodes, ont développé des produits de corrosion expansifs et volumineux autour d'une piqûre unique en surface. Cette zone représente la zone anodique (état actif). Le reste de la surface intacte est la zone cathodique (état passif).

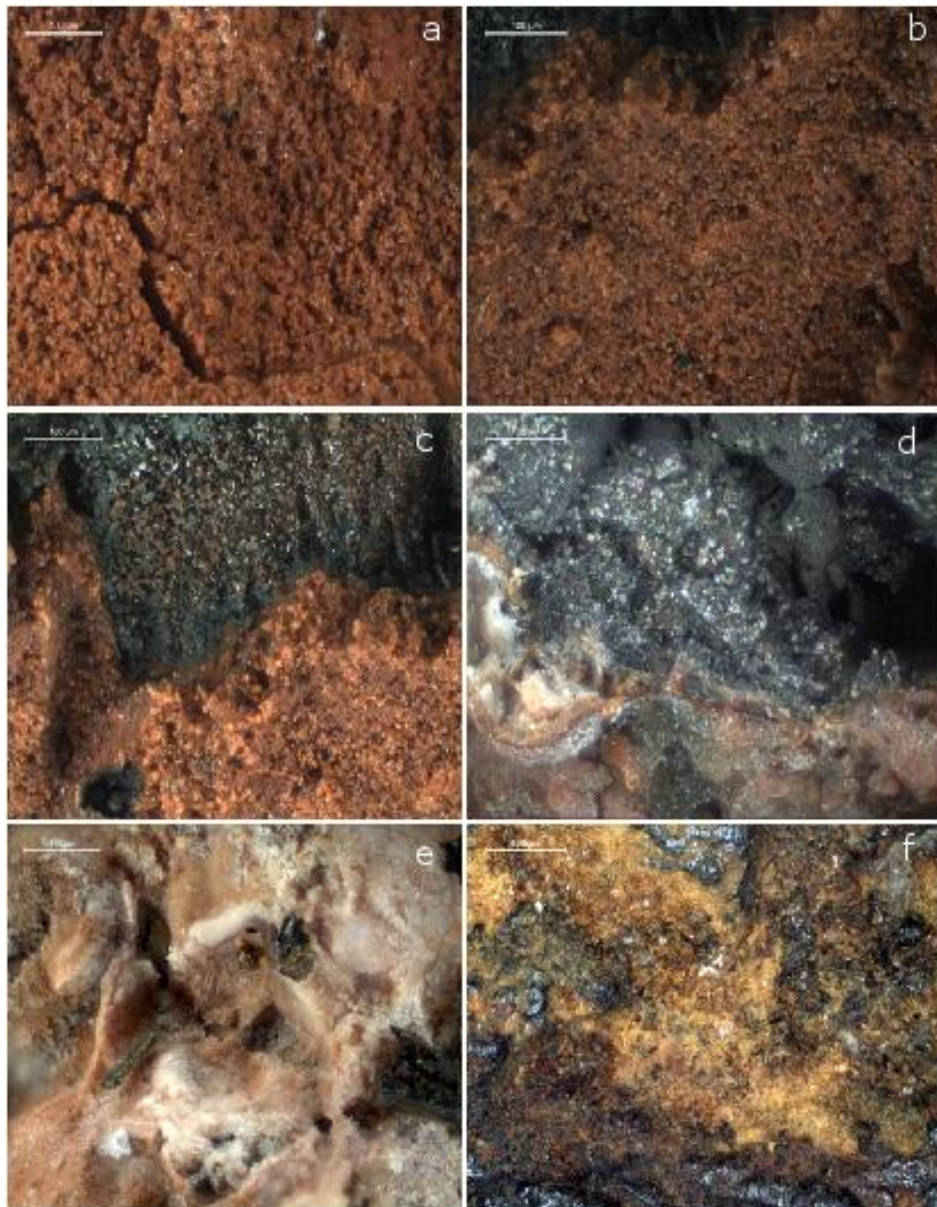


Figure III.19 Surfaces d'une armature corrodée après immersion dans une solution CPS1 en présence de NaCl

La figure III.19 présente une zone active sur l'échantillon, les différentes micrographies présentent des produits de corrosion de différentes couleurs, ceci laisse supposer la formation de plusieurs oxydes. Sur la micrographie (III.19, a), nous remarquons un produit de corrosion de couleur orange, granuleux, non compacte et spongieux.

La micrographie (III.19, b), laisse apparaître un produit de corrosion de couleur noir, ceci est plus visible sur la micrographie (III.19, c). Sur la micrographie (III.19, d), nous pouvons voir des zones de couleur blanche incorporées aux produits de corrosion, la micrographie (III.19, e) montre des produits de corrosion de couleur plus claire et

plus dense que ceux de la micrographie (III.19, a), ceci laisse supposer l'incorporation des particules de calcium dans les produits de corrosion. Sur la micrographie (III.19, e) nous pouvons voir des parties du métal sous les dépôts d'oxydes.

III.3.4.2 Résultats du MEB

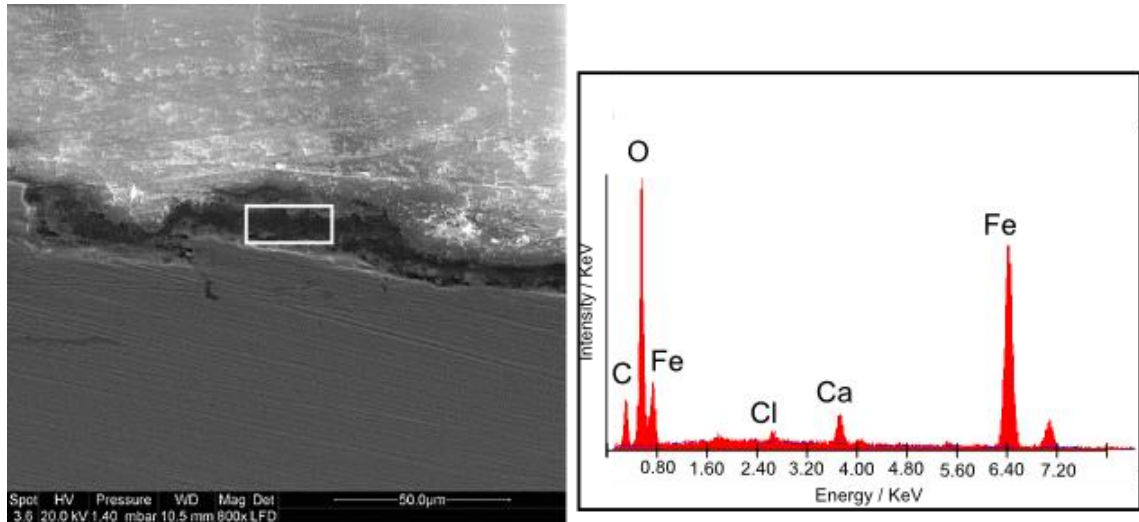


Figure III.20 Image électronique rétrodiffusée d'une section transversale montrant le dépôt d'oxyde d'un échantillon immergé pendant 255 jours dans une solution CPS1 à 3.5% NaCl. Spectres EDS associés.

La figure III.20 représente une section transversale de la zone cathodique, d'un échantillon après immersion. Nous remarquons une faible présence de chlorure dans la couche déposée à la surface du métal, en plus des éléments présents dans la couche d'oxyde. L'épaisseur de la couche d'oxyde est également de 5 microns.

III.3.5 Zone de piqûres

III.3.5.1 Micrographies Optiques

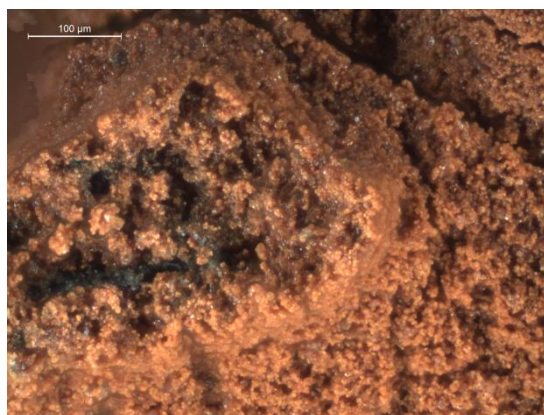


Figure III.21 Piqûres sur la surface de l'armature

La figure III.21 montre une piqûre développée sur la surface de l'acier immergé dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturée à 3,5% NaCl. Les dimensions de la piqûre sont approximativement 0,5 mm de longueur et 0,3 mm de hauteur.

Au centre de la piqûre nous pouvons voir une surface de couleur foncée, entourée d'un produit orange qui est un dépôt de corrosion. À l'intérieur de la piqûre, les ions chlorure se combinent avec les ions hydrogène de l'eau pour former de l'acide chlorhydrique, ils sont constamment recyclés.

Ces réactions électrochimiques génèrent une baisse significative du pH entre 3,8 et 5 [19, 20]. La dissolution du fer est accélérée et la fosse devient plus profonde. Les ions ferreux diffusés hors de la piqûre combinent avec les ions hydroxyde.

III.3.5.2 Résultats du MEB

III.3.5.2.1 Vue de dessus d'une piqûre

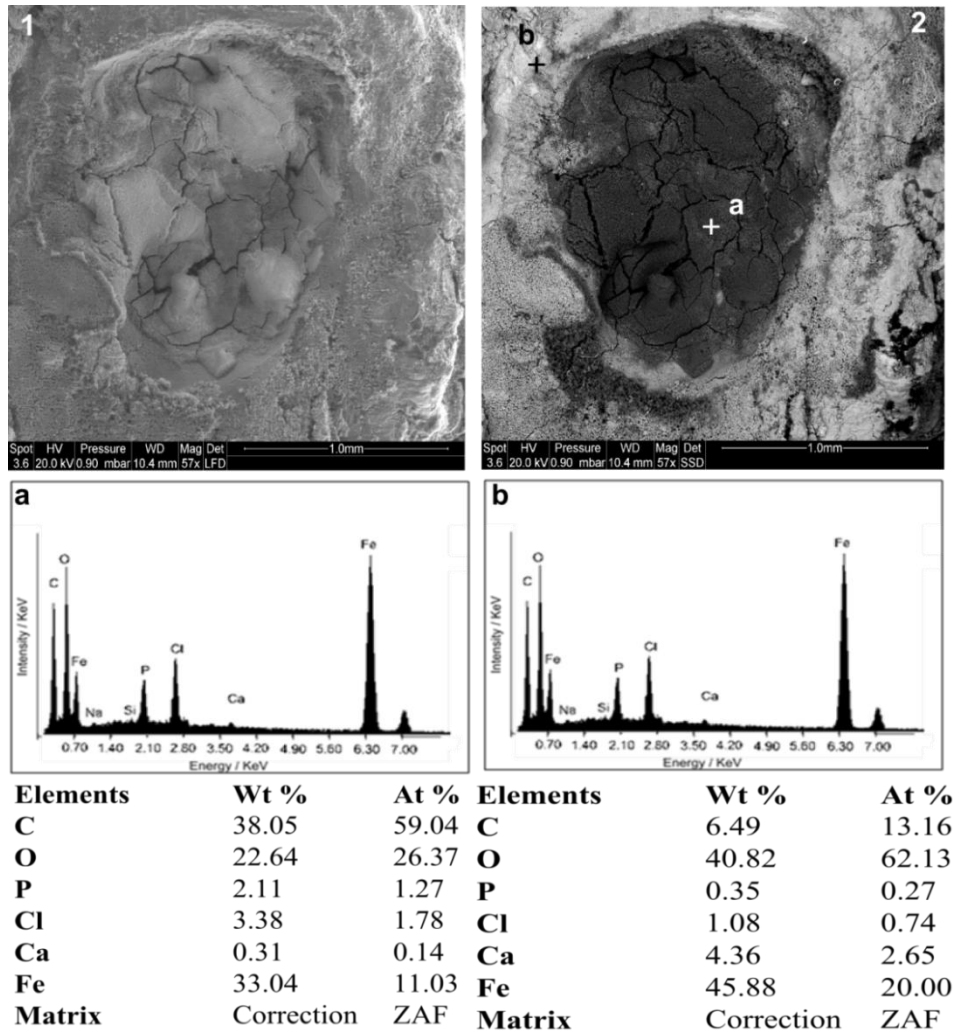


Figure III.22 Morphologie d'une piqûre à la surface du métal (1), micrographie rétrodiffusée de la piqûre (2), Spectres EDS associés et tableaux de composition chimique.

La figure III.22 montre la morphologie d'une piqûre sur la surface d'un échantillon immergé dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturée à 3.5% NaCl, pendant 186 jours. La taille de la piqûre est d'environ 2 mm de longueur et 1.5 mm de largeur, figure (III.22, 1). L'image électronique rétrodiffusée du MEB fait apparaître les régions dont le poids atomique est élevé de couleur claire et celles constituées par des éléments plus légers de couleur plus sombre, par conséquent, entre l'intérieur de la piqûre (la zone anodique) et le contour de la piqûre (zone cathodique), nous constatons une différence dans les concentrations des éléments: Fe, O, Ca, Cl, C et P, figure (III.22, 2).

La zone active (intérieur de la piqûre) est plus riche en Cl, O, C et P, que le contour de la piqûre (zone passive). Les diagrammes EDS confirment en valeurs la répartition des éléments détectés dans les deux zones.

La présence des ions chlorures à la surface du métal favorise l'hydrolyse des ions métalliques. Cette hydrolyse conduit à la libération de protons qui rendent le pH de la solution à l'intérieur de la piqûre acide. Cette acidité interdit la précipitation des produits de corrosion sous forme d'hydroxydes ou d'oxydes sur le métal et permet donc la poursuite de l'attaque du métal, ce qui conduit à attribuer le terme de processus autocatalytique à la croissance de la piqûre [21].

D'autre part, les ions calcium (à partir de la dissolution de la portlandite due à l'acidification anodique) et des complexes de fer solubles, sont transportés loin de l'anode dans un mécanisme combiné d'électro-migration et de diffusion expliquant la diminution de la teneur en calcium souvent observée autour de sites actifs [22].

La présence de carbone et de phosphore dans la piqûre est plus importante qu'à l'extérieur, apparemment ces deux éléments ne migrent pas vers la zone cathodique comme c'est le cas du fer, ce qui contribue à la création d'une charge positive à l'intérieur de la piqûre. Le maintien de l'électroneutralité est assuré par la migration des ions chlorures présents dans le milieu extérieur vers l'intérieur de la piqûre.

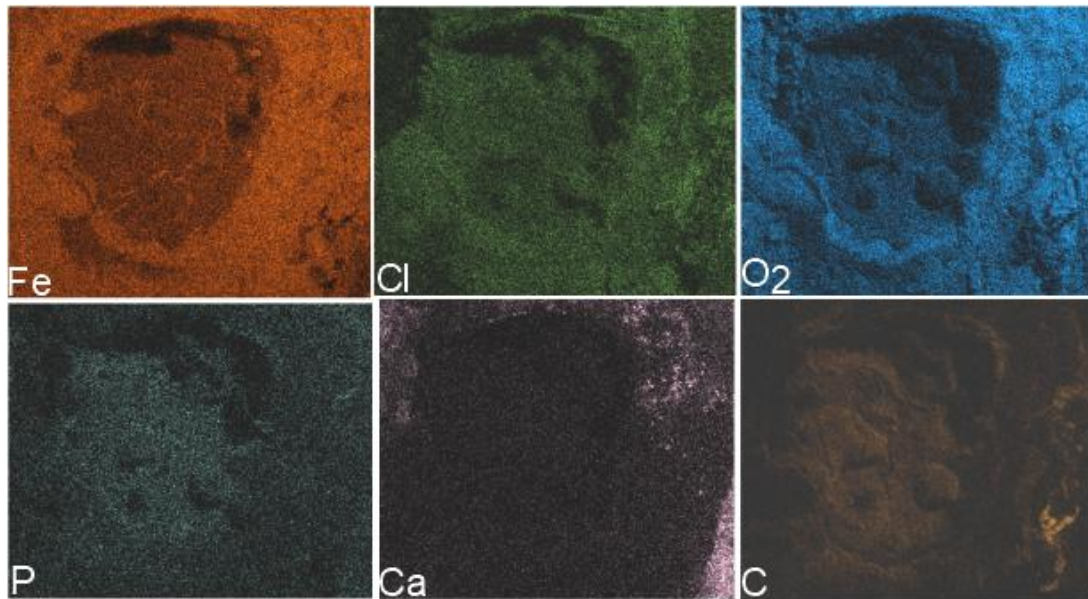


Figure III.23. Cartographie élémentaire EDX de la surface de la piqûre de corrosion formée après 186 jours d'immersion dans une solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec 3.5% NaCl.

La figure III.23 montre les cartes d'éléments EDX de la corrosion de la piqûre de la figure III.22. Les principaux éléments répartis à la surface de la fosse, obtenus à partir des graphiques EDS figure 6, sont : Fe, O, Cl, Ca et C.

Nous constatons que les concentrations de C et P sont plus élevées dans la piqûre qu'à la surface. Les quantités de Fe, Ca et O sont plus élevées à l'extérieur de la piqûre. Pour la distribution des chlorures, nous remarquons qu'elle est plus ou moins homogène. Le fer se dissout et migre loin de la zone de corrosion comme produits de corrosion. Les chlorures migrent électriquement des zones cathodiques relativement grandes (état passif) vers les petites zones anodiques (état actif) pour assurer l'électroneutralité à l'intérieur de la piqûre.

III.3.5.2.2 Coupe transversale d'une piqûre

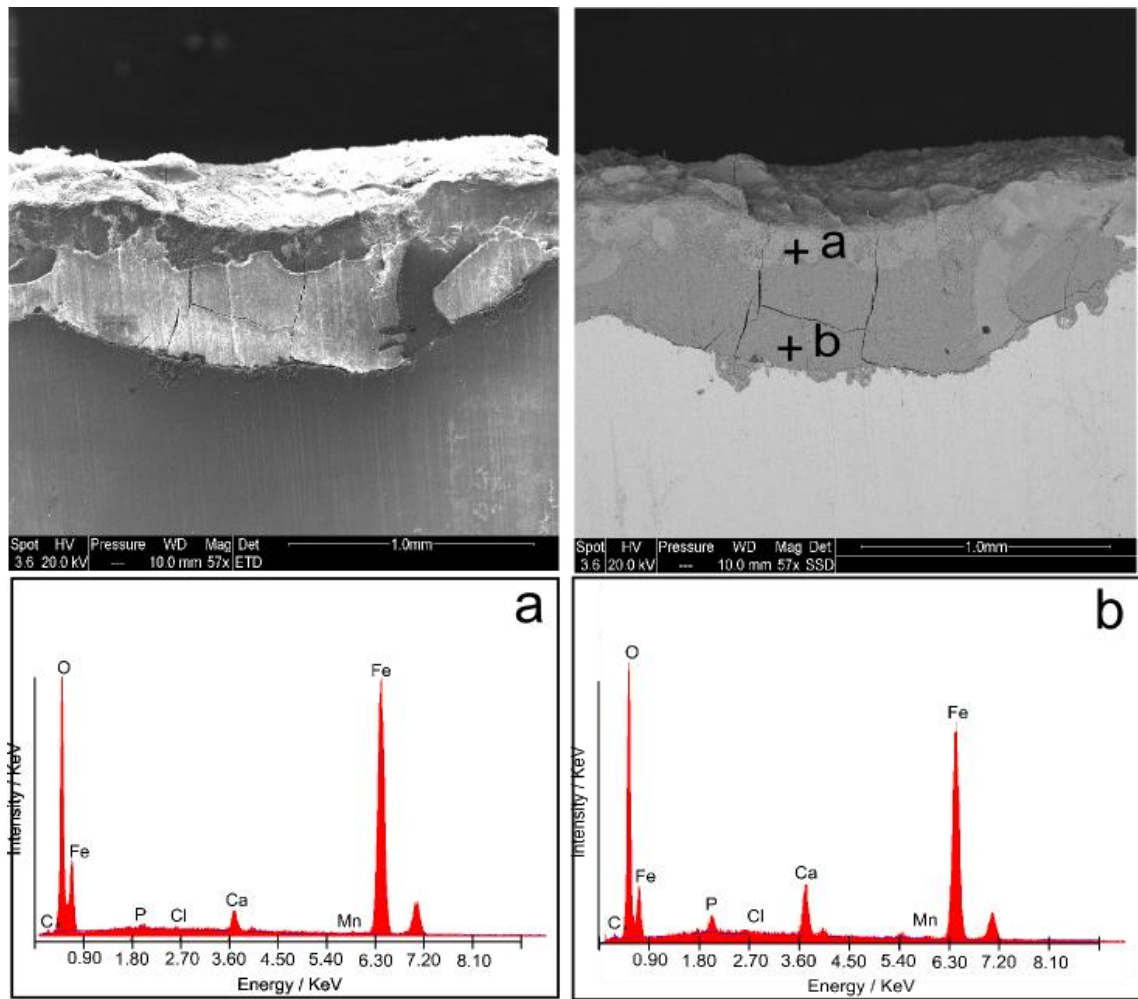


Figure III.24 Section transversale de la piqûre et spectroscopies EDS associés

L'échantillon est coupé à quelques millimètres du bord de la piqûre. La section transversale, figure III.24, montre deux zones différentes d'oxydes de fer. L'image du balayage électronique rétrodiffusée montre que les deux couches d'oxyde contiennent moins de fer que le substrat en dessous.

La couche externe est plus riche en fer que la couche interne. Ceci est dû à la migration des ions ferreux vers la zone cathodique et à la formation du produit de corrosion. De plus, la présence de calcium et de chlorure indique que la solution de test contribue à la formation de ces oxydes.

III.3.6 Produits de corrosion

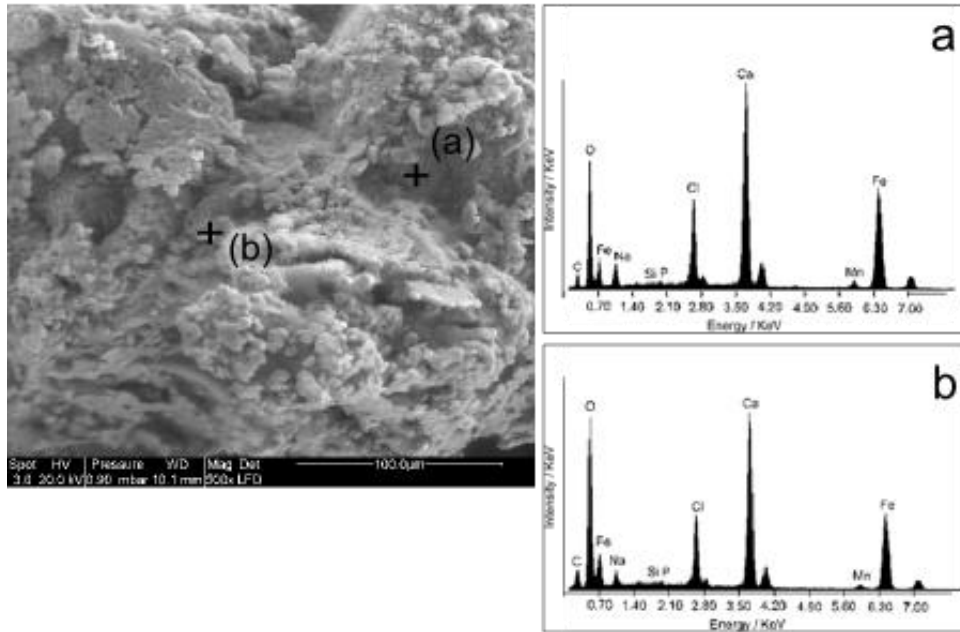


Figure III.25 Morphologie du produit de corrosion et spectroscopies EDS associées

Les produits de corrosion retirés de la piqûre sont recueillis et analysés par spectroscopie SEM et EDS, figure III.25. Les produits de rouille formés sous de faibles concentrations d'oxygène ont une couleur vert-noir. Ils sont poreux, volumineux et expansibles. L'analyse EDS montre que les régions de surface des produits de corrosion sont constituées de divers éléments; Fe, O, Ca, C, Na et Cl.

Des expériences en laboratoire et des études de cas pratiques ont montré que le produit de corrosion de l'acier devient normalement de la magnétite, Fe_3O_4 , avec un volume deux fois plus supérieur au volume du métal d'origine [23].

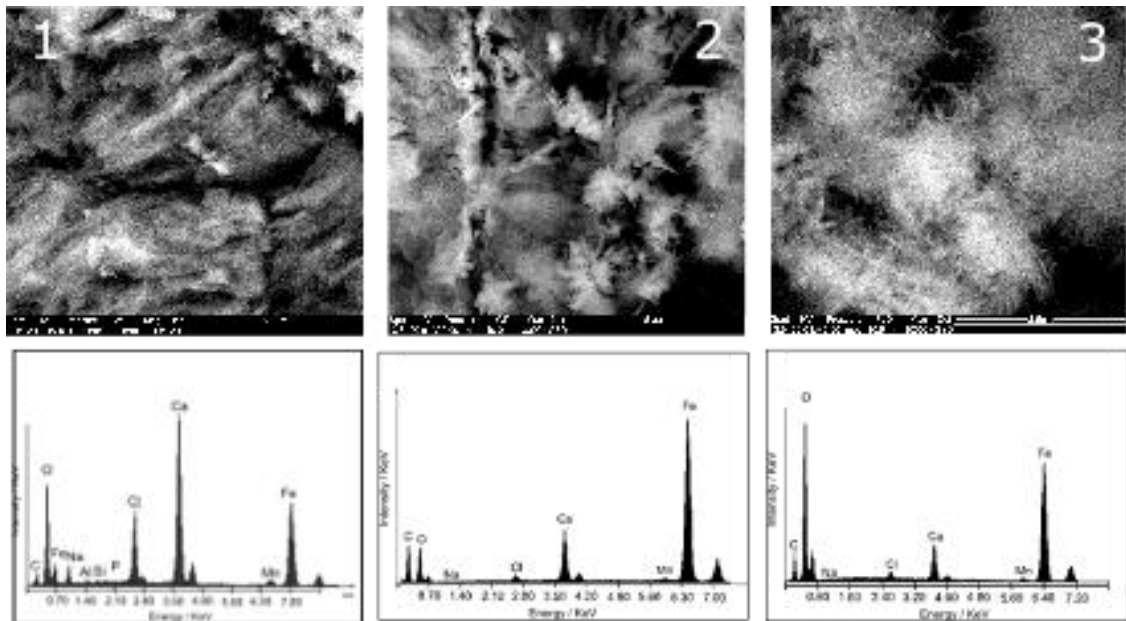


Figure III.26 Produits de corrosion avec différentes morphologies et différentes compositions chimiques

Sur le même produit de corrosion détaché et analysé, figure III.26, il y a différentes compositions chimiques, supposant que plusieurs réactions chimiques ont lieu. La figure (III.26, 1) présente le produit de corrosion interne, près du métal, le spectre EDS montre que le produit est formé essentiellement de calcium, d'oxygène et moins de carbone, Cette partie du produit de corrosion est riche en chlorure.

Au milieu du produit de corrosion, figure (III.26, 2), la composition chimique change, nous remarquons moins de calcium et de chlorure, le pic du fer devient plus important, c'est peut être due à la migration des ions de fer vers la solution. La partie externe du produit de corrosion présente un produit de corrosion sous forme de fine aiguilles, figure (III.26, 3), riche en fer et en oxygène, qui peut représenter la goethite.

III.3.6 Résultats de l'analyse Raman

III.3.6.1 Spectres Raman de la surface du métal en absence de NaCl

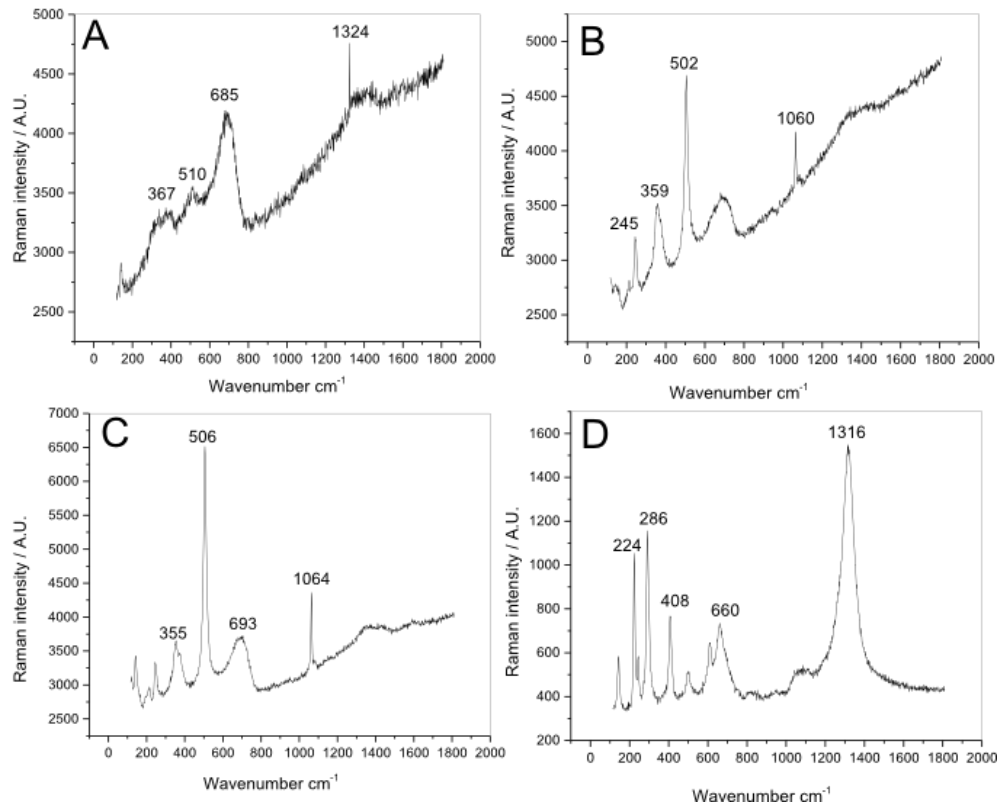


Figure III.27 Spectres Raman sur différents sites d'une surface d'un échantillon immergé dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturé sans NaCl, pendant 225 jours

La figure III.27 montre les spectres Raman de plusieurs sites sur la surface de l'acier. Nous notons la présence de pics dominants dans les quatre images. La valeur approximative du pic est de 685 cm^{-1} , ce qui correspond à la présence de goethite, figure (III.27, a).

Les figures (III.27, a et b) indiquent la présence d'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ aux valeurs 502 et 1324 cm^{-1} , respectivement; les deux pics 224 et 1316 cm^{-1} de la figure (III.27, d) correspondent également à de l'hématite. Cela prouve que la couche passive est riche en hématite. La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est présente sur la figure (III.27, c) à la valeur de 506 cm^{-1} et présente également sur la figure (III.27, a) avec un pic plus petit à 510 cm^{-1} . La lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ est rapportés à des pics moins importants ayant pour valeurs 660 cm^{-1} et 245 cm^{-1} sur les figures (III.27, d) et (III.27, b) respectivement. Les valeurs maximales sont interprétées selon les références [24, 25].

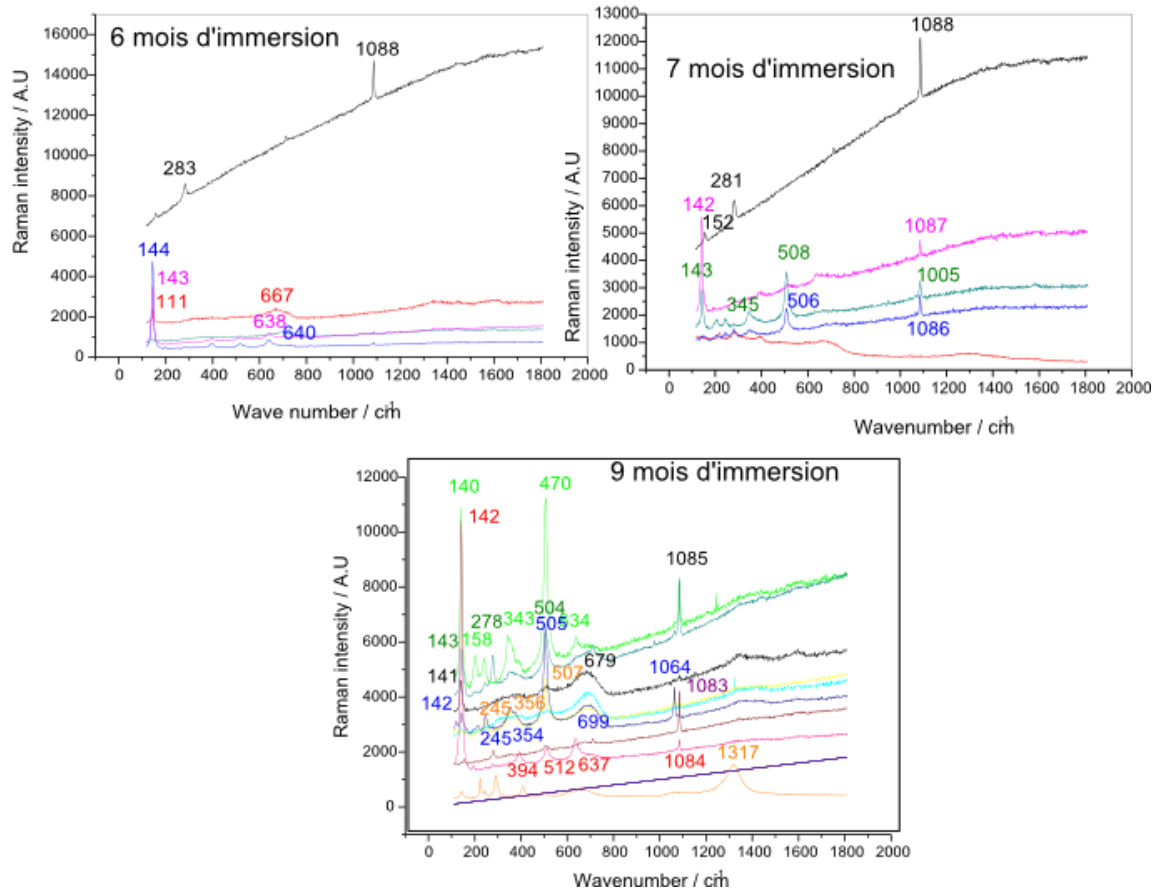


Figure III.28 Spectres Raman des produits de corrosion présents à la surface du métal à différentes périodes d'immersion, sans NaCl

Nous remarquons sur la figure III.28 que les pics des spectres Raman deviennent plus importants en fonction du temps. Nous pouvons dire que le film passif s'épaissit en fonction du temps et devient plus riche en oxydes.

Après 6 mois d'immersion nous remarquons la formation de la sidérite FeCO_3 à la surface du métal, même remarque pour les autres périodes de temps, due à une contamination de la surface de l'échantillon par l'huile d'isolation ou bien à la dissolution d'une quantité de CO_2 dans les solutions de test.

III.3.6.2 Spectres Raman de la surface du métal en présence de NaCl

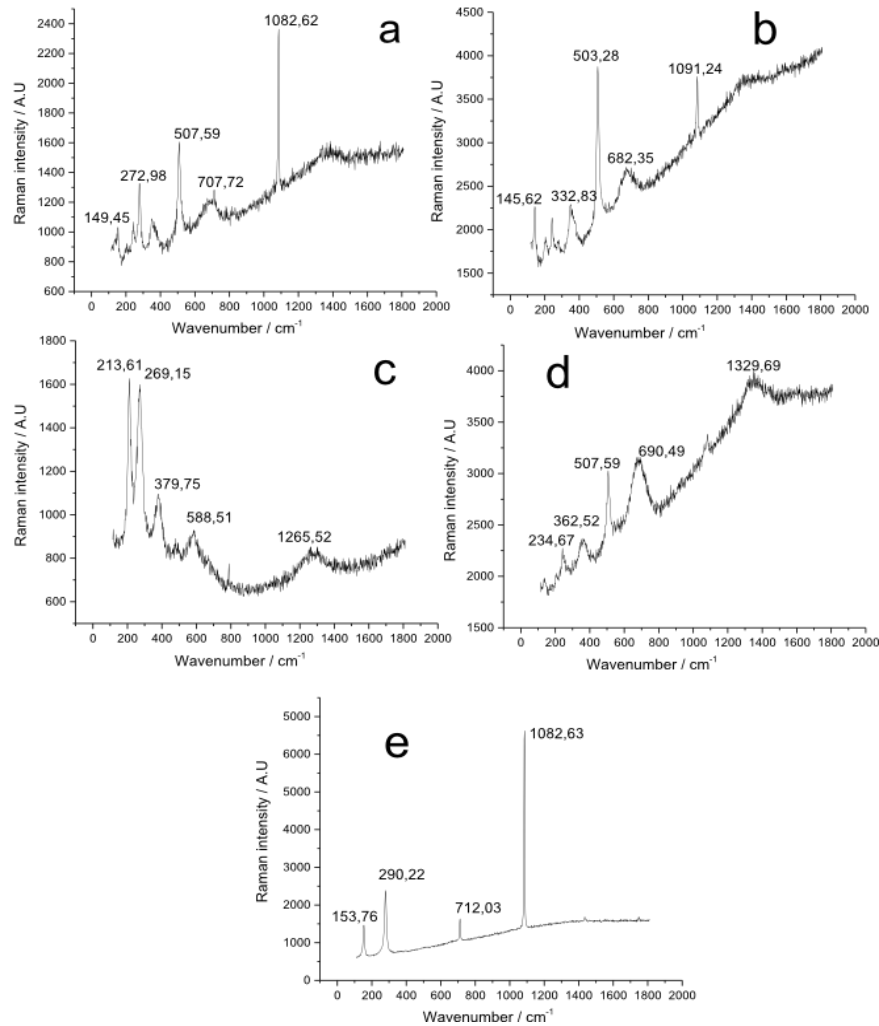


Figure III.29 Spectres Raman sur différents sites d'une surface d'un échantillon immergé dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturé à 3.5% NaCl, pendant 225 jours

La figure III.29 présente plusieurs sites sur la surface de l'armature immergée dans la solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturée en présence de 3.5% NaCl. Plusieurs oxydes formés à la surface du métal ont été détectés; la figure (a) présente un pic dominant qui est de la sidérite (1082 et 272 cm^{-1}), la ferrihydrite est aussi présente aux pics (507 et 707 cm^{-1}).

Sur la figure (b), nous remarquons la présence de maghémite (503 et 332 cm^{-1}) et de sidérite 1091 cm^{-1} , la goéthite est aussi détectée au pic 682 cm^{-1} . La lepidocrocite est notée aux pics (213 et 379 cm^{-1}) sur la figure (c). L'hématite (1329 , 507 et 234) et la Goéthite 690 cm^{-1} sont les oxydes présents sur la figure (d). La figure (e) révèle la présence de sidérite cm^{-1} avec un pic dominant 1082 cm^{-1} et la goéthite au pic 209 cm^{-1} .

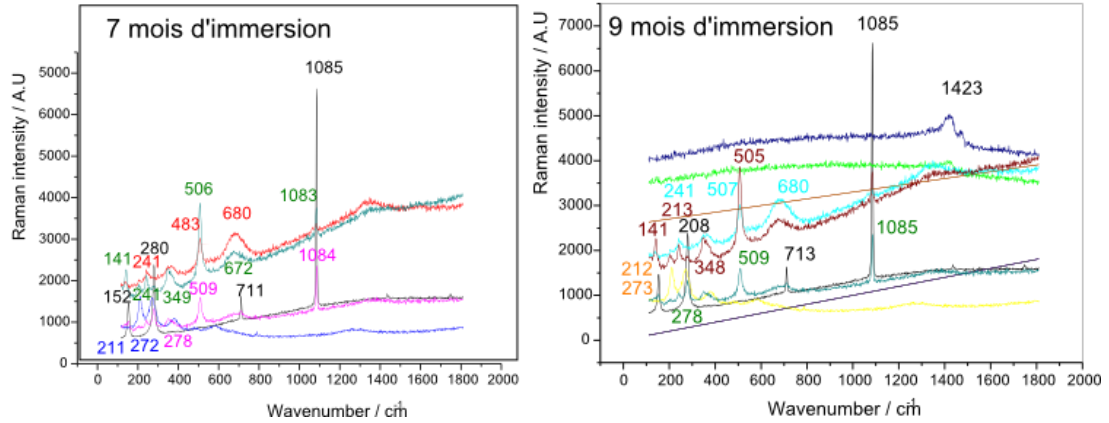


Figure III.30 Spectres Raman des produits de corrosion présents à la surface du métal à différentes périodes d'immersion, en présence de NaCl

Comparativement à la figure III.30, nous remarquons que la surface du métal développe moins d'oxydes en présence de NaCl, les spectres Raman sont moins intenses. La sidérite est toujours présente (278, 1085) cm^{-1} . La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est aussi présente aux pics (505, 506 et 509) cm^{-1} , la magnétite au pic 680 cm^{-1} .

III.3.6.3 Spectres Raman des produits de corrosion

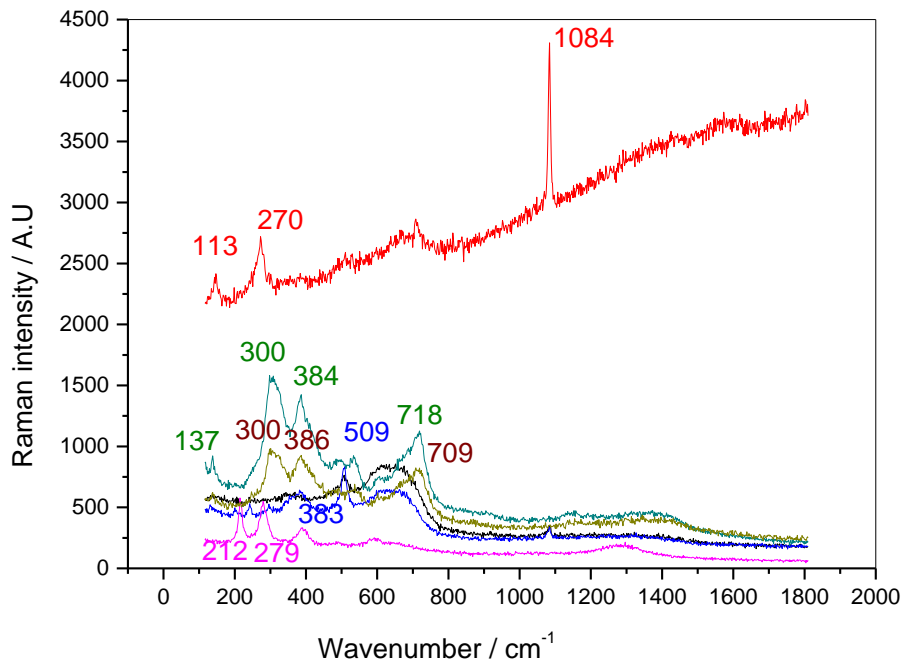


Figure III.31 Spectres Raman des produits de corrosion détachés d'une piqûre

Les spectres Raman des produits de corrosion révèlent la présence d'hématite au pic 300, La goethite aux pics 383, 384 et 386. La Ferrihydrite aux pics 509 et 709. La sidérite est aussi présente aux pics 270 et 1084,

III.3.7 Résultats Mössbauer

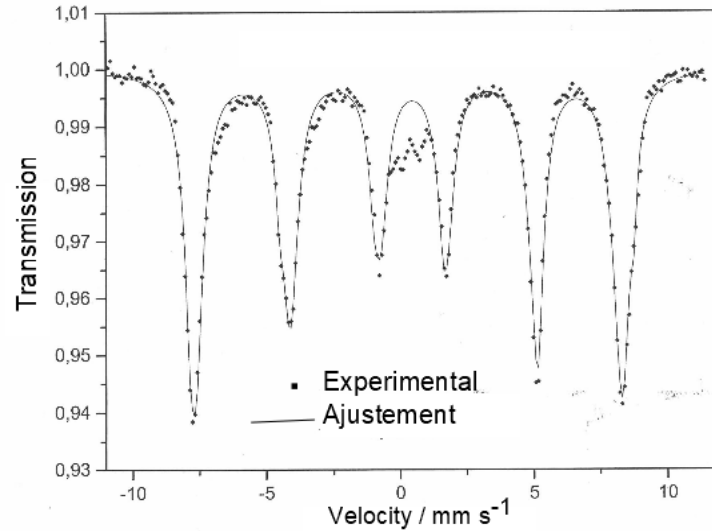


Figure III.32 Spectre Mössbauer enregistré à 78 K du produit de corrosion détachés d'une piqûre d'un échantillon immergé dans une solution de Ca(OH)₂ saturée en présence de 3.5% NaCl

L'analyse Mössbauer, la figure III.32, porte à croire à la présence de goethite et hématite avec certitude, et très probablement une autre phase pour laquelle il pourrait y avoir plusieurs possibilités: akaganeite, lepidocrocite. Cela serait une phase composée d'atomes de Fe⁺³, car les composés de Fe⁺² n'ont pas été détectés dans les produits de corrosion.

D'après les résultats Raman et Mössbauer sur les produits de corrosion nous constatons que les deux techniques indiquent que les produits de corrosion formés sur la surface du métal, recouvrant la piqûre de corrosion sont composés essentiellement d'hématite et de goethite.

III.4 CONCLUSION

Les résultats mènent aux conclusions suivantes :

- l'état microscopique de la surface de l'armature présente une morphologie et une composition chimiques, susceptibles de favoriser la corrosion en présence d'agents agressifs, tels que les ions chlorures.

- L'ajout des ions chlorures sous forme de NaCl n'influe pas sur le pH de la solution, elle reste fortement alcalines après différentes périodes d'immersion.

- La faible teneur en oxygène dans les solutions n'affecte pas l'initiation du processus de corrosion

- En absence de NaCl, la protection de l'acier est due essentiellement et la formation d'une couche d'oxyde qui se comporte comme un film passif.

- La couche passive formée est non homogène. Cette couche est composée d'un film mince d'oxydes formés à la surface du métal lui même recouvert d'un dépôt riche en calcium.

- La présence d'hydroxydes de calcium dans la couche passive contribue à la protection de la surface de l'acier.

- Les zones actives de corrosion (piqûres) présentent des compositions chimiques différentes entre l'intérieur et l'extérieur. L'intérieur de la piquête est plus riche en Cl, O, C et P, qu'au bord (zone passive). Les ions de calcium et de fer, sont transportés loin de l'anode.

- La présence de carbone et de phosphore dans la piquête contribue à la création d'une charge positive qui attire les ions chlorures.

Les résultats des spectres Raman montrent que le film passif formé à la surface du métal est riche en hématite, il est essentiellement composé de goethite, d'oxyde α -Fe₂O₃, d'oxyde γ -Fe₂O₃ et de lépidocrocite. Le film passif s'épaissit en fonction du temps et devient plus riche en oxydes

- En présence de NaCl, la surface du métal développe moins d'oxydes, les spectres Raman sont moins intenses.

- Les deux techniques de caractérisation Raman et Mössbauer confirment que les produits de corrosion formés sur la surface du métal, recouvrant la piquête de corrosion sont composés essentiellement d'hématite et de goethite.

III.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Damage to Concrete Structures. Geert De Schutter, CRC Press, sept. 2012, p. 163
- [2] M. Pourbaix, Lectures on electrochemical corrosion, Plenum Press, New York/London, 1973.
- [3] Corrosion of reinforcement in concrete Mechanisms, monitoring, inhibitors and rehabilitation techniques.
- [4] Cornell R.M. et Schertmann U., *The Iron Oxides*, WILEY-VCH, Germany, 2003, 664 p.
- [5] Duffo G.S., Morris W., Raspini I., Saragovi C., A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years, *Corrosion Science*, Vol. 46, No 9, 2004, p. 2143-2157.
- [6] Chitty W.-J., Dillmann P., L'Hostis V., Lombard C., Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - A study of corrosion mechanisms based on archaeological artifacts, *Corrosion Science*, Vol. 47, 2005, p. 1555-1581
- [7] L'Hostis V., Huet B., Millard A., Chitty W.J., Dillmann P., Prediction of the long term durability of reinforced concrete structures involved in the nuclear waste management -Use of ferrous archaeological artefacts in binders to improve the knowledge on long term corrosion/cracking mechanisms, 7 CANMET/ACI International conference on durability of concrete, supplementary paper, V.M. Malhotra editor, 2006.
- [8] Paradis, François, Philosophiæ doctor (Ph.D.) Université Laval Doctorat en génie civil 2009
- [9] Y Xu, .The influence of sulphates on chloride binding and pore solution chemistry., *Cement and Concrete Research*, vol. 27, no. 12, pp. 1841-1850, 1997.-
- [10] C. Arya, N.R. Buenfeld, and J.B. Newman, .Factors influencing chloride-binding in concrete., *Cement and Concrete Research*, vol. 25, no. 2, pp. 291-300, 1990.

- [11] A. Delagrave, J Marchand, J.P. Ollivier, S. Julien, and K. Hazrati, .Chloride binding capacity of hydrated cement paste systems., *Advanced Cement based materials*, vol. 6, no. 1, pp. 28.37,1997.
- [12] A. Delagrave, Mécanismes de Pénétration Des Ions Chlore et de Dégradation Des Systèmes Cimentaires Normaux et À Haute Performance, PhD thesis, Université Laval, Québec, 1996.
- [13] Al Khalaf, M. and Page, C. (1979), “Steel/mortar interfaces: microstructural features and modes of failure”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 9 No. 2, pp. 197-208.
- [14] Page CL. Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structures. *Nature* 1975; 258:514.
- [15] Monteiro, P., GjØrv, O. and Mehta, P. (1985), “Microstructure of the steel-cement paste interface in the presence of chloride”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 15 No. 5, pp. 781-784.
- [16] Yonezawa, Y., Ashworth, V. and Procter, R. (1988), “Pore solution composition and chloride effects on the corrosion of steel in concrete”, *Corrosion*, Vol. 44 No. 7, pp. 489-499.
- [17] Koleva, D.A., Hu, J., Fraaij, A.L.A., Stroeven, P., Boshkon, N. and de Wit, J.H.W. (2006), “Quantitative characterisation of steel/cement paste interface microstructure and corrosion phenomena in mortars suffering from chloride attack”, *Corrosion Science*, Vol. 48 No. 2, pp. 4001-4019.
- [18] Zhang, R. (2008), “Phase d’initiation et de propagation de la corrosion dans les structures en béton arme et leurs conséquences sur la durée de vie”, PhD thesis, Université de Toulouse, Toulouse.

- [19] A. Neville, Chloride attack of reinforced concrete: an overview, *Materials and Structures* 28 (1995), 63-70.
- [20] ACI Committee 222, Protection of Metal in Concrete Against Corrosion, ACI 222R-01, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, (2001) p.41.
- [21] S. Tricoit Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqures du fer en milieu chlorure : contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone en conditions de stockage géologique, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France, 2014.
- [22] Silva, N. (2013), "Chloride induced corrosion of reinforcement steel in concrete threshold values and ion distributions at the concrete-steel interface department of civil and environmental engineering chloride induced corrosion of reinforcement steel in concrete", PhD thesis, Chalmers University, Goteborg.
- [23] Anders Ole Stubbe Solgaard, Corrosion of reinforcement bars in steel fibre reinforced concrete structures, PhD Thesis DTU Civil Engineering UK, 2013
- [24] Hanesch, M. (2009), "Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies", *Geophysical Journal International*, Vol. 177 No. 1, pp. 941-948.
- [25] Mancio, M., Kusinski, G., Monteiro, P.J.M. and Devine, T.M. (2009), "Electrochemical and in-situ SERS study of passive film characteristics and corrosion performance of 9%Cr Microcomposite steel in highly alkaline environments", *Journal of ASTM International*, Vol. 6 No. 5.

Chapitre IV

**Modélisation de la pénétration des ions
chlorures et l'initiation de la corrosion dans
un béton saturé**

IV.1 INTRODUCTION

La détermination du profil des concentrations en chlorures à l'intérieur de la matrice cimentaire est d'une importance majeure car elle permet d'évaluer le temps requis par les chlorures pour atteindre les armatures en quantité suffisante et dépassiver l'acier. Connaître les mécanismes de transport ionique dans le matériau et leurs descriptions dans un modèle numérique est très utile. Un tel modèle pourrait être utilisé pour prédire l'initiation de la corrosion des armatures dans le béton et permettrait d'établir des programmes de réparation des structures.

Cette partie de la thèse est consacrée à la modélisation de la pénétration des ions chlorures pouvant initier la corrosion dans un béton saturé. Le modèle est basé sur l'équation de Nernst-Planck et permet de prédire le transfert des espèces ioniques à travers les milieux poreux saturés. Il tient compte des interactions entre les espèces transportées et la matrice cimentaire.

L'étude est scindée en deux parties, la première est consacrée au transport des ions à travers la matrice cimentaire et la deuxième partie établit les réactions électrochimiques à l'interface acier/béton.

IV.2 PARTIE I -Transport des ions-

Le transport ioniques dans les milieux poreux peut être décrit mathématiquement par des équations aux dérivées partielles dans l'espace et dans le temps. La modélisation numérique peut se faire par différentes approches.

IV.2.1 Diffusion Moléculaire

L'approche classique du transport des espèces chimiques dans les matériaux poreux est fondée sur la loi d'Adolf Fick (1885), en partant de l'hypothèse que les ions sont des particules non chargées et que la diffusion s'effectue dans un milieu très dilué [1]. Le déplacement des espèces chimiques se fait depuis les régions à forte concentration vers les régions à concentration plus faible jusqu'à atteindre un équilibre où la solution devient homogène.

Fick définit le flux unidimensionnel, de l'espèce chimique transportée, $J(mol/m^2.s)$ par l'équation suivante :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \dots \dots \dots (IV.1)$$

Où D est le coefficient de diffusion de l'espèce considérée (m^2/s), c la concentration de l'espèce transportée (mol/m^3) et x la position (m).

- Le signe négatif indique que le flux est dirigé dans la direction des faibles concentrations.
- Cette loi est dite la première loi de Fick, elle gouverne la diffusion des particules en régime stationnaire.

A l'échelle d'un pore du béton la relation (IV.1) devient :

$$J_e = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \dots \dots \dots (IV.2)$$

J_e est le flux effectif ($mol/m^2.s$). D_e le coefficient de diffusion effectif (m^2/s) qui dépend de l'espèce diffusante, du solide poreux et de la solution des pores, définit par la relation suivante :

$$D_e = \tau p D \dots \dots \dots (IV.3)$$

Où τ est la tortuosité qui reflète l'influence de la géométrie du pore, p représente la porosité du milieu.

Cette approche de modélisation est cependant mise en question dans le cas de pénétration des ions chlorures dans le béton, car dans ce cas là ces espèces sont des ions chargées. De plus, la solution interstitielle du béton n'est pas une solution idéale.

En Régime transitoire (instationnaire), la seconde loi de Fick qui fait apparaître le paramètre temps intervient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla J_e \dots \dots \dots (IV.4)$$

On obtient $\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots \dots \dots (IV.5)$

Cette dernière expression fait intervenir le coefficient de diffusion apparent D_a qui est fonction du coefficient de diffusion effectif et de l'isotherme de fixation des chlorures.

IV.2.2 Diffusion ionique

Dans une solution électrolytique, l'étude du transport des ions est plus complexe que la diffusion moléculaire. La solution interstitielle du béton est fortement concentrée en différentes espèces ioniques chargées électriquement, ce chargement électrique induit

un champ électrique au sein du milieu ce qui mène à des phénomènes d'attraction et de répulsion.

Le transport des particules dans ce cas là est exprimé par l'équation de Nernst-Planck comme suit:

$$N_i = -D_i \nabla C_i - Z_i W_i F C_i \nabla \phi + \mu C_i \dots\dots\dots(IV.6)$$

Dans laquelle le premier terme décrit la diffusion des ions en considérant l'effet du gradient de concentration, le second est lié à la migration des ions par le potentiel électrique local, le dernier terme traduit le transport des particules par convection sous l'effet de l'activité chimique.

D_i Coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

Z_i La valence

W_i La mobilité (s.mole/kg)

ϕ Le potentiel électrostatique de l'espèce i

μ La vitesse ($m.s^{-1}$)

F Constante de Faraday = 96485 (c.mole⁻¹)

Le potentiel électrique intervenant dans l'équation de Nernst-Planck, tient compte à la fois du potentiel interne qui traduit l'influence des interactions dues aux charges des ions et du potentiel électrique externe, qui peut exister pendant un essai de migration accéléré.

IV.2.2.1 Equation de conservation de masse

Les équations de conservation de la masse de chacun des éléments présents dans le milieu d'étude en phases liquide et solide et impliqués dans les réactions chimiques, constituent la base fondamentale de la modélisation. Ces équations prennent la forme générale suivante:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla N_i = R_i \dots\dots\dots(IV.7)$$

C_i est la concentration (mole.l⁻¹)

N_i le flux (mole.l⁻¹.s⁻¹)

R_i le taux de production ou de consommation de l'espèce ($\text{mole.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

IV.2.2.2 Equation d'électroneutralité

Afin de déterminer le potentiel électrique dans le système d'équations de Nernst-Planck, il est nécessaire de compléter le système par l'équation de Poisson ou d'électroneutralité. La condition d'électroneutralité réduit le nombre d'inconnues. Le milieu avec des espèces de charges positives et négatives doit vérifier la condition ci dessous:

$$\sum_i Z_i C_i = 0 \dots\dots\dots(\text{IV.8})$$

IV.2.3 Interactions des chlorures

Comme décrit dans le premier chapitre, Les hydrates du ciment ne sont pas inertes, ils réagissent avec les ions de la solution interstitielle par des réactions physico-chimiques. Les chlorures réagissent aussi avec les hydrates de la pâte de ciment. Ces interactions modifient la vitesse de pénétration des chlorures, d'où la nécessité de quantifier ces interactions afin de prédire la durée de vie des ouvrages.

Les ions chlorure se trouvent dans le béton sous deux forme:

Les ions chlorure présents dans le béton sont sous deux formes:

- **Chlorures libres C_f** (free chloride/chlorures libres) dans la solution aqueuse interstitielle des pores du béton. Ces ions se déplacent dans la phase liquide sous un gradient de concentration,
- **Chlorures liés C_b** (bound chloride/chlorures liés) physiquement ou chimiquement.

Ce type de chlorure dans un matériau cimentaire est soit adsorbé sur les parois des pores (fixation physique), soit lié chimiquement (fixation chimique) à des hydrates du ciment.

Les principaux composants du ciment Portland, qui peuvent réagir chimiquement avec les ions chlorures sont, les aluminates tricalciques (C_3A) et les aluminoferrites tetracalciques (C_4AF). Ils forment, respectivement des monochloroaluminates de calcium hydratés (ou sel de Friedel $C_3A.CaCl_2.10H_2O$) et des monochloroferrites de calcium hydratés ($C_3F.CaCl_2.10H_2O$) [2].

Les ions chlorures liés peuvent être adsorbés physiquement à la surface des produits d'hydratation lorsqu'il existe des sites d'adsorption positifs sur les hydrates chargés négativement. Ils peuvent également être incorporés dans la structure des amas

de C-S-H, dans la mesure où les C-S-H se trouvent sous forme de feuillets là où les ions chlorure pourraient être piégés [3].

Les seuils d'amorçage de la corrosion sont souvent exprimés en chlorures totaux pour des modalités expérimentales et plus rarement en chlorures libres (Chapitre I paragraphe I.).

Par conséquent, la fixation des chlorures est très importante puisqu'elle traduit la capacité du béton à piéger les chlorures et conditionne la quantité de chlorures libres nécessaire pour initier la corrosion des armatures d'acier.

La quantité de chlorures totale (c_t) présente dans la matrice cimentaire est donnée par l'équation :

$$C_t = C_f + C_b \dots \dots \dots (IV.9)$$

IV.2.3.1 Isothermes d'interactions chimiques

Les interactions chimiques entre les ions chlorures et la matrice cimentaire sont décrites par des isothermes d'interaction, ces dernières donnent la relation entre la quantité de chlorures liés et celle des chlorures libres en solution, en revanche, les isothermes d'interaction ne donnent pas d'indications sur les mécanismes de fixation et ne considère pas l'effet des autres ions en solution.

Les interactions ions-matrice, sont modélisées à partir de plusieurs formules empiriques telles que :

- ***Isotherme linéaire :***

La concentration des ions chlorures fixés est directement proportionnelle à la concentration dissoute à l'équilibre :

$$C_b = kC_f \dots \dots \dots (IV.10)$$

Où k est un terme empirique.

Des travaux expérimentaux ont montré que cette relation n'est pas linéaire [4, 5], elle est prise en considération uniquement pour des raisons de simplification [66].

- ***Isotherme de Freundlich :***

$$C_b = \mu C_f^\gamma \dots \dots \dots (IV.11)$$

Où μ et γ sont des coefficients empiriques.

Tang [4] indique que l'isotherme de Freundlich est plus adaptée à des concentrations en chlorures supérieures à 10 mol.m^{-3} . Pour Bigas [6], l'isotherme de Freundlich semble plus adaptée à de basses concentrations en chlorures ($< 560 \text{ mol.m}^{-3}$).

• **Isotherme de Langmuir :**

$$C_b = \alpha \frac{C_f}{1 + \beta C_f} \dots \dots \dots (IV.12)$$

Où α et β sont des coefficients empiriques.

Cette relation décrit une adsorption sur des sites qui possèdent la même énergie d'adsorption et n'introduit pas d'interaction entre les ions adsorbés. Selon Bigas [6], l'isotherme de Langmuir est adoptée pour des concentrations élevées $> 560 \text{ mol.m}^{-3}$.

IV.2.4 Développement du modèle

IV.2.4.1 Hypothèses du modèle

La modélisation s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- les pores sont saturés.
- la convection est négligée. Le matériau étant saturé, la convection due à l'effet de capillarité est absente.
- la température est considérée constante, uniforme et égale à 25°C.
- En absence d'un potentiel imposé, le phénomène de migration est aussi négligé.
- les conditions aux limites sont constantes.
- la porosité n'évolue pas au cours du temps.
- La composition de la solution interstitielle constituée par l'eau libre varie avec l'âge du matériau.

Au terme des réactions d'hydratation elle contient quelque mmol/l de calcium, une dizaine de mmol/l de sulfates et plusieurs centaines de mmol/l d'alcalins (sodium et potassium) [7]. Donc nous pouvons négliger les concentrations de calcium et de sulfates par rapport à celle du sodium et potassium. De ce fait, Quatre ions sont pris en considération ; Na^+ , K^+ , OH^- et Cl^- .

IV.2.4.2 Equations du modèle

La modélisation du transport des différents ions considérés dans cette partie d'étude est régie par l'équation de Nernst-Planck (IV.6) combinée à celle de la conservation de masse (IV.7), l'équation obtenue est :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(-D_i \nabla C_i - Z_i W_i F C_i \nabla \phi + \mu C_i) = R_i \dots \dots \dots (IV.13)$$

Le transport par convection est négligé, donc l'équation (IV.13) devient

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(-D_i \nabla C_i - Z_i U_{m,j} F C_i \nabla V) = R_i \dots \dots \dots (IV.14)$$

Le système d'équations à résoudre est donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(-D_i \nabla C_i - Z_i U_{m,j} F C_i \nabla V) = R_i \\ \nabla N^V = F \sum_i Z_i R_i \\ N_i = -D_i \nabla C_i - Z_i U_{m,j} F C_i \nabla V \\ N^V = F \sum_i Z_i (-D_i \nabla C_i - Z_i U_{m,j} F C_i \nabla V) \\ \sum_i Z_i C_i = 0 \end{array} \right.$$

Système détaillé pour les quatre types d'ions:

• **Les ions Cl⁻:**

$$\frac{\partial C_{Cl}}{\partial t} + \nabla(-D_{Cl} \nabla C_{Cl} + U_{m,Cl} \nabla V) = R_{Cl} \dots \dots \dots (IV.15)$$

$$N_{Cl} = -D_{Cl} \nabla C_{Cl} + U_{m,Cl} F C_{Cl} \nabla V \dots \dots \dots (IV.16)$$

• **Les ions Na⁺:**

$$\frac{\partial C_{Na}}{\partial t} + \nabla(-D_{Na} \nabla C_{Na} + U_{m,Na} \nabla V) = R_{Na} \dots \dots \dots (IV.17)$$

$$N_{Na} = -D_{Na} \nabla C_{Na} + U_{m,Na} F C_{Na} \nabla V \dots \dots \dots (IV.18)$$

• **Les ions K⁺:**

$$\frac{\partial C_K}{\partial t} + \nabla(-D_K \nabla C_K + U_{m,K} \nabla V) = R_K \dots \dots \dots (IV.19)$$

$$N_K = -D_K \nabla C_K + U_{m,K} F C_K \nabla V \dots \dots \dots (IV.20)$$

• **Les ions OH⁻:**

$$\frac{\partial C_{OH}}{\partial t} + \nabla(-D_{OH} \nabla C_{OH} + U_{m,OH} \nabla V) = R_{OH} \dots \dots \dots (IV.21)$$

$$N_{OH} = -D_{OH} \nabla C_{OH} + U_{m,OH} F C_{OH} \nabla V \dots \dots \dots (IV.22)$$

Pour résoudre les systèmes d'équations ci-dessus, nous avons besoin de déterminer les taux de production / consommation des réactions R_i.

IV.2.4.2.1 Isothermes d'interactions chimiques des chlorures

Le matériau étant saturé par la solution, on peut écrire la relation (IV.9) entre les concentrations comme suite:

$$C_{t,i} = pC_{f,i} + (1 - p)\rho_s C_{b,i} \dots \dots \dots (IV.23)$$

p ; porosité du matériau,

ρ_s ; masse volumique solide du matériau [Kg/m^3],

$C_{b,i}$; quantité de chlorures fixés sur la matrice cimentaire du matériau [mol/Kg de matériau sec],

$C_{f,i}$; concentration de l'ion i de la solution.

Si on remplace l'équation (IV.13) dans (IV.4) on obtient

$$\frac{\partial}{\partial t}(pC_{f,i} + (1 - p)\rho_s C_{b,i}) = -\nabla J_{eff,i} \dots \dots \dots (IV.24)$$

En dérivant le premier terme de l'équation, on obtient:

$$p \frac{\partial C_{f,i}}{\partial t} + (1 - p)\rho_s \frac{\partial C_{b,i}}{\partial t} = -\nabla J_{eff,i} \dots \dots \dots (IV.25)$$

La concentration des chlorures liés est calculée suivant l'isotherme de Langmuir;

$$C_{b,cl} = \alpha \frac{C_{f,cl}}{1 + \beta C_{f,cl}} \dots \dots \dots (IV.26)$$

En remplaçant dans l'équation (IV.15), nous obtenons:

$$p \frac{\partial C_{f,i}}{\partial t} + (1 - p)\rho_s \alpha \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C_{f,cl}}{1 + \beta C_{f,cl}} \right) = -\nabla J_{eff,cl} \dots \dots \dots (IV.27)$$

$$\text{donc: } -p \frac{\partial C_{f,cl}}{\partial t} - (1 - p)\rho_s \alpha \frac{\partial C_{f,cl} / \partial t}{(1 + \beta C_{f,cl})^2} = \nabla J_{eff,cl} \dots \dots \dots (IV.28)$$

Si on ajoute aux deux extrémités de l'équation le terme $\frac{\partial C_{f,cl}}{\partial t}$ on aura:

$$\frac{\partial C_{f,cl}}{\partial t} \left[1 - \left(p + (1 - p)\rho_s \frac{\alpha}{(1 + \beta C_{f,cl})^2} \right) \right] = \nabla J_{eff,cl} + \frac{\partial C_{f,cl}}{\partial t} \dots \dots \dots (IV.29)$$

$$\text{On peut écrire: } \nabla J_{eff,cl} + \frac{\partial C_{f,cl}}{\partial t} = R_{cl} \dots \dots \dots (IV.30)$$

$$\text{Donc} \quad R_{Cl} = 1 - \left(p + (1 - p)\rho_s \frac{\alpha}{(1 + \beta C_{f,Cl})^2} \right) \frac{\partial C_{f,Cl}}{\partial t} \dots\dots\dots (IV.31)$$

- Pour les ions Na

On suppose qu'il n'ya pas d'interaction entre les ions Na^+ et la matrice cimentaire, donc:

$$C_{t,Na} = pC_{f,Na} \dots\dots\dots (IV.32)$$

On remplace dans l'équation (IV.4), on obtient

$$p \frac{\partial C_{f,Na}}{\partial t} = -\nabla J_{eff,Na} \dots\dots\dots (IV.33)$$

A la fin, on peut écrire cette équation sous la forme:

$$(1 - p) \frac{\partial C_{f,Na}}{\partial t} = \nabla J_{eff,Na} + \frac{\partial C_{f,Na}}{\partial t} \dots\dots\dots (IV.34)$$

$$\text{donc:} \quad \frac{\partial C_{f,Na}}{\partial t} + \nabla J_{eff,Na} = R_{Na} \dots\dots\dots (IV.35)$$

$$\text{Alors:} \quad R_{Na} = (1 - p) \frac{\partial C_{f,Na}}{\partial t} \dots\dots\dots (IV.36)$$

- Pour le cas des ions K^+

On suppose qu'il n'ya pas d'interaction entre les ions K^+ et la matrice cimentaire, donc:

$$C_{t,K} = pC_{f,K} \dots\dots\dots (IV.37)$$

On remplace dans l'équation (IV.4), on obtient

$$p \frac{\partial C_{f,K}}{\partial t} = -\nabla J_{eff,K} \dots\dots\dots (IV.38)$$

A la fin, on peut écrire cette équation sous la forme:

$$(1 - p) \frac{\partial C_{f,K}}{\partial t} = \nabla J_{eff,K} + \frac{\partial C_{f,K}}{\partial t} \dots\dots\dots (IV.39)$$

$$\text{donc} \quad : \frac{\partial C_{f,K}}{\partial t} + \nabla J_{eff,K} = R_K \dots\dots\dots (IV.40)$$

$$\text{Alors:} \quad R_K = (1 - p) \frac{\partial C_{f,K}}{\partial t} \dots\dots\dots (IV.41)$$

Pour la concentration des ions OH^- , elle est déduite par la relation d'électroneutralité (IV.8).

IV.2.4.2.2 Effet de l'interaction chimique des cations de sodium et de potassium avec la matrice cimentaire

Les ions alcalins sont absorbés par les produits hydratés du ciment tels que les C-S-H [2]. Hong et Lasser [8] ont étudié l'adsorption des alcalins (Sodium et potassium) sur les C-S-H synthétisés. La quantité des alcalins réelle dans la solution interstitielle est donnée par les deux formules suivante:

$$[Na^+] = \frac{p[Na^+]_{libre}}{p+m_{CSH}R_{d,Na}} \dots\dots\dots (IV.42)$$

$$[K^+] = \frac{p[K^+]_{libre}}{p+m_{CSH}R_{d,K}} \dots\dots\dots (IV.43)$$

R_d [$cm^3 \cdot g^{-1}$ CSH] est la facteur de fixation. R_d est pris, respectivement, égal à 0.4 et 0.3 pour Na^+ et K^+ . [9]

m_{CSH} [$g \cdot cm^{-3}$] est la teneur en C-S-H dans le béton, pour une durée de 90 jours.

$m_{CSH} = 0,719$ [$g \cdot cm^{-3}$] et $p = 38,81$ [10].

IV.2.5 Mise en œuvre numérique du modèle

La détermination des concentrations critiques en ions chlorure au sein de l'échantillon est l'un des objectifs principaux de la résolution des équations du modèle présenté précédemment. Cette résolution dépend des conditions initiales ainsi que des conditions aux limites de l'échantillon. Nous présentons dans ce qui suit la méthode de résolution, les conditions initiales et aux limites ainsi que les entrées expérimentales du modèle.

IV.2.5.1 Méthode de résolution

Le transport des ions chlorures dans le milieu saturé est considéré ici comme unidimensionnel. La méthode numérique retenue pour résoudre le système d'équation est la méthode des éléments finis. Les simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel de calcul par élément finis Comsol 5.2

IV.2.5.1.1 Conditions initiales et conditions aux limites

Les conditions initiales dans ce modèle décrivent l'état d'un béton sain [11], en absence d'ions chlorure et dont le pH est égale à 13,03. Les conditions aux limites sont les conditions d'une eau saline avec une concentration de 35 g/l NaCl et un pH égal à 8,2.

D'après les formules et les valeurs du pH, montrées ci dessous, nous pouvons déterminer les concentrations des ions OH⁻ dans les deux cas (solution interstitielle du béton et eau de mer), par la suite et par la loi d'electroneutralité nous pouvons calculer les valeurs des concentrations des particules [K⁺].

➤ **pH des solutions**

Le pH est une manière d'exprimer la concentration en ions H⁺ dans une solution aqueuse. Cette échelle permet d'exprimer de faibles valeurs de concentration de manière plus pratique. Ainsi, les mesures du pH correspondent à différentes valeurs de concentrations en ions H⁺:

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = -\log [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

- Dans l'eau de mer le **pH=8**, alors on peut Calculer la concentration des ions [OH⁻] :

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = 14 - 8$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

$$[OH^-] = 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$[OH^-] = 10^{-3} \text{ mol/m}^3$$

$$\text{Par electroneutralité } [K^+] = 10^{-3} \text{ mol/m}^3$$

Tableau IV.1 Conditions initiales et conditions aux limites des concentrations

Espèces ioniques	Condition initiale (mmol/m ³)	Condition aux limites (mmol/m ³)
Cl ⁻	0	599
Na ⁺	25	599
K ⁺	83	10 ⁻³
OH	108	10 ⁻³

IV.2.5.1.2 Données du modèle

Les données prises dans le modèle de cette étude sont résumé dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 Données du modèle

Paramètres	Valeur	Réf
Masse volumique de béton sec	2605 (kg/m ³)	[12]
Constant gaz parfait	8,3143 (j/mol/K)	
Constant de faraday	96485 (C/mol)	
Diffusion ionique Cl ⁻	2,03 (m ² /s)	[13]
Diffusion ionique Na ⁺	1,30 (m ² /s)	[13]
Diffusion ionique OH ⁻	5,30 (m ² /s)	[13]
Diffusion ionique K ⁺	1,96 (m ² /s)	[13]
La porosité	0,15	[13]
La tortuosité	0,007874	[13]
Isotherme de Langmuir alpha	3,5.10 ⁻⁴	[14]
Isotherme de Langmuir beta	0,0016	[13]

IV.3 PARTIE 2- passivation de l'acier-

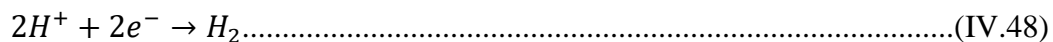
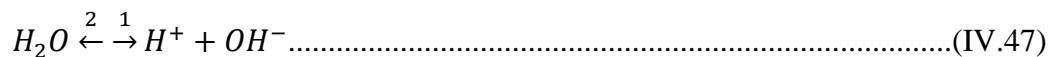
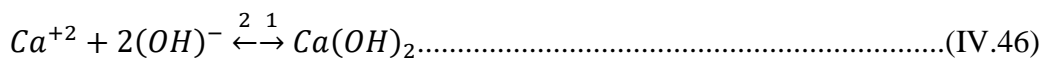
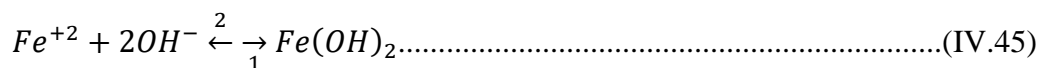
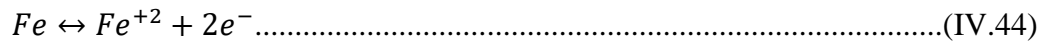
IV.3.1 Introduction

Compte tenu des résultats obtenus dans la première partie expérimentale (Chap.2), la modélisation doit tenir compte de la période de passivation de l'acier.

Cette partie de l'étude numérique a pour objectif de modéliser la passivation de l'acier dans un béton sain, juste avant l'intrusion des ions chlorures. Les paramètres de corrosion seront donnés grâce à un couplage, de transport d'espèces et de réactions chimiques.

IV.3.2 Hypothèses

- Le béton est supposée entièrement saturé, pour une première étude, on considère uniquement la réduction de l'hydrogène. Par la suite nous pouvons envisager la réduction de l'oxygène.
- Le pH de la solution interstitielle est pris égal à 12.6, (la présence de chaux à l'équilibre avec une solution aqueuse fixe le pH (12,6 à 25 °C)).
- D'après Pourbaix, et pour simplifier l'étude, on considère que pour un pH=12.6, nous avons les substances (Fe, Fe⁺², Fe(OH)₂).
- Les réactions chimiques considérées dans le modèle se passent dans la double couche électrique du métal.
- Les réactions chimiques considérées à l'interface acier béton sont:



Nous considérons 6 espèces chimiques, Ca⁺², Fe⁺², OH⁻, H⁺, H₂ et Fe(OH)₂, l'ion Ca⁺² est rajouté pour assurer l'électroneutralité du système.

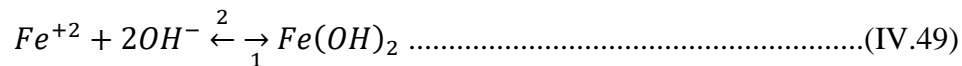
- La réaction 1; correspond à la dissolution du métal,
- La réaction 2; correspond à la formation du film passif Fe(OH)₂,
- Les réactions 3 et 4; correspondent au milieu qui est en contact avec l'acier,
- et la réaction 5; correspond à la réduction de l'hydrogène.

IV.3.3 Développement du model

L'approche utilisée est basée sur la résolution des équations de transport-réaction en une seule dimension. Le transport des ions est décrit par l'équation de Nernst Planck (IV.13) combiné à la conservation de masse (IV.4):

IV.3.3.1 Expressions des taux de consommation\production des réactions chimiques

Première réaction chimique



En appliquant la loi de l'équilibre, le taux de cette réaction est:

$$R_{Fe^{+2}} = Kf_{Fe^{+2}}[Fe^{+2}][OH^{-}]^2 - Kb_{Fe^{+2}}[Fe(OH)_2] \dots\dots\dots (IV.50)$$

Donc $R_{Fe^{+2}} = Kf_{Fe^{+2}}[Fe^{+2}][OH^{-}]^2 - Kb_{Fe^{+2}} \dots\dots\dots (IV.51)$

Pour la constante de solubilité Kps de cette première réaction nous avons [15];

$$K_{ps} = 4.87 \times 10^{-17} \left[\frac{m^6}{mol^2} \right] \dots\dots\dots (IV.52)$$

Si nous prenons $Kf_{Fe^{+2}} = 10^{-3} \frac{m^6}{mol^2 s}$ nous aurons $Kb_{Fe^{+2}} = 0.20534 \times 10^{14} \frac{1}{s}$

Taux de production des ions $Fe^{+2} = R_{Fe^{+2}}$

Taux de consommation des ions $Fe^{+2} = - R_{Fe^{+2}}$

Taux de production des ions $OH^{-} = 2R_{Fe^{+2}}$

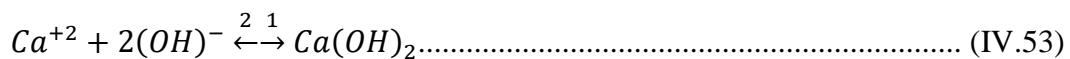
Taux de consommation des ions $OH^{-} = - 2R_{Fe^{+2}}$

Le précipité $[Fe(OH)_2]$ est un produit instable donc:

Taux de production de l'espèce $Fe(OH)_2 = R_{Fe^{+2}}$

Taux de consommation de l'espèce $Fe(OH)_2 = - R_{Fe^{+2}}$

Deuxième réaction chimique



En appliquant la loi de l'équilibre, le taux de cette réaction est:

$$R_{Ca^{+2}} = Kf_{Ca^{+2}}[Ca^{+2}][OH^{-}]^2 - Kb_{Ca^{+2}}[Ca(OH)_2] \dots\dots\dots (IV.54)$$

$$[Ca(OH)_2] = 1 \left[\frac{mol}{m^3} \right] \dots\dots\dots (IV.55)$$

Donc:

$$R_{Ca^{+2}} = Kf_{Ca^{+2}}[Ca^{+2}][OH^-]^2 - Kb_{Ca^{+2}} \dots \dots \dots (IV.56)$$

Pour la constante de solubilité K_{ps} de cette première réaction nous avons [15];

$$K_{ps} = 5.02 \times 10^{-6} \left[\frac{m^6}{mol^2} \right]$$

Si on prend $Kf_{Fe^{+2}} = 1 \frac{m^6}{mol^2 s}$ donc on aura $Kb_{Fe^{+2}} = 0.2 \times 10^6 \frac{1}{s}$

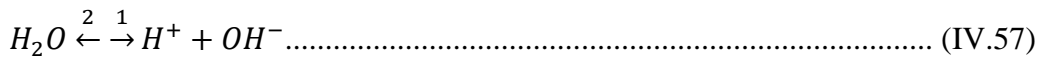
Taux de production de $Ca^{+2} = +R_{Ca^{+2}}$

Taux de consommation de $Ca^{+2} = -R_{Ca^{+2}}$

Taux de production des ions $OH^- = 2R_{Ca^{+2}}$

Taux de consommation des ions $OH^- = -2R_{Ca^{+2}}$

Ionisation de l'eau



En équilibre, le taux de cette réaction est donné par:

$$R_{H_2O} = Kf_{H_2O} - Kb_{H_2O}[H^+][OH^-] \dots \dots \dots (IV.58)$$

Pour la constante d'équilibre de l'eau nous avons:

$$K_{H_2O} = \frac{Kf_{H_2O}}{Kb_{H_2O}} \dots \dots \dots (IV.59)$$

Avec $K_{H_2O} = 1 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 / m^6$ à pH = 13

En prenant $Kf_{H_2O} = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Alors $Kb_{H_2O} = 1 \times 10^5 \text{ m}^6 / \text{mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Taux de production de $H^+ =$ Taux de production de $OH^- = R_{H_2O}$

IV.3.3.2 Equations de transport des espèces chimiques:

Pour chaque espèces chimique, ci dessous nous pouvons écrire l'équation de son transport couplé au taux de sa réaction;

- pour les ions Fe^{+2}

$$D_{Fe^{+2}} \left[\frac{d^2[Fe^{+2}]}{dx^2} \right] + \frac{2F}{RT} \frac{d}{dx} \left([Fe^{+2}] \frac{d\phi}{dx} \right) = (Kf_{Fe^{+2}}[Fe^{+2}][OH^-]^2 - Kb_{Fe^{+2}}) \dots \dots \dots (IV.60)$$

- pour les ions OH⁻

$$D_{OH^-} \left[\frac{d^2[OH^-]}{dx^2} \right] - \frac{F}{RT} \frac{d}{dx} \left([OH^-] \frac{d\phi}{dx} \right) = 0.5(Kf_{Fe^{+2}}[Fe^{+2}][OH^-]^2 - Kb_{Fe^{+2}}) - 0.5(Kf_{Ca^{+2}}[Ca^{+2}][OH^-]^2 - Kb_{Ca^{+2}}) \dots \dots \dots (IV.61)$$

- Pour les ions H⁺

$$D_{H^+} \left[\frac{d^2[H^+]}{dx^2} \right] + \frac{F}{RT} \frac{d}{dx} \left([H^+] \frac{d\phi}{dx} \right) = -(Kf_{H_2O} - Kb_{H_2O}[H^+][OH^-]) \dots \dots \dots (IV.62)$$

- Pour les ions Ca⁺²

$$D_{Ca^{+2}} \left[\frac{d^2[Ca^{+2}]}{dx^2} \right] + \frac{2F}{RT} \frac{d}{dx} \left([Ca^{+2}] \frac{d\phi}{dx} \right) = (Kf_{Ca^{+2}}[Ca^{+2}][OH^-]^2 - Kb_{Ca^{+2}}) \dots \dots \dots (IV.63)$$

- Pour H₂

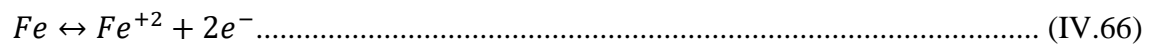
$$D_{H_2} \left[\frac{d^2[H_2]}{dx^2} \right] = 0 \dots \dots \dots (IV.64)$$

- Pour Fe(OH)₂

$$D_{Fe(OH)_2} \left[\frac{d^2[Fe(OH)_2]}{dx^2} \right] = -(Kf_{Fe(OH)_2} - Kb_{Fe(OH)_2}[Fe^{+2}][OH^-]^2) \dots \dots \dots (IV.65)$$

IV.3.3.3 Courants électriques des réactions électrochimiques

Pour l'oxydation du métal



La vitesse de réaction est donnée par :

$$-\frac{\partial[Fe^{+2}]}{\partial t} = \frac{\partial[Fe]}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{\partial(e^-)}{\partial t} = -\frac{1}{2F} \frac{dQ}{dt} \dots \dots \dots (IV.67)$$

Où : Q est la quantité d'électricité correspondante.

Le taux de cette réaction est donc :

$$R = \frac{-i_a}{2F} = v_a \text{ (vitesse anodique)} \dots \dots \dots (IV.68)$$

Par convention de signe, le flux de dissolution s'écrit :

$$J_{diss} = \frac{i_a}{2F} \dots \dots \dots (IV.69)$$

Nous avons à l'anode un flux de dissolution J_{diss}

Pour la réduction de l'hydrogène



La vitesse de réaction s'écrit:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial [H^+]}{\partial t} = \frac{\partial [H_2]}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{\partial (e^-)}{\partial t} = -\frac{1}{2F} \frac{\partial Q'}{\partial t} \dots\dots\dots (IV.71)$$

Où Q' est la quantité d'électricité correspondante.

Le taux de cette réaction est donc:

$$R = \frac{-i_c}{2F} = v_c \text{ (vitesse anodique)} \dots\dots\dots (IV.72)$$

$$\text{Nous obtenons: } \frac{\partial [H_2]}{\partial t} = -\frac{1}{2F} \frac{\partial Q'}{\partial t} \dots\dots\dots (IV.73)$$

$$\text{Alors: } \frac{\partial [H_2]}{\partial t} = -\frac{i_c}{2F} = -J_{H^+} \dots\dots\dots (IV.74)$$

$$\text{Et } -\frac{1}{2} \frac{\partial [H^+]}{\partial t} = -\frac{1}{2F} \frac{\partial Q'}{\partial t} \dots\dots\dots (IV.75)$$

$$\text{Donc } -\frac{\partial [H^+]}{\partial t} = \frac{i_c}{F} = J_{H_2} \dots\dots\dots (IV.76)$$

A la cathode nous avons un flux de réduction des ions H^+ et un flux de production de l'hydrogène (signe par convention).

IV.3.3.4 Calcul des potentiels de réactions

D'après Nernst nous avons le potentiel d'équilibre selon la relation:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{product}}{a_{reactant}} \right] \dots\dots\dots (IV.77)$$

Pour la réaction de dissolution du fer (IV.44):

Le potentiel d'oxydation (dissolution) est:

$$E_{ox} = E_{Fe/Fe^{+2}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln [F_e^{+2}] \dots\dots\dots (IV.78)$$

$$E_{OX} = -0.44 + 0.30 \log [F_e^{+2}] \dots\dots\dots (IV.79)$$

Pour la réaction de réduction de l'hydrogène (IV.48):

$$E_{red} = E_{(H^+/H_2)}^\circ + 0.059 \log [H^+] \dots\dots\dots (IV.80)$$

$$E_{red} = 0.059 \log [H^+] \dots\dots\dots (IV.81)$$

$$\text{D'autre part le } pH = -\log [H^+] \dots\dots\dots (IV.82)$$

Pour le potentiel de réduction devient:

$$E_{red} = -0.059 * pH \dots\dots\dots (IV.83)$$

IV.3.1.8 Géométrie du model

Pour cette étude nous avons choisi d'établir un model simplifié à une dimension (1D), de longueur L. Cette longueur représente la double couche de réactions, en fonction du nombre et des coefficients de diffusion des espèces considérées.

La figure IV.1 schématise le model considéré ; le point 1 représente le béton, le point 2 représente le métal et la zone 3 représente la solution (Interface béton/acier), où ont lieu les réactions électrochimiques.

Pour ce model nous considérons que l'anode et la cathode sont superposées.

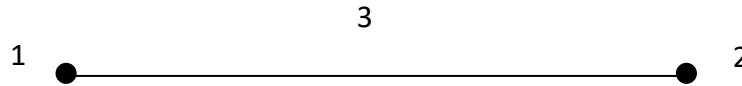


Figure IV.1 Schéma du model étudié (1D)

IV.3.1.9 Conditions aux limites

Espèces chimiques	Ca ⁺²	Fe ⁺²	OH ⁻	H ⁺	H ₂	Fe(OH) ₂
Concentration [mol/m ³]	Condition d'électroneutralité	[Fe ⁺²](0)	[OH ⁻](0)	[H ⁺](0)	0	[Fe(OH) ₂](0)

Pour le point 1, nous considérons les concentrations des espèces suivantes: [OH⁻](0), [H⁺](0) et [Ca⁺²](0) (Condition d'électroneutralité).

Pour le point 2, nous considérons les concentrations suivantes: [Fe⁺²](0), [H₂]=0, [Fe(OH)₂](0), [OH⁻](0), [H⁺](0) et [Ca⁺²](0).

Remarque: pour la concentration de Fe⁺², d'après Pourbaix : nous ne pouvons parler de corrosion que si la limite des concentrations des espèces est de 10⁻⁶ mol/l.

Les valeurs des OH⁻ et des H⁺ sont obtenus à partir de la valeur du pH.

A l'équilibre, nous avons:

$$Fe(OH)_2(0) = \frac{Kf_{Fe^{+2}}[Fe^{+2}][OH^{-}]^2}{Kb_{Fe^{+2}}} \dots\dots\dots (IV.84)$$

IV.3.1.10 Conditions initiales

Espèces chimiques	Ca ⁺²	Fe ⁺²	OH ⁻	H ⁺	H ₂	Fe(OH) ₂
Concentration [mol/m ³]	Condition d'électroneutralité	0	[OH ⁻](0)	[H ⁺](0)	0	0

IV.4 RESULTATS

Les résultats obtenus à partir de la méthode numérique pour résoudre le système d'équation est la méthode des éléments finis. Les simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel de calcul par élément finis Comsol 5.2 et sont représentés sous forme des courbes et figures.

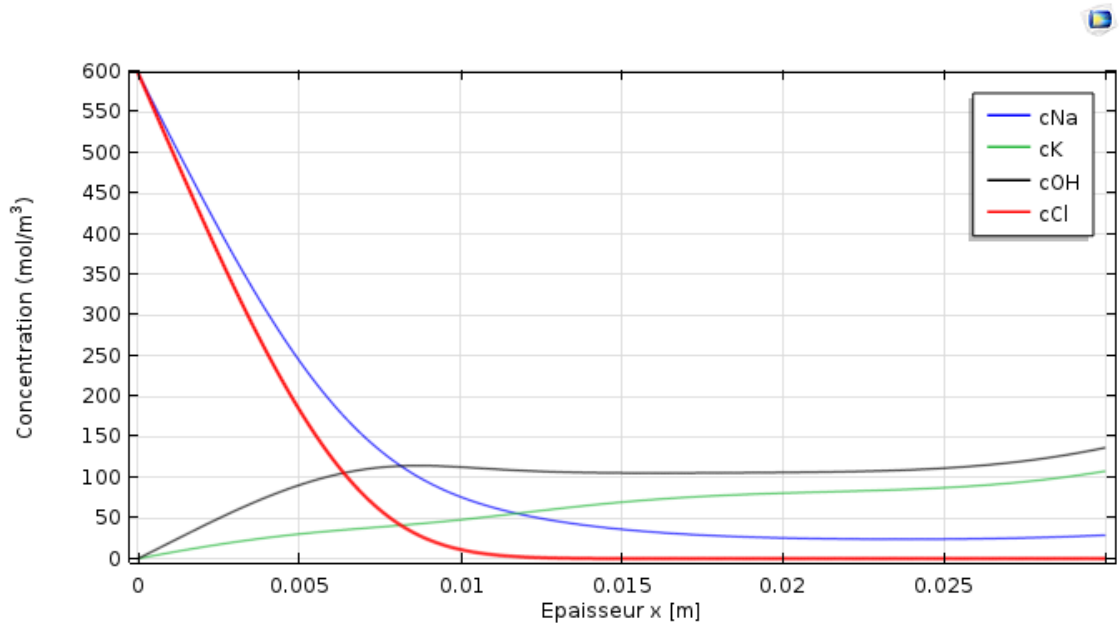


Figure IV.2 Profils des concentrations des ions (Na^+ , K^+ , OH^- et Cl^-) en fonction de l'épaisseur du béton ($t = 10^7$ sec.).

La figure (IV.2) présente les profils des quatre ions (Cl^- , OH^- , Na^+ et K^+) pris en compte dans cette simulation. Les différences de concentrations entre la solution interstitielle du béton et la solution saline dans laquelle se trouve le béton, font apparaître les profils des concentrations des deux ions (Cl^- et Na^+), par contre pour les deux autres ions (OH^- et K^+) on remarque une augmentation des valeurs.

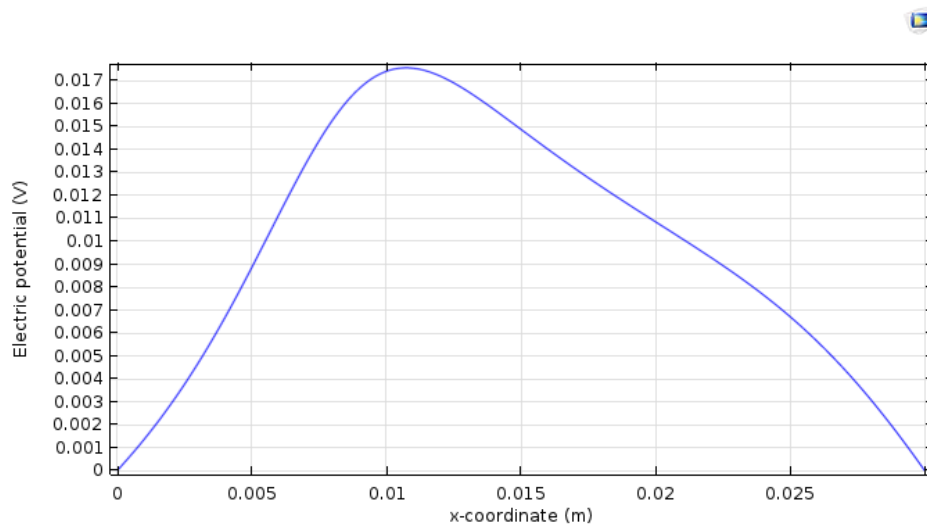


Figure IV.3 Profil du potentiel électrique à l'intérieur de la matrice cimentaire ($t = 10^7$ sec.).

La figure IV.3 montre que le potentiel électrique au sein de la matrice cimentaire, s'annule pour les deux positions (0 et 3) cm, il n'y a pas de champs électrique imposé, la migration des ions étant supposée naturelle.

Au sein du milieu poreux, on constate l'existence d'un champ électrique qui s'explique par le mouvement des différentes espèces (anions et cations) dans milieu considéré. La valeur du potentiel électrique augmente jusqu'à la valeur de 170 mV, puis par la suite la valeur du potentiel chute. Cette augmentation observée est signalée dans la zone du front de diffusion et de migration.

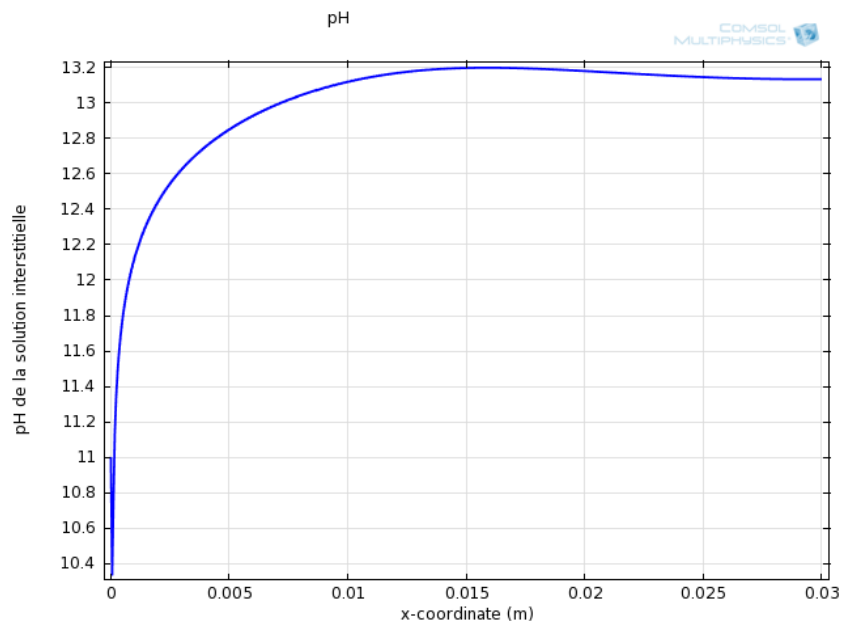


Figure IV.4 Profil du pH de la solution interstitielle du béton ($t = 10^7$ sec.).

La figure (IV.4) présente le profil du pH dans la solution interstitielle du béton, les valeurs du pH allant de 8 jusqu'à la valeur de 13,25. Nous remarquons que la valeur du pH n'a pas changé, malgré la durée d'immersion d'une année. L'ajout des chlorures sous forme NaCl n'influe pas sur les valeurs du pH pour la période de calcul.

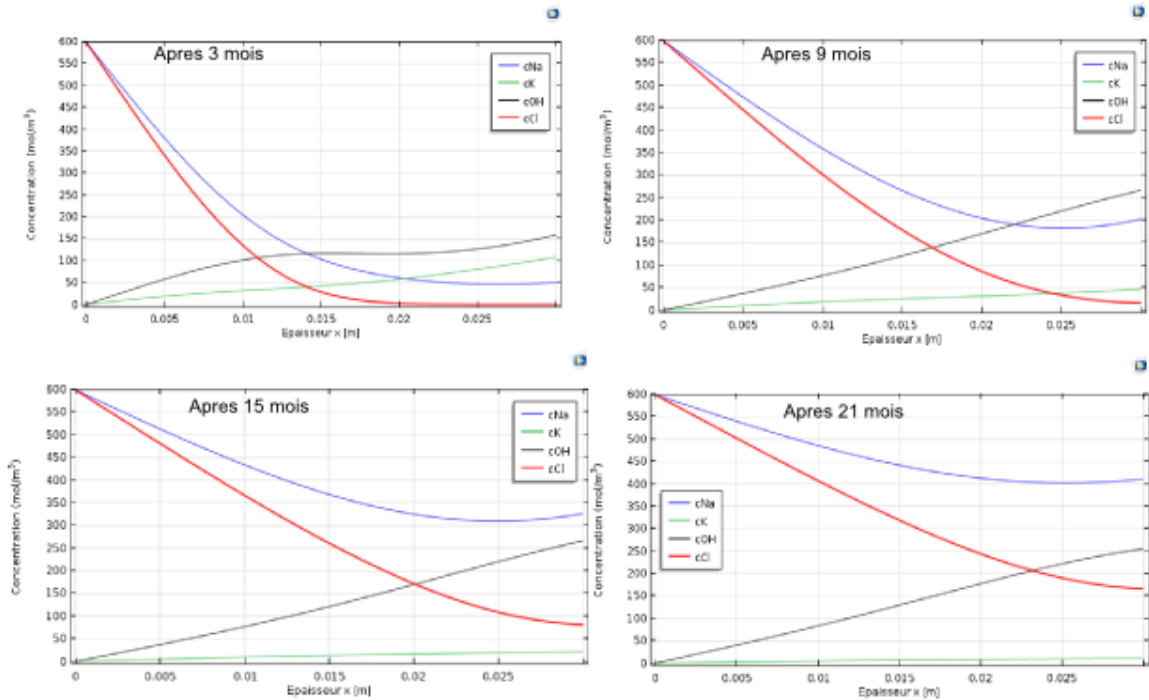


Figure IV.5 Profils des concentrations des ions (Na^+ , K^+ , OH^- et Cl^-) en fonction de l'épaisseur pour différentes périodes de calcul.

Le rapport $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$ semble être le paramètre le plus précis à tenir compte pour estimer le risque de corrosion. Les résultats de la modélisation du transport multi-espèces illustrés par la figure IV.5, donnent différentes valeurs de ce rapport

Pour $t = 3$ mois $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 0.65 \times 10^{-4}$

Pour $t = 9$ mois $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 0.068$

Pour $t = 15$ mois $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 0.304$

Pour $t = 21$ mois $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 0.652$

Pour $t = 21$ mois, la corrosion est déjà initiée, en se référant au seuil critique de Haussman (Chap. 1), l'acier de l'armature se corrompt. Pour cette même période de calcul, la valeur du pH ne change pratiquement pas $\text{pH}=13,2$ malgré l'initiation de la corrosion.

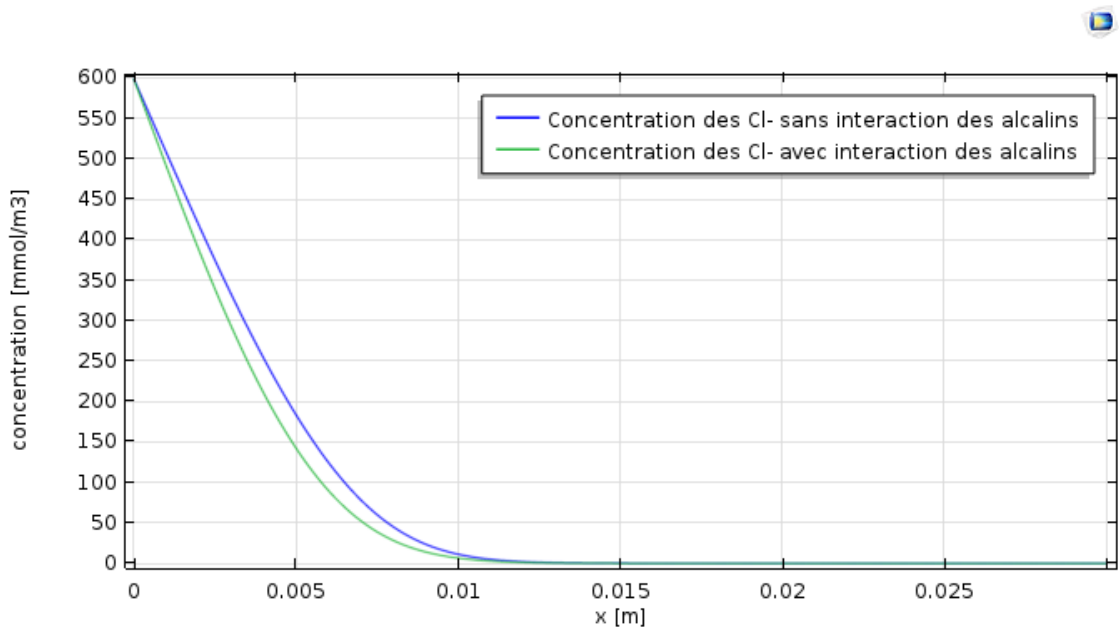


Figure IV.6 Profils des ions chlorures avec et sans réaction ($t = 10^7$ sec).

Sur la figure IV.6 nous remarquons que pour la période de calcul d'environ 3 mois, l'effet de l'interaction des alcalins (sodium et potassium) sur le profil des ions chlorures est négligeable. Par conséquent, l'effet de cette interaction sur la valeur du seuil de corrosion est aussi négligeable.

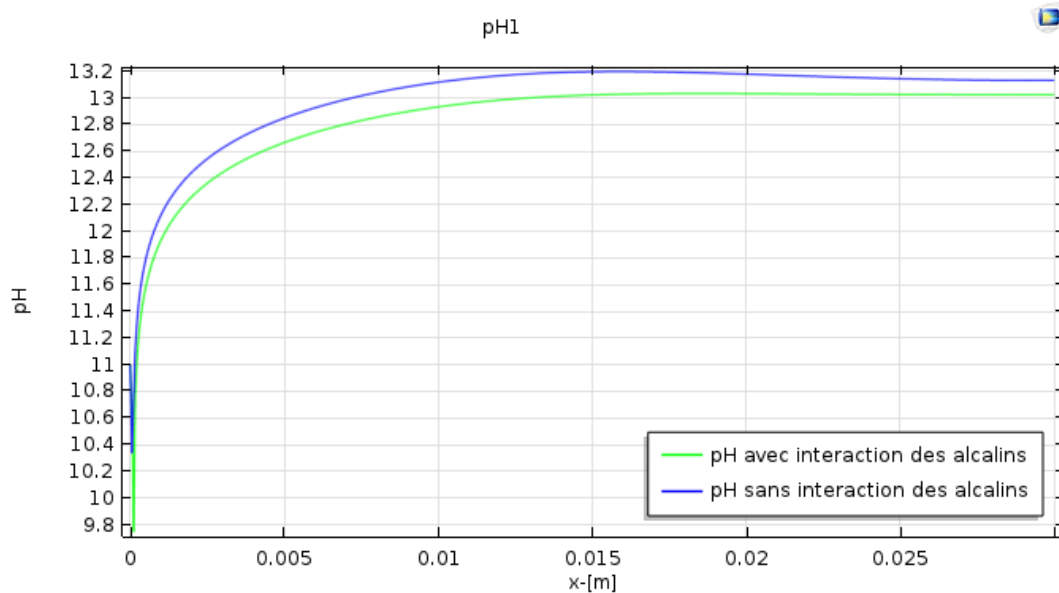


Figure IV.7 Profils du pH de la solution interstitielle du béton, avec et sans réaction

La figure IV.7 montre que l'effet de l'interaction des alcalins avec la matrice cimentaire sur les valeurs du pH de la solution interstitielle est négligeable pour la

période de calcul. Cette constatation, comme dans le cas du profil des ions chlorure, doit être vérifiée pour des périodes de calcul plus importantes.

IV.5 CONCLUSION

La simulation du transport ionique multi espèces couplée aux interactions physico chimique aux sein du béton nous a permis de prédire le temps nécessaire pour l'initiation de la corrosion de l'armature d'acier.

Par simulation numérique, nous avons pu montrer que les valeurs du pH de la solution interstitielle des pores de béton ne sont pas affectées par l'intrusion des ions chlorures.

Pour une période de calcul de 3 mois, l'interaction des alcalins avec la matrice cimentaire n'influe pas sur les profils du pH et des ions chlorures.

Compte tenue des résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre II, cette modélisation devrait tenir compte de la période de passivation de l'acier des armatures de béton. Par conséquent la durée de vie de la structure sera reconsidérée.

Dans la deuxième partie et pour d'éventuels travaux en perspective, nous avons développé des réactions chimiques à l'interface béton/acier en absence des ions chlorures.

Cette modélisation peut être complétée par l'introduction d'un ou de plusieurs paramètres en vue d'une prédiction de la durée de vie pour une éventuelle planification d'une réparation réelle.

IV.6 REFERENCES

- [1] L.O. Nilsson, E. Poulsen, P. Sandberg, H.E. Sorensen, and O. Klinghoffer, Chloride Penetration Into Concrete-State of the Art, The Danish Road Directorate, Copenhagen, 1996.
- [2] H.F.W Taylor, “A method for predicting alkali ion concentration in cement pore solution”, *Adv. Cem. Res.*, vol. 1, pp. 5—16, 1987.
- [3] J.J. Beaudoin, V.S. Ramachandran, and R.F. Feldman, “Interaction of chloride and c-s-h”, *Cement and Concrete Research*, vol. 20, no. 6, pp. 875—883, 1990.
- [4] L. Tang and L.O. Nilsson, “Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars”, *Cement and Concrete Research*, vol. 23, pp. 247—253, 1993.
- [5] O. Francy, *Modelisation de la Penetration Des Ions Chlorures Dans Les Mortiers Partiellement Satures En Eau*, PhD thesis, Université Paul Sabatier, 1998.
- [6] J. Bigas, *La diffusion des ions chlore dans les mortiers*, PhD thesis, INSA de Toulouse, 1994.
- [7] P. Longuet, *Essais électrochimiques de la protection des armatures par des ciments CLK*, *Bulletin de l’Association pour le Développement de l’Emploi des Ciments au Laitier et Métallurgiques*, vol. 11, (1973).
- [8] S.Y. Hong and F.P. Glasser, “Alkali binding in cement paste : Part i. the c-s-h phase”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 1893—1903, 1999.
- [9] H.J.H. Brouwers and R.J. Van Eijk, Alkali concentration of pore solution in hydrating OPC, *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, pp. 191-196., 2003.
- [10] T.Q. Nguyen, *Modélisation physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires. Thèse de doctorat, Laboratoire central des ponts et chaussées. 2007*
- [11] H. Friedmann, O. Amiri, A. Aït-Mokhtar, and P. Dumargue. A direct method for determining chloride diffusion coefficient by using migration test. *Cement and Concrete Research*, 34(11) :1967-1973, 2004.
- [12] A. V. Saetta, R. V. Scotta et R. V. Vitaliani: Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete. *Materials Journal*, 1993.
- [13] V.S. Ramachandran, R.C. Seeley et G.M. Polomark: Free and combined chloride in hydrating cement and cement compounds. *Materials and Structures*, 19:285{289, 1984
- [14] A. Soufi, *Etude de la durabilité des systeme béton armé mortise de reparation en milieu marin*, These PhD, Université de La Rochelle, France, 2013.
- [15] *Handbook of chemistry and physics*, 84th Edition, CRC PRESS, 2003-2004.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le travail réalisé dans cette thèse a permis de mieux comprendre les mécanismes du processus de corrosion de l'acier des armatures dans le béton. L'étude varie de l'expérimental à la modélisation numérique afin de donner des explications, concernant la passivation et la dépassivation des armatures de l'acier dans les structures en béton, fondées sur les résultats obtenus.

Les résultats de l'étude nous ont permis de conclure :

- L'armature d'acier présente un état de surface, qui par son hétérogénéité, est favorable au processus de corrosion dans un environnement aqueux, en présence d'agents agressif.
- La valeur du pH de la solution interstitielle des pores du béton reste fortement alcaline après l'ajout des ions chlorures.
- Les origines des ions chlorure dans le béton armé donnent différentes valeurs du seuil de corrosion.
- La faible teneur en oxygène dans les solutions de tests n'affecte pas l'initiation du processus de corrosion
- En absence de NaCl, la protection de l'acier d'armature est due essentiellement et la formation d'une couche hétérogène constituant un film mince d'oxydes, riche en hématite, composée essentiellement de goethite, d'oxyde α -Fe₂O₃, d'oxyde γ -Fe₂O₃ et de lépidocrocite. Le film passif s'épaissit en fonction du temps et devient plus riche en oxydes
- Le film protecteur d'oxydes formés à la surface du métal est recouvert d'un dépôt riche en particules de calcium qui contribuent à la protection de la surface de l'acier.
- La présence d'ions chlorure dans le béton frais depuis le début de la fabrication nuit à la bonne formation et à la bonne stabilité des oxydes formés sur la surface du métal. Après intrusion des ions chlorures, la surface du métal développe moins d'oxydes de fer.
- La corrosion de la surface est une corrosion localisée par piqûres. A l'intérieur, elles sont riches en Cl, O, C et P. Le maintien de l'électroneutralité est assuré par la migration des ions chlorures du milieu extérieur vers l'intérieur de la piqûre. Les ions calcium et fer, sont transportés loin de l'anode.
- Les produits de corrosion formés sur des zones actives de corrosion sont volumineux et sont composés essentiellement d'hématite et de goethite.

- la simulation numérique du transport multi espèces au sein de la matrice cimentaire dans le cas d'une diffusion naturelle, permet de prédire la durabilité de la structure de béton dans des conditions bien définies, cette approche doit tenir compte du phénomène de passivation de la surface du métal, par conséquent de nouvelles valeurs critiques seront déterminées.

Titre : Modélisation du processus de corrosion dans le béton armé induite par les chlorures

Résumé : Le comportement électrochimique des aciers d'armature, dans deux solutions simulant la solution interstitielle des pores du béton, est étudié par les méthodes du potentiel libre (OCP) et $I=f(E)$. Nous avons étudiés l'effet de la couche passive, afin de déterminer de nouvelles valeurs du seuil critique de corrosion des ions chlorures. Des tests électrochimiques (potentiel de corrosion et vitesse de corrosion) ont permis d'évaluer et de comparer quantitativement les paramètres de corrosion. Les résultats, montrent que les origines des ions chlorure dans le béton armé mènent à des valeurs différentes des seuils de corrosion. La couche passive se comporte comme une barrière physico-chimique et la corrosion a lieu à des seuils de concentration de NaCl plus élevés.

La deuxième partie expérimentale porte, sur la caractérisation qualitative des produits de corrosion formés à la surface des aciers, afin de comprendre et d'analyser les différents processus et réactions chimiques qui ont conduit à la formation des produits de corrosion. Les surfaces des échantillons ont été examinées au microscope optique, au microscope électronique à balayage et par la spectroscopie Raman. Les produits de corrosion ont été caractérisés par la spectroscopie Mössbauer et la spectroscopie Raman. La micrographie a révélé une couche passive hétérogène. Les résultats, obtenus par spectroscopie Raman, montrent une présence riche d'Hématite, d'autres oxydes tels que la Maghemite, la Lepidocrocite et la Goethite sont également présents à des concentrations beaucoup plus faibles. La présence d'ions chlorure dans du béton frais au début de la fabrication nuit à la formation et à la stabilité des oxydes sur la surface de l'acier. Les résultats Mössbauer confirment que les produits de corrosion formés sur des zones actives de corrosion sont composés essentiellement d'hématite et de goethite. Dans la partie numérique, une simulation unidimensionnel du transport multi-espèces des ions chlorures, basé sur l'équation de Nernst-Planck, a été créée. La simulation de transport ionique est suivie d'un modèle décrivant les réactions électrochimiques conduisant à la passivation de la surface de l'armature.

Mots clés : Corrosion des armatures, Ions chlorures, Film passif, Solution interstitielle, Béton saturé, Transport ionique, Microscope électronique à balayage, Spectroscopie Raman.

Title: Modeling the corrosion process in chloride-induced reinforced concrete

Abstract: The electrochemical behavior of reinforcement steels, in two solutions simulating the interstitial solution of concrete pores, is studied by the free potential (OCP) and $I = f(E)$ methods. We studied the effect of the passive layer in order to determine a new critical values of the chloride ion corrosion threshold. Electrochemical tests (corrosion potential and corrosion rate) made it possible to evaluate and compare the corrosion parameters quantitatively. The results show that the origins of chloride ions in reinforced concrete lead to different values of the corrosion thresholds. The passive layer behaves like a physicochemical barrier and corrosion takes place at higher NaCl concentration thresholds.

The second experimental part focuses on the qualitative characterization of corrosion products formed on the surface of steels in order to understand and analyze the different processes and chemical reactions that led to the formation of corrosion products. The surfaces of the samples were examined under an optical microscope, a scanning electron microscope and Raman spectroscopy. The corrosion products were characterized by Mössbauer spectroscopy and Raman spectroscopy. The micrograph revealed a heterogeneous passive layer. The results, obtained by Raman spectroscopy, show a rich presence of Hematite, other oxides such as Maghemite, Lepidocrocite and Goethite are also present at much lower concentrations. The presence of chloride ions in fresh concrete at the start of manufacturing adversely affects the formation and stability of the oxides on the surface of the steel.

The Mössbauer results confirm that the corrosion products formed on active corrosion zones consist essentially of hematite and goethite. In the numerical part, a one-dimensional simulation of the multi-species transport of chloride ions, based on the Nernst-Planck equation, has been created. The ion transport simulation is followed by a model describing the electrochemical reactions leading to the passivation of the surface of the reinforcement.

Key words: Corrosion of reinforcement, Chloride ion, Passive film, interstitial solution, Saturated concrete, Ionic transport, Scanning electron microscope, Raman spectroscopy.