



HAL
open science

Propriétés mécaniques des couches de produits de corrosion à l'interface acier / béton

Anita Dehoux

► **To cite this version:**

Anita Dehoux. Propriétés mécaniques des couches de produits de corrosion à l'interface acier / béton. Génie civil. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66607 . tel-00828155

HAL Id: tel-00828155

<https://theses.hal.science/tel-00828155>

Submitted on 30 May 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ
PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

MÉCANIQUE - GÉNIE CIVIL (ED SMAER)

Présentée par

Anita Dehoux

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET
MARIE CURIE**

Sujet de la thèse

**Propriétés mécaniques des couches de produits de
corrosion à l'interface acier/béton**

Thèse soutenue le 29 Novembre 2012 devant le jury composé de :

<i>Rapporteurs :</i>	Nicolas Burlion	LML Lille
	Raoul François	LMDC Toulouse
<i>Examineurs :</i>	Abdelwahed Ben Hamida	UPMC Paris
	Xavier Bourbon	Andra
	Valérie L'Hostis	CEA Saclay
<i>Directeur de thèse :</i>	Yves Berthaud	UPMC Paris
<i>Co-directrice de thèse :</i>	Fatiha Bouchelaghem	UPMC Paris
	LMT-Cachan	

61 avenue du Président Wilson, F-94235 Cachan cedex, F.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à toutes celles et tous ceux qui m'ont aidée dans le bon déroulement de la thèse et l'achèvement de ce présent manuscrit.

Je tiens à remercier M. Abdelwahed Ben Hamida de m'avoir fait l'honneur d'être le président de mon jury de thèse ainsi que MM. Raoul François et Nicolas Burlion d'avoir accepté d'être rapporteurs du travail présenté dans ce manuscrit.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mes directeurs de thèse Yves Berthaud et Fatiha Bouchelaghem qui ont permis l'aboutissement heureux de ce travail.

Je remercie Xavier Bourbon pour la confiance qu'il m'a accordée et pour son soutien renouvelé qui a contribué efficacement au bon déroulement de cette thèse.

J'adresse également de vifs remerciements à Valérie l'Hostis qui m'a aidée et conseillée tout au long de ma thèse, ainsi qu'à Delphine Neff pour son aide indispensable sur la microspectrométrie Raman et aussi à toutes les personnes du CEA Saclay qui m'ont aidée durant mes campagnes d'essais.

Mes sincères remerciements à Nicolas Schmitt, Farid Benboudjema et Rodrigue Desmorat pour leur aide, soutien et conseils précieux.

Enfin je tiens à remercier l'ensemble des membres du LMT-Cachan pour leur accueil chaleureux et la très bonne ambiance au quotidien. Un clin d'œil à tous mes amis et collègues, qui m'ont accompagnée tout au long de cette aventure : Adrien Darlet, Christophe Heyberger, Andrea Barbarulo, Geoffrey Desmeure, Luc Laurent, Jérémy Marchais, Cécile Oliver, Florent Pled, Yann Senga, Roxane Marull, Pierre-Étienne Charonnel, Nathan Benkemoun, Thomas De Larrad ...

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	v
Liste des tableaux	xi
Introduction	1
1 Synthèse bibliographique et approche proposée	7
1 Introduction	8
2 Revue bibliographique	8
2.1 Phénomène de corrosion des armatures induit par carbonatation du béton d'enrobage	9
2.2 Faciès et produits de corrosion	10
2.3 Modèles existants de comportement mécanique du béton armé corrodé	15
2.4 Propriétés mécaniques des produits de corrosion	17
3 Approche micromécanique proposée	24
4 Matériaux d'études	25
4.1 Bâtiment en béton armé	26
4.2 Échantillon du Palais des Papes	27
4.3 Couches de produits de corrosion dont la formation est accélérée par des expérimentations en laboratoire	28
4.4 Poutres en béton armé corrodées en environnement salin	31
4.5 Synthèse	32
2 Observations expérimentales à l'échelle mésoscopique	35

1	Introduction	36
2	Structure et analyse du réseau poreux de couches de produits de corrosion	37
2.1	Étude de la porosité de couches de produits de corrosion	37
2.2	Répartition spatiale des pores	38
3	Estimation des propriétés élastiques mésoscopiques de couches de produits de corrosion	40
3.1	Essai de compression uniaxial sur des couches de produits de corrosion formés sous courant imposé	40
3.2	Essai de flexion et mesure ultrasonore sur des échantillons du Palais des Papes	46
4	Influence du confinement sur le comportement mésoscopique des couches de produits de corrosion	49
4.1	Description de l'essai	49
4.2	Éprouvettes	49
4.3	Résultats	51
5	Discussions	53
3	Caractérisation physico-chimique et mécanique des couches de produits de corrosion à l'échelle micrométrique	55
1	Introduction	56
2	Méthodes expérimentales	57
2.1	Échantillons analysés	57
2.2	Micro-spectrométrie Raman	58
2.3	MEB couplé EDS	59
2.4	Microindentation	59
2.5	Analyse statistique des essais d'indentation	66
3	Résultats	69
3.1	Analyse des phases cristallines présentes dans les produits de corrosion formés sur les matériaux anciens	69
3.2	Comparaison des microindentations sur l'acier et la corrosion	74
3.3	Analyse et comparaison des microstructures sur l'ensemble du corpus	75
4	Discussion	87
5	Choix de la microstructure pour les calculs d'homogénéisation	88

4 Des propriétés de la microstructure à un comportement élastique mésoscopique des couches de produits corrosion	91
1 Introduction	92
2 Principe d'homogénéisation de milieu aléatoire en élasticité linéaire	93
3 Obtention de la géométrie de la microstructure par traitement d'images	95
4 Calculs analytiques à l'aide de schémas simplifiés	99
5 Calculs de modules effectifs par simulation éléments finis	102
6 Résultats	104
6.1 Couches de produits de corrosion formées sous courant imposé	104
6.2 Échantillon issu du Palais des Papes	106
7 Discussion	114
Conclusions et perspectives	117
A Interprétation des essais de microindentation	121
B Cartographies de spectres Raman	125
C Schémas autocohérent généralisé	133
D Microstructures	135
E Article paru dans Corrosion Science	141
Bibliographie	151

Table des figures

1	Démonstrateur de colis de stockage (1,20 à 2,25 m de hauteur) [ANDRA, 2005].	2
2	Alvéole de stockage de déchets en configuration d'exploitation [ANDRA, 2005].	3
1.1	Illustration schématique de formation des produits de corrosion dans le béton comme un processus électrochimique [Ahmad, 2003, Houst, 1989, Gulikers, 2005].	10
1.2	Micrographie et schéma d'une section type obtenus sur un analogue archéologique ferreux corrodé dans un liant [Chitty <i>et al.</i> , 2005].	12
1.3	Micrographie et schéma d'une CPD enrobée à froid sous vide [Chitty, 2006].	13
1.4	Rapport des volumes de différents oxydes de fer comparé au fer constituant les armatures, [Bhargava <i>et al.</i> , 2006].	18
1.5	Cartes d'endommagement d'une tranche de mortier avec l'armature au milieu, à t=20 heures, 32 heures et 40 heures [Nguyen, 2006].	20
1.6	Effet du module d'élasticité E et du coefficient d'expansion α sur la quantité critique de produits de corrosion [Suda <i>et al.</i> , 1993].	21
1.7	Produits de corrosion provenant de structures en béton armé observées à différentes échelles. De gauche à droite : image haute résolution en microscopie électronique en transmission présentant les tailles de cristallites de goethite [Monnier <i>et al.</i> , 2010], image au microscope optique d'un échantillon de corrosion, photo d'un échantillon de corrosion (CPD), structure en béton armé corrodé (www.concretecorrosion.net)	25
1.8	Échantillon d'un bâtiment urbain en béton armé âgé d'environ 50 ans.	26
1.9	Test à la phénolphtaléine sur l'échantillon d'un bâtiment en béton armé âgé d'environ 50 ans.	27

1.10	Échantillon de couches de produits de corrosion provenant du Palais des Papes en Avignon.	27
1.11	Schéma représentant une vue éclatée d'une éprouvette de mortier armé. . .	28
1.12	Échantillon d'une éprouvette corrodée sous courant imposé.	29
1.13	Vitesse normalisée de corrosion et de carbonatation en fonction de l'humidité relative [Huet, 2005] (d'après [Verbeck, 1958, Tuutti, 1982]).	30
1.14	Échantillons provenant du LMDC Toulouse.	31
2.1	Image par tomographie X d'un échantillon du Palais des Papes, réalisé au laboratoire Navier École des Ponts ParisTech Champs sur Marne.	39
2.2	Schéma de l'éprouvette de mortier armé corrodé après découpe.	40
2.3	Dispositif expérimental pour l'essai de compression au MEB.	41
2.4	Essai de compression sur la lamelle composée de mortier et d'acier corrodé. Échantillons et évolution du chargement.	44
2.5	Déplacements et déformations dans la direction du chargement. 1 pixel=0,15 µm.	45
2.6	Essais de flexion trois points, photo et schéma.	47
2.7	Observation du gonflement de la couche de produits de corrosion sous différents cas de confinement. Photo d'un œdomètre, photo et description des éprouvettes et test à la phénolphaléine après carbonatation du mortier.	50
2.8	Déplacement des éprouvettes sous chargement constant en fonction du temps sous cycles humidification/séchage.	51
2.9	Déplacement estimé au niveau d'une interface sous chargement constant en fonction du temps.	52
2.10	Schéma d'un cas de chargement.	52
3.1	Analyse semi-quantitative par combinaison des spectres de références. Programme CorATmos.	58
3.2	Schéma représentant la pointe de l'indenteur en contact avec la surface du solide et représentation d'une courbe chargement/enfoncement résultant d'un essai d'indentation.	60
3.3	Module d'élasticité en fonction de l'effort maximal.	62
3.4	Essai de fluage par indentation sur les produits de corrosion. $P_{max} = 500$ mN.	63

3.5	Variation du module d'élasticité en fonction du coefficient de Poisson. . . .	64
3.6	Image haute résolution en microscopie électronique en transmission (MET) présentant les tailles de cristallites de goethite [Monnier <i>et al.</i> , 2010], image au microscope optique d'indentation sur un échantillon de corrosion.	65
3.7	Histogramme présentant la distribution des tailles de cristallites de goethite déterminées à partir des mesures MET en mode haute résolution [Monnier <i>et al.</i> , 2010].	66
3.8	Exemple de spectre de goethite et référence.	69
3.9	Exemple de spectre de lépidocrocite et référence.	70
3.10	Spectres Raman acquis sur des poudres de références (ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies, feroxyhyte, maghémite et magnétite) [Monnier, 2008].	70
3.11	Exemples d'analyse de spectres d'oxydes sur un échantillon du Palais des Papes.	71
3.12	Exemple de cartographie micro-Raman et analyse semi-quantitative CorATmos sur un échantillon du Palais des Papes.	72
3.13	Comparaison des éléments majeurs détectés au MEB-EDS et des phases majoritaires obtenues avec CorAtmos.	73
3.14	Courbe effort-déplacement obtenue sur de l'acier et des produits de corrosion. $P_{max} = 500$ mN.	75
3.15	Dureté et module d'élasticité mesurés sur l'ensemble des points d'indentation réalisés (448 points).	76
3.16	Cartographie micro-Raman et répartition des phases sur l'échantillon « Bâtiment BA ».	77
3.17	Dureté et module d'élasticité locaux mesurés sur les échantillons de produits de corrosion formés sur le long terme.	79
3.18	Module d'élasticité fonction du pourcentage des composants quand celui-ci est supérieur à 85 %.	80
3.19	Exploitation des essais d'indentation par des modèles de mélanges statistiques. Données des essais d'indentation et gaussiennes résultant du modèle de mélange sur l'échantillon du Palais des Papes.	81
3.20	Exemple de spectre Raman obtenu sur l'échantillon de corrosion accélérée.	82
3.21	Cartographie micro-Raman et visualisation de la répartition sur l'échantillon LMDC25.	84

3.22	Cartographie micro-Raman et visualisation de la répartition sur l'échantillon LMDC14.	85
3.23	Dureté et module d'élasticité mesurés sur les échantillons de produits corrosion provenant du LMDC Toulouse.	86
3.24	Moyenne des modules d'élasticité obtenus par microindentation en fonction de l'âge de l'échantillon de corrosion considéré (418 indents).	88
4.1	Représentation schématique du principe d'homogénéisation.	94
4.2	Détail d'une image en niveau de gris dont le contraste est amplifié soit par l'opérateur <i>Imadjust</i> soit par <i>adapthisteq</i>	96
4.3	Détail d'une image de la microstructure subissant les différentes étapes du traitement d'image.	98
4.4	Principe du schéma autocohérent.	100
4.5	Principe du schéma autocohérent généralisé.	101
4.6	Notations pour le calcul d'homogénéisation par l'approche des modules effectifs.	103
4.7	Photo de l'éprouvette lors de l'essai de compression au MEB et sélection de la partie constituée de couches de produits de corrosion.	105
4.8	Contours importés dans Comsol et désignation du sens transversal et du sens longitudinal.	106
4.9	Maillage de l'image avec les conditions aux limites en déplacement imposé, et déplacement calculé selon la direction longitudinale pour le premier cas de chargement (E_1).	107
4.10	Traitement d'image et calcul sur une zone d'un échantillon du Palais des Papes.	108
4.11	Six images $4,47 \times 3,56 \text{ mm}^2$ mises bout à bout.	109
4.12	Image ($1,3 \times 1 \text{ mm}^2$) de la « matrice » pour la première étape du calcul et image ($4,47 \times 3,56 \text{ mm}^2$) avec la matrice en noir et grandes fissures en blanc.	112
4.13	Valeur du module transversal en fonction de la longueur de l'image.	113
A.1	Représentation d'un essai d'indentation et courbe de chargement-enfoncement.	124

B.1	Cartographie Raman sur l'échantillon provenant d'un bâtiment en béton armé.	125
B.2	Exemple de spectres Raman obtenus sur l'échantillon de bâtiment en béton armé.	126
B.3	Cartographie Raman sur l'échantillon de corrosion accélérée.	127
B.4	Exemple de spectres Raman obtenus sur l'échantillon de corrosion accélérée.	127
B.5	Cartographie Raman sur l'échantillon LMDC14.	128
B.6	Exemple de spectres Raman obtenus sur l'échantillon LMDC14.	129
B.7	Cartographie Raman sur l'échantillon LMDC25.	130
B.8	Exemple de spectres Raman obtenus sur l'échantillon LMDC25.	131
D.1	Image 1 avant et après seuillage.	135
D.2	Image 2 avant et après seuillage.	136
D.3	Image 3 avant et après seuillage.	137
D.4	Image 4 avant et après seuillage.	138
D.5	Image 5 avant et après seuillage.	139

Liste des tableaux

1	Classification des déchets radioactifs français en fonction de leur mode de gestion (<i>www.andra.fr</i>).	2
1.1	Structure des composés oxydés du fer.	11
1.2	Évaluation du module d'Young en utilisant différentes méthodes. [Ouglova, 2004].	22
1.3	Analyse chimique des aciers non alliés F.12.	29
1.4	Essais de caractérisation mécanique pour les différents échantillons.	33
2.1	Description des différents cas de chargement.	50
3.1	Composés des produits de corrosion et leurs pourcentages massiques de fer.	74
3.2	Plages de modules d'élasticité de chaque phase obtenues par comparaison de l'analyse semi-quantitative CorATmos et des grilles d'indentation.	80
3.3	Exploitation des grilles d'indentations par un modèle de mélange gaussien sur la corrosion naturelle.	81
4.1	Modules longitudinaux et transversaux obtenus par les calculs 2D.	108
4.2	Modules calculés par les schémas autocohérent et autocohérent généralisé.	109
4.3	Estimation des modules effectifs transversaux et longitudinaux des couches de produits de corrosion formées sous courant imposé et sur le long terme en conditions naturelles.	114

Introduction

La France produit autour de deux kilogrammes de déchets radioactifs par an par habitant. Ils proviennent de différentes activités industrielles comme la production électro-nucléaire, de certaines activités médicales comme la radiothérapie, ou encore, d'activités de recherche. L'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) est l'établissement public chargé de la gestion à long terme de l'ensemble des déchets radioactifs produits en France. L'une des missions de l'Andra est la réalisation et l'exploitation d'un stockage de déchets radioactifs de moyennes et hautes activités à vie longue. En amont de sa réalisation, l'un des enjeux est d'évaluer la faisabilité d'un stockage souterrain, c'est-à-dire construire, exploiter et surveiller un stockage réversible en toute sécurité pour l'homme et son environnement [ANDRA, 2005].

En France la plupart de ces déchets proviennent de la filière électro-nucléaire. Ils se regroupent en différentes catégories selon leur activité et leur durée de vie. Ainsi, quatre niveaux d'activité sont différenciés : haute activité (HA), moyenne activité (MA), faible activité (FA) et très faible activité (TFA) pouvant avoir des durées de vie plus ou moins importantes. Le tableau 1 montre les différentes classifications.

Le stockage géologique profond sur de longues durées concerne les déchets à vie longue MAVL et HAVL. Le confinement de ces déchets repose sur un concept « multi-barrières » qui consiste à interposer entre les éléments radioactifs et la biosphère des barrières successives, en vue de minimiser le risque de relâchement des radionucléides en cas de défaillance de l'une des barrières. Dans ce cadre, il est primordial de connaître le comportement des matériaux qui seront employés pour la réalisation d'un stockage dans de telles conditions de fonctionnement, et ce, à court, moyen et long terme.

Tableau 1 : Classification des déchets radioactifs français en fonction de leur mode de gestion (*www.andra.fr*).

Activité	Vie très courte (VTC) période de radioactivité <100 jours	Vie courte (VC) période de radioactivité ≤ 31 ans	Vie longue (VL) période de radioactivité > 31 ans
TFA	Déchets VTC Gérés sur place par décroissance radioactive. Ils sont ensuite gérés comme des déchets classiques.	Déchets TFA Stockés en surfaces	
FA		Déchets FMA-VC Stockés en surface	Déchet FA-VL Stockage souterrain (faible profondeur)
MA			Déchets MA-VL Stockage géologique profond
HA		Déchets HA Stockage géologique profond	

Les déchets MAVL sont conditionnés dans du bitume, du béton ou par simple compactage selon la nature et la provenance des déchets. Ils sont ensuite placés dans des fûts en acier ou en béton. Les colis ainsi formés seront disposés dans des conteneurs en béton armé (FIG.1). Leur fonction est essentiellement mécanique dans la phase réversible du stockage afin d'assurer la manutention du colis, puis après fermeture du stockage (FIG.2) ils assurent une fonction de limitation des transferts ainsi qu'une stabilité mécanique.



Figure 1 : Démonstrateur de colis de stockage (1,20 à 2,25 m de hauteur) [ANDRA, 2005].

Dans le cadre de stockage à long terme, il est important de connaître les comportements hydrique et mécanique des matériaux, ouvrages et barrières constituant le stockage

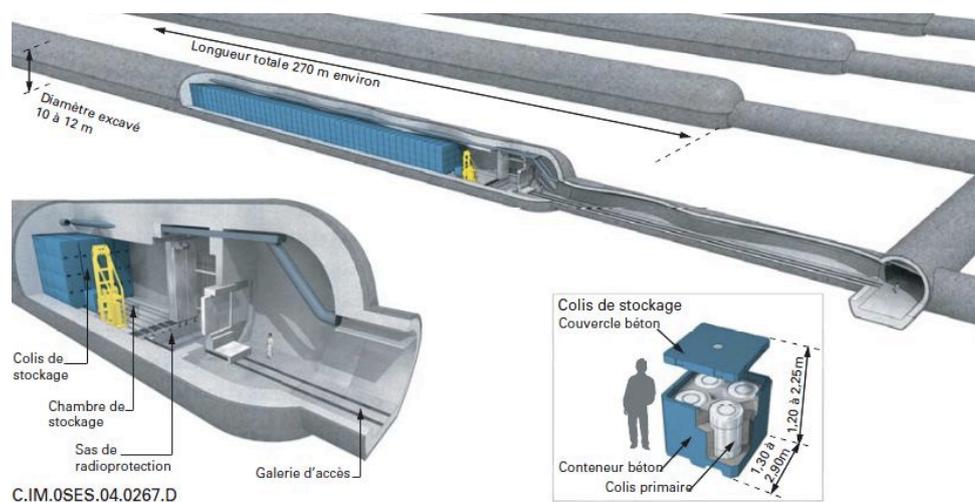


Figure 2 : Alvéole de stockage de déchets en configuration d'exploitation [ANDRA, 2005].

pour en décrire l'évolution à long terme. Ainsi, des projets de recherches sont axés sur le comportement à long terme des matériaux de conteneurs (composants en béton armé). Les interfaces entre les différents matériaux apparaissent en particulier comme un élément clé de la description du comportement de ces ouvrages. L'évolution des propriétés chimiques et physiques aux interfaces est donc un élément de démonstration qu'il convient de quantifier.

Les ouvrages en béton armé exposés au milieu atmosphérique, comme dans le cas de la phase d'exploitation réversible du stockage, subissent une carbonatation du béton par la pénétration de dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère. La carbonatation du béton d'enrobage entraîne une baisse du pH de la solution interstitielle du béton [Baroghel-Bouny *et al.*, 2008]. Lorsque le front de carbonatation atteint l'armature, l'environnement est propice à l'amorçage de la corrosion active de l'armature, les cinétiques de corrosion peuvent alors changer sur plusieurs ordres de grandeur. La corrosion des aciers d'armatures est une des principales causes de dégradation des ouvrages en béton armé. Ce phénomène de dégradation des structures est clairement très complexe et implique de multiples causes et effets. D'un point de vue purement phénoménologique, il se manifeste par la transformation d'une partie de la section des armatures en couches de produits de corrosion, ce qui entraîne la diminution de la section utile de l'armature. Les produits de corrosion formés dépendent de différents facteurs environnementaux,

mais ont un volume plus important que celui du fer constituant l'armature de départ. Ceci engendre une « dilatation radiale » de l'armature corrodée et par conséquent des contraintes mécaniques qui peuvent conduire à la fissuration du béton d'enrobage.

Des modèles de fissuration du béton armé corrodé existent dans la littérature, cependant certaines données permettant de modéliser ces produits expansifs ne sont aujourd'hui pas encore caractérisées. Ainsi, les propriétés mécaniques des produits de corrosion ne sont pas clairement identifiées. Certains modèles font l'hypothèse que les produits de corrosion sont essentiellement constitués d'eau et considèrent des propriétés mécaniques équivalentes à celle de l'eau pour modéliser ces produits, le module d'Young est alors très faible [Molina *et al.*, 1993].

Par ailleurs, les propriétés mécaniques des cristaux, correspondant à des produits de corrosion identifiés sur des échantillons de béton armé corrodé, sont connues et ont des valeurs de modules d'Young très élevés, autour de 300 GPa [Samsonov, 1973, Neindre, 1991].

La valeur du module d'élasticité des produits de corrosion est encadrée par les valeurs de l'eau et celle des cristaux, les couches de corrosion étant constituées de produits de corrosion avec différents degrés de cristallisation, de pores et de microfissures. Le module peut donc se situer entre une valeur proche de 0 GPa et 300 GPa, ce qui constitue un encadrement très large. Face à cette constatation, certains auteurs ont commencé à étudier les propriétés mécaniques de ces produits [Nguyen, 2006, Ouglova, 2004, Suda *et al.*, 1993, Zhao *et al.*, 2012], mais à ce jour elles restent peu connues.

La thèse présentée dans ce manuscrit propose une nouvelle approche pour la caractérisation des couches de produits de corrosion du béton armé. La plupart des études actuelles identifient les propriétés mécaniques par des essais où les couches de corrosion sont formées de manière accélérée sous courant imposé [Nguyen, 2006] à l'échelle macroscopique, échelle comprenant le système béton - couches de corrosion - armature. Notre travail porte tout d'abord sur des échantillons de couches de corrosion naturelle, développées en conditions réelles, qui ont été prélevés sur des structures anciennes et dont l'acier s'est complètement corrodé. À des fins de comparaison avec les couches de produits de corrosion naturelles et avec les résultats existants dans la littérature, qui portent presque tous sur des couches de produits de corrosion développées de manière

artificielle, des échantillons créés en laboratoire ont été corrodés de manière accélérée sous courant imposé ou brouillard salin. L'identification des propriétés mécaniques est réalisée par une approche originale à deux échelles. Tout d'abord, une caractérisation de la microstructure à l'échelle des composants des couches de produits de corrosion est réalisée. Cette étape apporte les éléments nécessaires aux calculs d'homogénéisation qui nous permettent d'estimer un comportement mécanique élastique mésoscopique, à l'échelle des couches de produits de corrosion.

Le manuscrit de thèse s'organise de la façon suivante. Une revue bibliographique sera au préalable présentée au **chapitre 1**. Nous rappellerons le phénomène de corrosion entraîné par la carbonatation du béton d'enrobage et présenterons les faciès types de béton armé corrodé. Puis des modèles de béton armé corrodé seront présentés et permettront de mettre en évidence le besoin de connaissances sur les propriétés mécaniques des produits de corrosion. Nous détaillerons ensuite les études existantes sur ce sujet et nous proposerons une nouvelle approche d'analyse, avant de décrire les différents matériaux étudiés.

Le **chapitre 2** présente les observations expérimentales réalisées à l'échelle mésoscopique, c'est-à-dire l'échelle d'un échantillon constitué de plusieurs couches de produits de corrosion. Cette étude préliminaire s'est avérée essentielle pour les choix expérimentaux et de techniques pour les calculs d'homogénéisation. Elle permet aussi de mettre en évidence la nécessité d'une caractérisation à l'échelle microscopique.

Le **chapitre 3** est entièrement dédié aux essais de microindentation et de microspectrométrie Raman réalisés à l'échelle de la microstructure. Les essais d'indentation seront interprétés à l'aide d'un modèle de mélange gaussien [Krakowiak, 2011] qui permet de différencier les groupes ayant des propriétés mécaniques (dureté et module d'élasticité locaux) statistiquement distinguables. Une analyse semi-quantitative des cartographies de spectres Raman sera réalisée à l'aide du logiciel CorATmos développé au CEA Saclay [Monnier, 2008]. Ainsi, les propriétés mécaniques locales, la composition et la morphologie de la microstructure seront identifiées à partir de plusieurs centaines de points d'échantillonnage. De plus, nous discuterons du lien possible entre les propriétés mécaniques élastiques et les faciès de fissuration observés.

Les données collectées à l'échelle de la microstructure permettent de caractériser un nombre de constituants représentatifs pour chaque type de corrosion, ainsi que les propriétés mécaniques moyennes pour chaque constituant. Ces informations sont ensuite utilisées pour réaliser des calculs d'homogénéisation en élasticité linéaire, qui font l'objet du **chapitre 4**. Deux approches complémentaires ont été mises en œuvre pour l'identification d'un comportement élastique effectif à l'échelle mésoscopique. Dans une première approche, des calculs analytiques par schémas simplifiés ont été réalisés, qui permettent d'obtenir un module d'élasticité mésoscopique, en supposant un comportement isotrope pour les couches de produits de corrosion, et en simplifiant l'arrangement géométrique des constituants. Dans une seconde approche, afin de tenir compte du caractère désordonné de la distribution des constituants, des images obtenues par microscopie optique ont été traitées par analyse d'images sous Matlab, pour pouvoir résoudre les problèmes d'élasticité locaux directement sur les images 2D résultantes, à l'aide d'un logiciel aux éléments finis. Les simulations numériques d'après microstructures réelles permettent notamment de distinguer les propriétés effectives dans la direction de croissance des couches de corrosion et dans la direction transverse.

Le mémoire s'achève sur une conclusion qui ouvre sur des perspectives de développement.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique et approche proposée

Sommaire

1	Introduction	8
2	Revue bibliographique	8
2.1	Phénomène de corrosion des armatures induit par carbonatation du béton d'enrobage	9
2.2	Faciès et produits de corrosion	10
2.3	Modèles existants de comportement mécanique du béton armé corrodé	15
2.4	Propriétés mécaniques des produits de corrosion	17
3	Approche micromécanique proposée	24
4	Matériaux d'études	25
4.1	Bâtiment en béton armé	26
4.2	Échantillon du Palais des Papes	27
4.3	Couches de produits de corrosion dont la formation est accélérée par des expérimentations en laboratoire	28
4.4	Poutres en béton armé corrodées en environnement salin	31
4.5	Synthèse	32

1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de dresser un état des lieux des connaissances sur les propriétés mécaniques des couches de produits de corrosion des armatures du béton armé, ainsi que d'expliquer l'approche adoptée pour cette nouvelle étude.

Le phénomène électrochimique entraînant la corrosion des armatures sera dans un premier temps brièvement expliqué. Les couches de produits de corrosion développées dans le béton armé, fortement hétérogènes, sont composées de différents produits de corrosion pouvant évoluer avec l'âge. On s'attachera alors à présenter les connaissances des différents produits et de leur évolution connue à ce jour. Les différents faciès et produits formés, de même que leur évolution dans le temps, seront détaillés au vu des connaissances actuelles présentes dans la littérature.

Nous verrons ainsi que la modélisation du comportement du béton armé corrodé par une approche micromécanique, qui tiendrait compte de manière explicite de la présence de la corrosion, requiert certaines données non connues à ce jour. Notamment, les propriétés mécaniques des produits de corrosion pour modéliser les conséquences dues à ce phénomène complexe. Nous nous sommes alors attachés à regrouper les données mécaniques existantes. Pour conclure cette synthèse, nous expliciterons la démarche multi-échelles proposée dans cette thèse, ainsi que les différents matériaux d'études utilisés.

2 Revue bibliographique

La corrosion des armatures du béton armé est un processus inévitable, car lié à la présence de vides connectés (porosité, fissures) dans le béton qui permettent le transport d'eau, d'oxygène et d'agents agressifs qui sont principalement le gaz carbonique et les chlorures [Page et Treadaway, 1982]. La présence de ces agents agressifs change les conditions physico-chimiques environnant les armatures, et déclenche des réactions électro-chimiques qui conduisent à un transfert d'ions et d'électrons à l'interface métal/solution, ce qui amorce le développement de la corrosion et la destruction du métal.

Cette étude porte sur la corrosion des armatures dans des conditions atmosphériques, donc induite par la carbonatation du béton d'enrobage, cette dernière étant provoquée par le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère environnante. Dans la suite, une revue générale des notions couramment admises sur la corrosion par carbonatation du

béton d'enrobage va, dans un premier temps, être exposée.

2.1 Phénomène de corrosion des armatures induit par carbonatation du béton d'enrobage

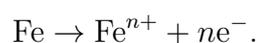
Initialement le pH de la solution interstitielle du béton est supérieur à 12,5 [Longuet *et al.*, 1973]. L'acier est alors recouvert d'un film passif d'oxydes de fer très peu solubles, qui protège l'acier de la corrosion ; la vitesse de corrosion est négligeable (moins de 0,1 μm par an). Cependant, les structures en béton armé évoluent généralement dans un milieu chimiquement agressif. Pour les structures exposées à l'air, le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère pénètre par diffusion dans la matrice poreuse. Deux types de pénétrations du dioxyde de carbone peuvent ainsi coexister [Chaussadant, 1997] :

1. Par l'intermédiaire de la phase liquide lorsqu'il y a transfert d'eau chargée en dioxyde de carbone dissous.
2. Par l'intermédiaire de la phase gazeuse lorsque le réseau poreux accessible est désaturé.

Le dioxyde de carbone, dissout dans la solution interstitielle, réagit avec certains composés calciques (portlandite et CSH) pour former des phases carbonatées. Ceci conduit à une diminution du pH de la solution interstitielle du béton jusqu'à une valeur inférieure à 9 [Liang *et al.*, 2005, Yoon *et al.*, 2007], qui provoque la dépassivation de l'acier. La corrosion passe alors à l'état actif, la vitesse de développement de produits de corrosion n'est plus négligeable à l'état passif. Il y a alors formation d'une quantité notable de produits de corrosion et diminution de la section de l'armature d'acier.

Ce phénomène naturel peut se comparer à celui d'une pile électrochimique, pour laquelle l'anode et la cathode situées à la surface de l'acier sont reliées électriquement par le corps de l'acier lui-même, tandis que la solution interstitielle du béton joue le rôle d'électrolyte. Il se produit deux réactions électrochimiques (FIG.1.1) [Baroghel-Bouny *et al.*, 2008] :

1. Réaction anodique (ou oxydation du métal) correspondant à la formation, à partir de l'état métallique, d'ions passant en solution :



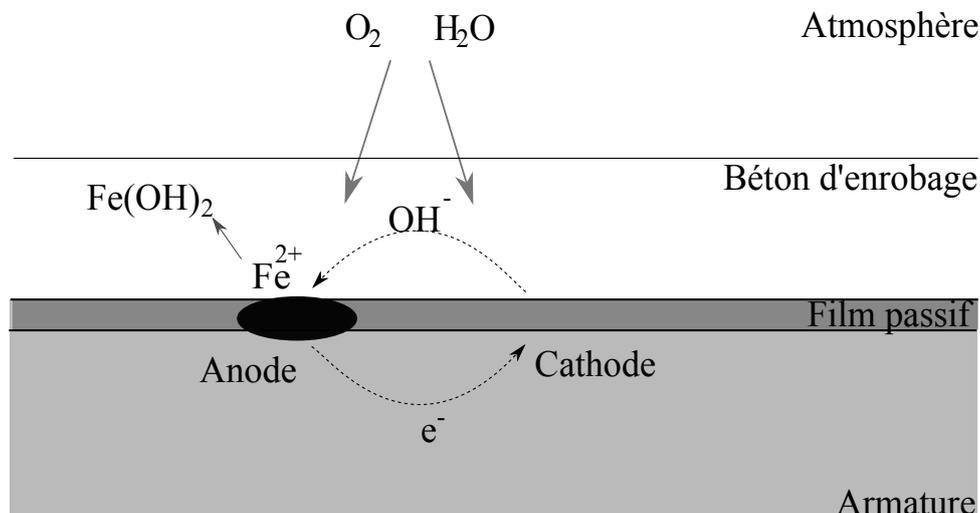
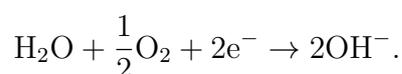
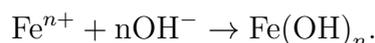


Figure 1.1 : Illustration schématique de formation des produits de corrosion dans le béton comme un processus électrochimique [Ahmad, 2003, Houst, 1989, Gulikers, 2005].

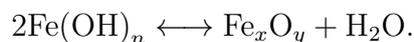
2. Réaction cathodique (en milieu aéré et en solution basique) :



Les ions hydroxydes et les ions ferreux forment un précipité d'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui n'est généralement pas stable.



Les produits formés par la suite dépendent des conditions de pH [Singh et Singh, 2012], d'oxygénation de l'eau, des ions présents en solution et du degré d'oxydation du fer. Une étude proposée par Huet [Huet, 2005], précise la spéciation du fer pour différents systèmes.



Une oxydation lente conduit ensuite à la formation de lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et magnétite (Fe_3O_4) comme principaux produits.

2.2 Faciès et produits de corrosion

La corrosion de l'acier entraîne l'accumulation des couches de produits de corrosion hétérogènes à l'interface entre l'armature et le béton. Ces couches

sont constituées de différents produits issus de la corrosion du fer (TAB.1.1 [Chaussadent, 1994, Monnier, 2008, Cornell et Schwertmann, 2003]).

Tableau 1.1 : Structure des composés oxydés du fer.

Composé	Formule chimique	Système cristallin
Hydroxyde ferreux	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Hexagonal
Hydroxyde ferrique	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Indéterminé
Magnétite	Fe_3O_4	Cubique
Hématite	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Rhomboédrique
Maghémite	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Cubique
Rouille verte I	$\text{Fe}_3\text{O}_x(\text{OH})_y$	Hexagonal
Rouille verte II	$\text{Fe}_3\text{O}_x(\text{OH})_y$	Hexagonal
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	Orthorhombique
Akaganéite	$\beta\text{-FeOOH}$	Monoclinique
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	Orthorhombique
Feroxyhyte	$\delta\text{-FeOOH}$	Hexagonal
Ferrihydrite	$\text{FeOOH}, n\text{H}_2\text{O}$	Rhomboédrique

L'étude détaillée des produits de corrosion en tant que constituant à part entière du béton armé corrodé est relativement récente. Dans la présente section nous allons passer en revue les études de caractérisation physico-chimique les plus complètes que nous avons rencontrées dans la littérature. Chitty et al. [Chitty *et al.*, 2005, Chitty, 2006] se sont intéressés au faciès des couches de produits de corrosion prélevés sur des sites archéologiques. Quels que soient l'âge et la localisation du béton armé corrodé, le faciès à long terme reste semblable et se décompose en quatre parties distinctes, visibles sur la figure 1.2 [Chitty *et al.*, 2005] :

- le métal d'origine (acier non corrodé) ;
- la couche de produits denses (CPD), ou couche de produits de corrosion ;
- le milieu transformé, dans lequel le fer a diffusé dans le matériau cimentaire ;
- le béton ou liant hydraulique.

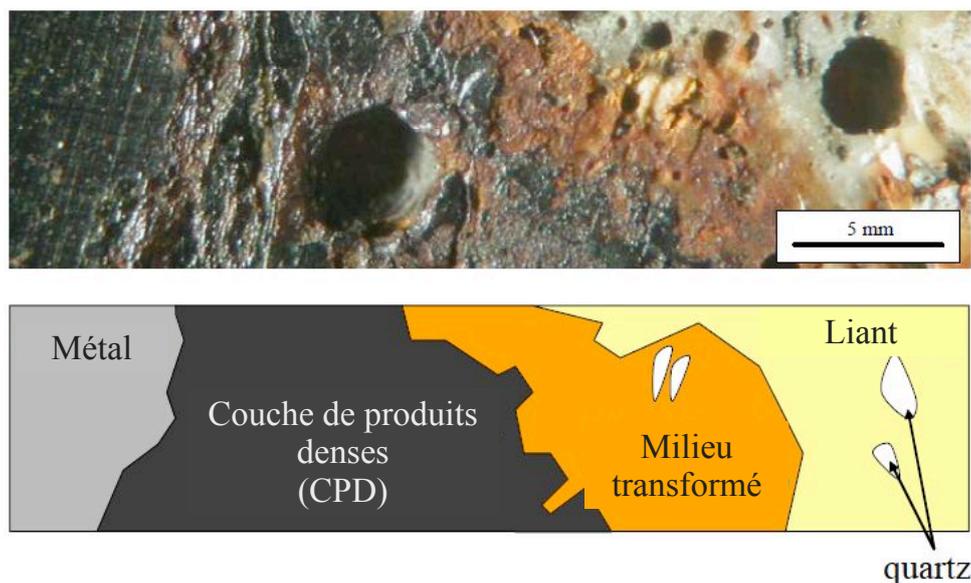


Figure 1.2 : Micrographie et schéma d'une section type obtenus sur un analogue archéologique ferreux corrodé dans un liant [Chitty *et al.*, 2005].

Pour la corrosion en milieu carbonaté, la CPD apparaît au microscope optique comme étant constituée d'une matrice sombre parcourue de liserés clairs. Comme l'illustre la figure 1.3, des fissures parallèles à l'armature, de taille étendue et d'épaisseur variable, traversent l'ensemble de ces couches de produits de corrosion.

Nous verrons en particulier au chapitre 4 que la présence de ces fissures traversantes pose un problème particulier dans le choix de la microstructure représentative, lors des calculs d'homogénéisation en vue d'obtenir les propriétés mécaniques à l'échelle mésoscopique d'une couche hétérogène de produits de corrosion.

Les différentes études sur l'identification des produits de corrosion de la CPD dans le béton armé montrent que les principaux produits de corrosion rencontrés sont la goethite α -FeOOH, la lépidocrocite γ -FeOOH, la magnétite Fe_3O_4 et la maghémite γ - Fe_2O_3 [Suda *et al.*, 1993, Duffo *et al.*, 2004, L'Hostis *et al.*, 2008b, Chitty *et al.*, 2005]. L'akaganéite est généralement la signature de la présence d'ions chlorures [Kounde *et al.*, 1989]. Ce type de faciès est similaire à ceux étudiés par certains auteurs pour de la corrosion développée dans les sols [Neff *et al.*, 2005].

Duffo *et al.* [Duffo *et al.*, 2004] ont étudié les produits de corrosion formés sur une

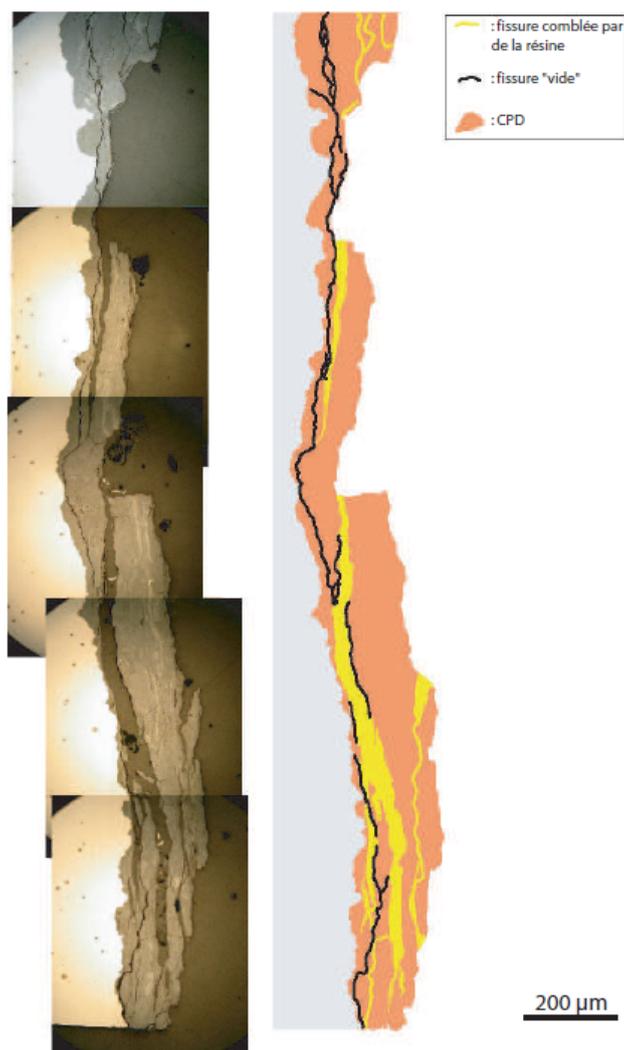


Figure 1.3 : Micrographie et schéma d'une CPD enrobée à froid sous vide [Chitty, 2006].

armature métallique prélevée sur un monument âgé de 65 ans, en combinant la diffraction des rayons X et la spectroscopie Mössbauer. L'armature était entourée d'un mortier entièrement carbonaté. Deux couches de produits de corrosion ont été distinguées : une couche interne, adhérente au métal, compacte et dense, constituée de magnétite, et une couche externe, de couleur orangée, constituée d'oxyhydroxydes de fer (goethite α -FeOOH et lépidocrocite γ -FeOOH). Par ailleurs, Poupard et al. [Poupard *et al.*, 2006] ont identifié de la magnétite, de la wüstite et de la goethite, ainsi que de l'akaganéite sur une poutre de béton armé de 40 ans exposée à un environnement salin naturel.

L'Hostis et al. [L'Hostis *et al.*, 2008b] ont étudié des échantillons de béton armé cor-

rodé âgés de 50 à 80 ans prélevés sur des bâtiments de Paris et Bordeaux. À certains endroits les échantillons présentent une couche, couramment appelée dans la littérature « calamine » [Trejo et Monteiro, 2005], constituée de magnétite, hématite et wüstite qui constitue la couche initiale de corrosion. Effectivement, lors de la mise en forme d'une armature, une couche d'oxydation à chaud peut se former. Si la température est supérieure à 570 °C, l'oxyde principal qui se forme est la wüstite, avec en zone externe une fine couche de magnétite et d'hématite. Les produits finaux varient en fonction de la vitesse de refroidissement. Si elle est rapide, le faciès original est préservé, et si elle est lente, la wüstite peut se décomposer en un mélange de magnétite et d'hématite. Enfin, si la température est inférieure à 570 °C, c'est uniquement la magnétite et l'hématite qui se forment [L'Hostis *et al.*, 2008b, Benard, 1962].

Sur d'autres zones de ces échantillons âgés de 50 à 80 ans, le système matrice de goethite avec des marbrures de magnétite, ainsi qu'une phase mal cristallisée d'oxyhydroxyde type ferrihydrite ont été détectés. Certains auteurs [Demoulin *et al.*, 2010] soulignent le fait que l'état de cristallisation des phases augmente avec l'âge de l'échantillon, tandis que les phases de type ferrihydrite se raréfient. En conséquence, ils émettent l'hypothèse que les marbrures évoluent progressivement des composés de type ferrihydrite vers des mélanges magnétite/maghémite.

L'épaisseur de la couche de produits denses (CPD) augmente avec l'âge de l'échantillon. Pour les échantillons les plus anciens, la CPD est organisée de la manière suivante, avec une matrice composée d'oxyhydroxydes (goethite et lépidocrocite) contenant des marbrures de magnétite, maghémite ou un mélange des deux phases. [Chitty *et al.*, 2005].

2.3 Modèles existants de comportement mécanique du béton armé corrodé

La corrosion des armatures entraîne une diminution de la section et de la ductilité de l'armature, ainsi qu'une perte d'adhérence à l'interface acier/béton. Ces phénomènes peuvent avoir pour conséquence de provoquer la ruine de la structure. La création des couches de produits denses, ayant un volume plus important que celui du fer dont ils sont issus, se traduit par des contraintes sur le béton d'enrobage qui conduisent à sa fissuration éventuelle. La création de fissures débouchantes a pour effet d'accélérer la corrosion de l'armature et en conséquence l'ensemble des désordres s'y rattachant. Des modèles de béton armé corrodé ont été réalisés afin de pouvoir prédire la durée de vie de structures en béton armé selon leur environnement et les dispositions constructives. On distingue essentiellement trois types de modèles. La première catégorie de modèles ne prend en compte que la phase d'incubation où le front de carbonatation (ou pénétration de chlorure) évolue. La seconde catégorie de modélisations s'intéresse aussi à la phase de propagation de la corrosion et spécifiquement à la reproduction de la diminution de la section de l'armature, tandis qu'un troisième type d'études s'attache à intégrer la fissuration causée par l'expansion de couches de produits de corrosion.

Pour les modèles qui ne traitent que de la période d'incubation, l'étude porte sur la phase pendant laquelle la profondeur de carbonatation évolue, mais n'a pas encore atteint l'acier. Cette phase d'incubation est lente par rapport à la phase de propagation de la corrosion qui se caractérise par une diminution rapide des performances de la structure. Elle est cruciale pour la prévention des risques d'endommagement des structures. On retrouve donc un nombre important de modèles plus ou moins complexes sur la phase d'incubation dans la littérature [Papadaskis *et al.*, 1991, Yoon *et al.*, 2007, Petre-Lazar, 2001, Houst et Wittmann, 2002]. Cependant, ces modèles ne permettent pas de traiter le développement de la corrosion lorsque l'acier est dépassivé et ne peuvent donc pas modéliser les conséquences structurales de la corrosion des aciers sur une structure en béton armé.

Le deuxième type de modèle prend en compte la phase de propagation (corrosion active). Lors du développement de la corrosion, qu'il s'agisse d'un béton carbonaté ou de

la pénétration d'ions chlorure, le phénomène pouvant entraîner la ruine de la structure est la diminution de la section des aciers d'armature. Dans le cas de la corrosion en milieu carbonaté la perte de section est considérée comme homogène. Ainsi, la plupart de ces modèles se concentrent sur ce phénomène. Certains modèles empiriques permettent le calcul de la perte de section des aciers par une relation entre le courant de corrosion et la perte de section. Des modèles numériques se sont aussi développés qui permettent de représenter plus finement les mécanismes de dégradation de l'ouvrage grâce à une meilleure description des phénomènes et principes physiques. Comme exemples de modèles prenant en compte la phase de propagation de la corrosion, nous pouvons citer les travaux de Jung [Jung *et al.*, 2003], Liu [Liu et Weyers, 1998], Burkab Isgor [Isgor et Razaqpur, 2006] Vu [Vu et Stewart, 2000], Ouglova [Ouglova, 2004], Nguyen [Nguyen, 2006] et Vu [Vu *et al.*, 2007].

Le caractère expansif des couches de corrosion doit être pris en compte dans le cas où l'on s'intéresse à la fissuration du béton d'enrobage. Cette fissuration accélère le processus de corrosion de l'armature par l'apparition de fissures débouchantes ou d'éclatement du béton d'enrobage facilitant le passage des espèces agressives. Cet aspect est aussi important pour les ouvrages en béton armé de stockage de déchets radioactifs dans le sens où l'apparition des fissures diminue la durabilité des composants en béton armé. Il existe trois classes de modèles permettant de rendre compte de la fissuration du béton d'enrobage suite à la corrosion de l'armature.

Des modèles empiriques qui tentent de quantifier la relation entre le taux de corrosion qui correspond à la perte de section de l'armature et la fissuration du béton d'enrobage [Alonso *et al.*, 1998] par des essais de corrosion accélérée par courant imposé.

Des modélisations analytiques ont également été réalisées dans le but de prédire le temps au bout duquel le béton d'enrobage fissure. Certains de ces modèles représentent l'expansion des produits de corrosion en imposant un déplacement radial à l'interface béton/acier [Pantazopoulou et Papoulia, 2001, Bhargava *et al.*, 2006].

Un des premiers modèles numériques est celui proposé par Molina *et al.* [Molina *et al.*, 1993]. L'étude porte sur la fissuration du béton d'enrobage par la corrosion des armatures utilisant la méthode des éléments finis 2D. La couche de produits de corrosion, considérée élastique, est discrétisée en couches concentriques autour de l'armature. La nature expansive des produits de corrosion est modélisée en utilisant une analogie

thermique. Une variation linéaire des propriétés du matériau, de l'acier à la corrosion, est proposée dans ce modèle. Cette approche permet de représenter à la fois la diminution de la section de l'armature, mais également l'expansion des couches de corrosion. Dekoster [Dekoster *et al.*, 2003] reprend la même idée de modélisation, mais cette fois en différenciant l'acier des couches de corrosion, qui sont modélisés comme des matériaux distincts. Dans leur modèle éléments finis, les produits de corrosion sont considérés comme un troisième élément entre l'acier et le béton. De la même manière que chez Molina et al. un modèle élastique a été choisi pour les produits de corrosion. Le volume des couches de corrosion est de deux à trois fois plus important que le volume perdu du métal. Le modèle CORDOBA (CORrosion et enDOmmagement du Béton Armé) a été développé au CEA Saclay [Millard *et al.*, 2004, L'Hostis *et al.*, 2008a]. La couche de corrosion expansive est modélisée par des éléments joints. Cet élément est caractérisé par un coefficient de dilatation qui, par analogie thermique, traduit la vitesse d'expansion des couches de produits de corrosion, et est considéré comme un matériau possédant une raideur normale et une raideur tangentielle. Comme l'épaisseur des éléments joint est nulle, elle ne peut pas traduire la diminution de la section des aciers.

Ces différents modèles considèrent les couches de produits de corrosion comme un matériau homogène et isotrope en élasticité linéaire. Cependant, comme le soulignent Molina et al. [Molina *et al.*, 1993], ces modèles restent limités par la connaissance insuffisante des propriétés mécaniques élastiques des produits de corrosion, tels que le module d'Young et le coefficient de Poisson pour l'élasticité linéaire isotrope. À ce sujet, le paragraphe suivant propose une étude bibliographique sur les connaissances actuelles des propriétés mécaniques élastiques des produits de corrosion.

2.4 Propriétés mécaniques des produits de corrosion

Les produits formés lors de la corrosion de l'armature sont expansifs. La figure 1.4 représente le volume relatif des produits de corrosion par rapport au fer constituant l'armature, leur volume peut être 2 à 7 fois plus important que celui du fer initial [Tuutti, 1982, Bhargava *et al.*, 2006, L'Hostis *et al.*, 2009]. Dans un premier temps, le développement de produits de corrosion remplit les pores et les vides situés à l'interface armature/béton. La création de produits additionnels génère des contraintes essentiellement radiales sur le béton d'enrobage qui finit par fissurer puis éclater. La fissuration du béton d'enrobage accélère à son tour le phénomène de corrosion au niveau de l'armature qui se

dégrade plus vite. À terme, ce phénomène peut entraîner la ruine complète de la structure.

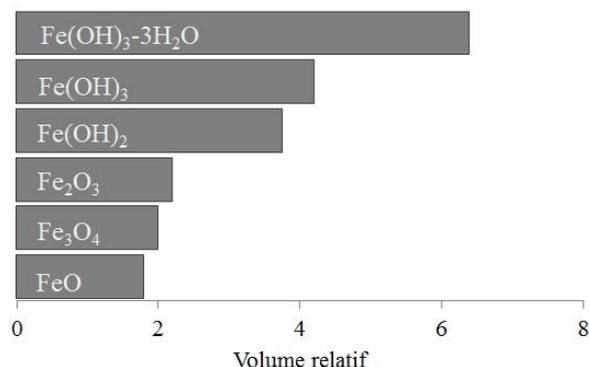


Figure 1.4 : Rapport des volumes de différents oxydes de fer comparé au fer constituant les armatures, [Bhargava *et al.*, 2006].

Peu d'études ont été réalisées sur les propriétés mécaniques des produits formés lors de la corrosion des aciers dans le béton. Ainsi, certains auteurs ont été amenés dans leur modèle de béton armé corrodé, à considérer que les produits de corrosion sont principalement composés d'eau. En conséquence, dans leur modélisation numérique, Molina *et al.* [Molina *et al.*, 1993] utilisent les propriétés mécaniques équivalentes à celles de l'eau pour les éléments représentant la corrosion : le module de compressibilité K est égal à 2 GPa et le coefficient de Poisson ν est pris à 0,49. Le module d'Young est alors faible, mais non nul ($E \approx 0$ GPa). Ils précisent que ces valeurs du module d'élasticité ainsi que du coefficient de Poisson pour les couches de corrosion sont à remplacer par des valeurs plus réalistes, quand celles-ci seront identifiées. Bhargava *et al.* [Bhargava *et al.*, 2006] quant à eux, supposent dans leur modèle analytique que les couches de produits de corrosion ont des propriétés mécaniques identiques à celles de l'acier ($E = 200$ GPa, $\nu = 0,3$), le développement de la corrosion provoquant une pression sur le béton d'enrobage. Cependant, cette supposition n'est pas réaliste, car comme nous le verrons lors de la présentation des résultats de micro-indentation au chapitre 3, l'acier présente un module d'élasticité plus élevé pour une dureté plus faible et est plus dense que la corrosion naturelle développée dans le béton armé.

Samsonov et Le Neindre ([Samsonov, 1973], [Neindre, 1991]) reportent des valeurs de modules d'Young de cristaux d'oxydes (magnétite, maghémite) allant de 215 à 350 GPa.

Ces valeurs sont représentatives des modules d'élasticité des cristaux correspondants aux composants de la corrosion (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), mais pas de ceux des produits de la corrosion formés dans le béton armé. Effectivement, les propriétés mécaniques des couches de corrosion du béton armé sont influencées par d'autres facteurs tels que la complexité de la composition (mélanges et niveau de cristallisation), la porosité, en plus des propriétés des composants.

Différentes études se sont penchées sur la détermination des propriétés des couches de produits de corrosion du béton armé. Q. T. Nguyen et al. [Nguyen, 2006, Caré *et al.*, 2008] ont analysé les effets de couches de corrosion dans un mortier armé. Des éprouvettes cylindriques créées en laboratoire de mortier armé d'une armature au cœur ont été corrodées de manière accélérée par courant imposé (densité de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). L'épaisseur de la couche de corrosion est relevée par mesure optique au cours de l'essai. Ainsi, une étude par corrélation d'images (CORRELI^{LMT}) du gonflement des produits de corrosion permet la mesure des déplacements et des déformations du béton au cours de l'essai. Les analyses permettent de déterminer le temps de remplissage et d'apparition de la première fissure débouchante.

Une estimation numérique du module d'élasticité a pu être réalisée. Le modèle CORDOBA [Nguyen *et al.*, 2007, L'Hostis *et al.*, 2008a] a été utilisé pour modéliser l'essai. La vitesse de développement de « l'interphase » (qui comprend CPD et milieu transformé) ($0,05 \mu\text{m}/\text{h}$) et l'instant d'apparition de la première fissure (38,5 heures) ont été utilisés pour estimer le module d'élasticité. Le module estimé par ces travaux est alors compris entre 0,06 et 0,4 GPa, il dépend du rapport du volume relatif entre l'oxyde formé et le fer.

Suda et al. [Suda *et al.*, 1993] ont utilisé les résultats des travaux de Yoshioka pour estimer une plage de valeurs de modules d'élasticités dans le but de retrouver la quantité critique de corrosion qui amorce la fissuration. Yoshioka et al. ont réalisé des mesures de déformation de plaques d'acier confinées dans un mortier. La corrosion a été accélérée par courant électrique. Les valeurs de modules d'élasticité estimées par Suda et al. varient entre 0,1 et 0,5 GPa. Par une analyse Éléments Finis, ils ont montré la sensibilité de la quantité limite de produits de corrosion (quantité pour laquelle la pression entraîne la fissuration du béton d'enrobage) en fonction du module d'élasticité ainsi que du

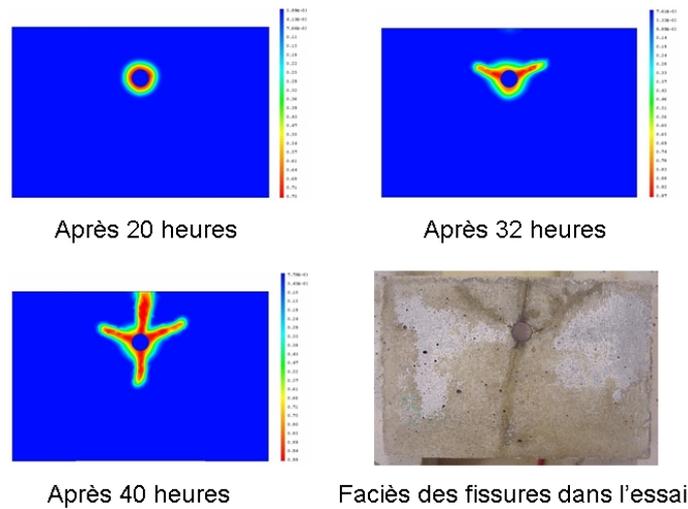


Figure 1.5 : Cartes d'endommagement d'une tranche de mortier avec l'armature au milieu, à $t=20$ heures, 32 heures et 40 heures [Nguyen, 2006].

coefficient d'expansion des produits, le fluage du béton n'est pas considéré (FIG.1.6).

Ouglova et al. [Ouglova, 2004], [Ouglova *et al.*, 2006] ont étudié trois types de matériaux :

1. Des produits de corrosion créés en laboratoire. Une barre d'acier a été corrodée dans une solution de 100 ppm de Cl^- avec un pH maintenu à 9. Les oxydes formés ont été séchés en étuve à 50 °C. La moitié pendant 24 h l'autre moitié pendant 48 h. Par diffraction X, il a été montré que la poudre d'oxyde ainsi obtenue est composée de lépidocrocite.
2. Des produits de corrosion provenant d'un bâtiment en béton armé. L'analyse montre qu'ils sont principalement constitués de goethite, lépidocrocite et de magnétite.
3. L'alumine sert de référence à cette étude, car son module d'élasticité est pour sa part bien connu et est égal à 390 GPa pour des particules millimétriques [Schmitt *et al.*, 2002].

Les grains constitutifs des poudres d'oxydes étudiées ont des tailles allant de 0,4 à 8,7 μm . Les modules d'élasticité de ces matériaux ont été estimés par différentes approches : essais ultrasonores pour plusieurs taux de compaction, essais mécaniques par œdomètre et utilisation de la théorie du contact élastique pour exploiter les essais œdométriques (TAB.1.2). Pour l'interprétation des résultats, ils font l'hypothèse d'un coefficient de Poisson à 0,2.

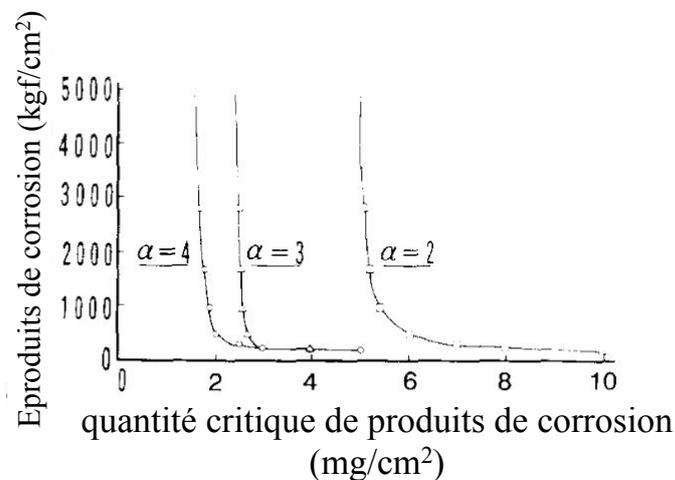


Figure 1.6 : Effet du module d'élasticité E et du coefficient d'expansion α sur la quantité critique de produits de corrosion [Suda *et al.*, 1993].

Les essais ultrasonores ont permis d'identifier un module d'élasticité d'oxydes poreux sous forme de poudre compressée. Le module tangent obtenu directement à partir des courbes œdométriques de charge-déplacement varie entre 1,26 et 7 GPa. Puis les essais œdométriques sont interprétés par la loi de Hertz du contact élastique en faisant l'hypothèse d'un empilement parfait régulier permettent d'estimer un module d'élasticité des grains de lépidocrocite proche de 400 GPa pour une taille de particule de 8,7 μm .

Cette dernière valeur se rapproche des modules d'Young de polycristaux et monocristaux d'oxydes de fer (Fe_3O_4 et Fe_2O_3), valeurs allant de 214 à 350 GPa et qui figurent dans des tables de références (handbooks) sur les propriétés mécaniques des cristaux [Neindre, 1991] et [Samsonov, 1973].

Par ailleurs, il a été montré que l'hydratation des oxydes sous forme de poudre influence leurs propriétés mécaniques.

Zhao *et al.* [Zhao *et al.*, 2012] ont réalisé le même type d'essais œdométriques sur des échantillons de corrosion naturelle (~ 40 ans) provenant d'une structure en béton armé d'un port situé au Japon. Les échantillons ont été réduits en poudre avec trois tailles de grain (inférieure à 0,22 mm ; comprise entre 0,1 et 0,22 mm ; supérieure à 0,1 mm). Les résultats montrent que le module d'élasticité obtenu à partir de la théorie du contact de Hertz, comprise entre 2,45 GPa et 92 GPa, augmente avec la charge et suggèrent que la corrosion ne présente pas un comportement élastique linéaire. Par ailleurs, le module

Tableau 1.2 : Évaluation du module d'Young en utilisant différentes méthodes. [Ouglova, 2004].

	Lépidocrocite séchée pendant 24 heures	Lépidocrocite séchée pendant 48 heures	Al ₂ O ₃ (3 µm)
Mesures			
ultrasonores du module d'Young d'oxydes poreux	0,6 - 2,22 GPa	0,6 - 5 GPa	0,4 - 1,5 GPa
Essai mécanique	6 GPa (essai oedométrique)	- -	- -
Modèle de Hertz du contact élastique	- -	307-477 GPa	424 GPa

d'élasticité décroît avec l'augmentation de la taille de grains, ceci pourrait être dû à un effet de frottement. Une étude avec un coefficient de Poisson variant entre 0,2 et 0,3 montre que ce dernier n'a pas d'influence significative. Les essais de compression cyclique sous faible charge ont été réalisés sur des échantillons de corrosion cohésifs, dont la plus grande dimension peut atteindre plusieurs centimètres, et conduisent à un module d'élasticité apparent compris entre 0,1 et 0,6 GPa. Bien que le module apparent varie avec l'aire de l'échantillon testé, les auteurs observent que la valeur du module apparent diminue lorsque l'aire augmente, et tend vers la valeur palier de 165 MPa. Tout en reconnaissant que leur constatation se base sur un nombre limité de points, les auteurs proposent une valeur nominale de 0,1 GPa pour l'ordre de grandeur du module apparent de la corrosion, cette valeur étant similaire à celle obtenue par Suda et al. [Suda *et al.*, 1993]. Ces auteurs ont aussi réalisé des essais de compression cycliques sur les échantillons entiers de couches de corrosion et de cette étude ils proposent une valeur de 0,1 GPa pour le module d'élasticité apparent de la corrosion.

De l'ensemble des résultats présentés dans ces différents travaux, il apparaît des différences importantes entre les valeurs de modules d'élasticité des couches de pro-

duits de corrosion selon le type d'échantillons, la technique d'essai considérée, ainsi que la procédure d'exploitation des essais. Parmi les essais existants, les essais œdométriques [Ouglova, 2004], [Ouglova *et al.*, 2006], [Zhao *et al.*, 2012] ont été réalisés sur des échantillons de corrosion artificielle ([Ouglova, 2004], [Ouglova *et al.*, 2006]) ou naturelle [Zhao *et al.*, 2012], réduits en poudre et la réponse observée est donc non linéaire, typique d'un matériau granulaire. Aussi de tels échantillons ne permettent pas de renseigner sur le comportement de couches de corrosion sur site qui, comme nous le verrons au chapitre 3, se présentent sous la forme de structures cohésives et composées d'un ensemble de couches, avec en général une forte anisotropie et une forte hétérogénéité dans la distribution des constituants. Dans les travaux d'Ouglova et de Zhao, le module d'élasticité des échantillons granulaires est obtenu à partir des essais œdométriques de manière indirecte, en utilisant le contact élastique de Hertz, moyennant des hypothèses fortes telles que l'absence de frottement entre les grains en contact sphérique [Ouglova *et al.*, 2006], ce qui permet d'estimer le module d'élasticité des grains individuels. Après introduction de la loi de contact élastique de Hertz, Ouglova *et al.* obtiennent pour la lépidocrocite un module d'élasticité proche de la valeur de référence de 390 GPa uniquement pour les grains de taille 8,7 μm , tandis que pour les grains de taille 3,63 μm le module mesuré, de l'ordre de 600 GPa, s'en éloigne fortement. Pour Zhao *et al.* l'exploitation des essais œdométriques avec la loi de contact de Hertz conduit à des valeurs de modules élastiques comprises entre 2,45 et 92 GPa, ce qui constitue un encadrement très large qui permet pas de retrouver les valeurs de référence mesurées sur les oxydes. Les essais de compression cyclique réalisés par Zhao *et al.* [Zhao *et al.*, 2012] constituent des essais mésoscopiques, réalisés sur des échantillons entiers comprenant un nombre important de couches de produits de corrosion. Pour ces essais, le module d'élasticité, qualifié de module apparent, est obtenu comme la pente de la troisième courbe de charge, et caractérise donc la réponse mesurée de l'assemblage de plusieurs couches hétérogènes de corrosion, l'ordre de grandeur de 0,165 GPa obtenu comme valeur asymptotique est bien plus faible que celui des essais œdométriques, ce qui est conforme avec le changement d'échelle d'observation.

De même, l'étude bibliographique présente des modélisations de béton armé corrodé utilisant un module d'élasticité apparent pour la rouille de quelques GPa alors que les cristaux d'oxydes de fer correspondant aux produits de corrosion ont un module de l'ordre de 300 GPa. La plupart des études sur les propriétés mécaniques des produits de corrosion suggèrent d'utiliser un module d'élasticité inférieur à 1 GPa.

De l'étude bibliographie réalisée, il apparaît que les propriétés mécaniques élastiques des produits de corrosion ont été identifiées à des échelles différentes sur des échantillons variés, souvent mal caractérisés en termes de composition et de microstructure. De plus, il ressort clairement qu'il n'existe pas dans la littérature existante de mesures directes des propriétés élastiques sur des produits de corrosion entiers, tels qu'on en recense sur site. L'étude précédente montre donc la nécessité de caractériser les propriétés mécaniques élastiques à l'échelle microscopique des constituants de la corrosion, avant de pouvoir obtenir le comportement mésoscopique à l'échelle d'un assemblage de couches de produits de corrosion. Une telle étude, qui est au coeur de la présente thèse, s'avère indispensable pour pouvoir ensuite décrire les conséquences mécaniques de la corrosion sur le béton d'enrobage. En conséquence, la modélisation réaliste de la fissuration du béton armé corrodé, dans le contexte du stockage de déchets radioactifs, passe par la caractérisation micromécanique des couches hétérogènes de produits de corrosion.

3 Approche micromécanique proposée

Le phénomène électro-chimique de corrosion de l'armature entraîne la diminution de la section de l'armature, ainsi que la création de produits de corrosion ayant un volume de 2 à 7 fois plus important que celui du fer dont ils sont issus. Le caractère expansif de ces produits crée des pressions sur le béton d'enrobage et peut entraîner sa fissuration. Certains modèles existants prennent en compte l'expansion de ces produits. Cependant, les auteurs soulignent le peu de connaissances sur ces produits, notamment leurs propriétés mécaniques qui limitent les modélisations actuelles [Molina *et al.*, 1993].

Les données déjà existantes dans la littérature montrent une grande dispersion pour ce qui est du module d'élasticité des produits de corrosion.

Les couches de produits de corrosion possèdent une structure complexe et hétérogène. La microstructure est composée de différentes phases ainsi que de fissures et d'une certaine porosité. La figure 1.7 présente des couches de corrosion à différentes échelles. Ainsi, à l'échelle de la structure (échelle que nous appellerons macroscopique dans la suite du manuscrit), les armatures corrodées sont visibles après éclatement du béton d'enrobage. Cette échelle ne sera pas étudiée dans cette étude. L'échelle appelée mésoscopique est celle d'un échantillon dense de CPD. L'image réalisée au microscope optique met en évidence les fissures et les différentes phases visibles à l'échelle

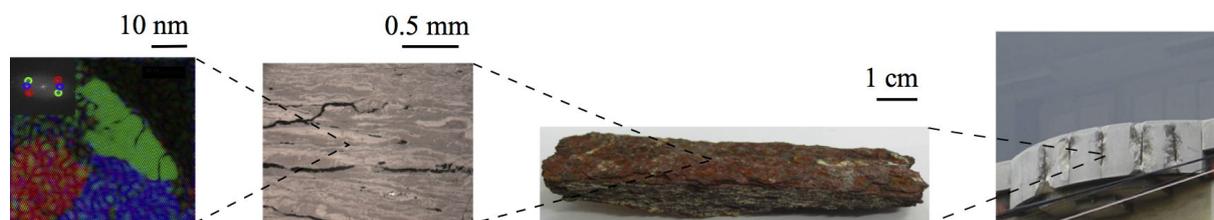


Figure 1.7 : Produits de corrosion provenant de structures en béton armé observés à différentes échelles. De gauche à droite : image haute résolution en microscopie électronique en transmission présentant les tailles de cristallites de goethite [Monnier *et al.*, 2010], image au microscope optique d'un échantillon de corrosion, photo d'un échantillon de corrosion (CPD), structure en béton armé corrodé (www.concretecorrosion.net)

microscopique. Enfin, l'échelle nanoscopique est représentée par les cristallites de goethite.

Nous proposons dans le présent travail une caractérisation détaillée à l'échelle de la microstructure hétérogène par des essais physico-chimiques et mécaniques. En prenant en compte la morphologie des couches de corrosion ainsi que les propriétés mécaniques représentatives des différentes phases, nous identifierons les propriétés élastiques effectives à l'échelle de la mésostructure par homogénéisation.

4 Matériaux d'études

L'étude a été réalisée sur des types très variés de produits de corrosion, allant de la corrosion créée en laboratoire à de la corrosion prélevée sur site. Cette section présente, en motivant les choix d'étude, les différents échantillons qui ont fait l'objet d'une caractérisation expérimentale et/ou de simulations numériques.

Dans le cadre de la problématique industrielle, notre projet est centré sur les couches de produits de corrosion formées dans le béton armé par carbonatation du béton d'enrobage. Ce processus étant très lent, l'obtention d'échantillons peut se faire soit par la formation de couches de produits de corrosion en laboratoire, le processus peut alors être accéléré, soit en prélevant des couches de produits de corrosion formées de manière naturelle de monuments historiques existants.

Ainsi, nous avons récupéré un morceau d'un bâtiment âgé d'environ 50 ans dont l'acier

est entré en corrosion active. Cet échantillon apporte des données sur la corrosion en milieu carbonaté dans un béton armé contemporain. Cependant, la quantité de couches de produits de corrosion n'est pas assez importante pour mener une étude complète (FIG.1.8). C'est la raison essentielle pour laquelle nous avons aussi utilisé des échantillons provenant de monuments historiques âgés d'environ 650 ans (FIG.1.10). Le mortier entourant l'armature et l'acier utilisé ne sont pas de composition identique à celle des matériaux modernes, mais la couche de corrosion y est bien plus importante et permet une étude plus poussée et plus complète. Par ailleurs, la plupart des études mécaniques qu'on rencontre dans la littérature sont réalisées sur des échantillons de couches de produits de corrosion formées par des expérimentations sous courant imposé. Nous avons donc naturellement été amenés à réaliser des analyses sur ce type de couches de produits de corrosion afin de les comparer aux analyses déjà existantes dans la littérature.

Enfin, à des fins de comparaison et en vue d'une application pratique, nous avons également cherché à caractériser les produits de corrosion développés au sein d'échantillons macroscopiques de béton armé d'ouvrage courant, et d'âge variable. Des échantillons corrodés en milieu salin âgés de 3 à 25 ans ont ainsi été caractérisés à l'échelle de la micro-structure.

4.1 Bâtiment en béton armé

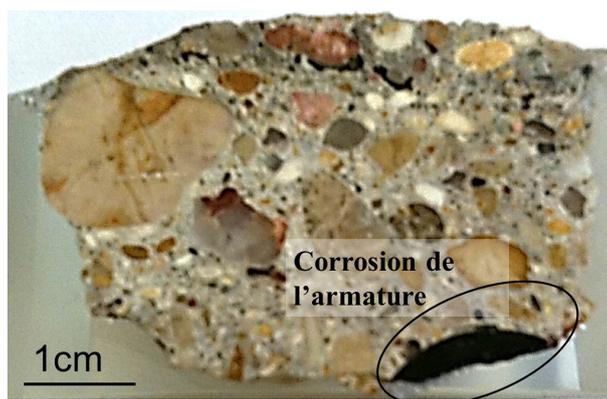


Figure 1.8 : Échantillon d'un bâtiment urbain en béton armé âgé d'environ 50 ans.

Une partie d'un bâtiment en béton armé a été prélevée en région parisienne. L'échantillon est composé de béton ordinaire et d'une partie corrodée de l'armature. Cet

ouvrage est âgé d'une cinquantaine d'années. Les produits de corrosion ont une épaisseur d'environ 2 mm.

Cet échantillon a pour avantage d'avoir vieilli en conditions réelles, en subissant les cycles atmosphériques de la région parisienne.

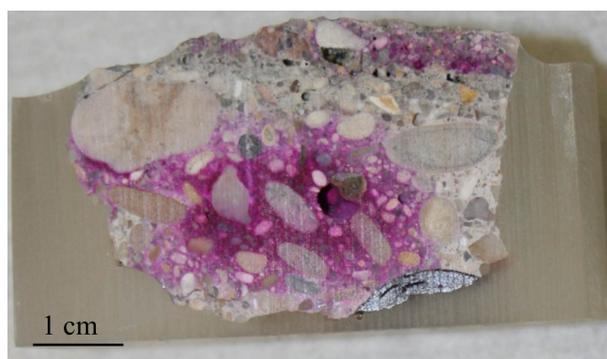


Figure 1.9 : Test à la phénolphthaléine sur l'échantillon d'un bâtiment en béton armé âgé d'environ 50 ans.

Un test à la phénolphthaléine a été réalisé sur cet échantillon, le mortier est carbonaté sur les premiers millimètres et très localement au niveau des couches de produits de corrosion.

4.2 Échantillon du Palais des Papes



Figure 1.10 : Échantillon de couches de produits de corrosion provenant du Palais des Papes en Avignon.

Des échantillons de couches de produits de corrosion ont été prélevés sur le Palais des Papes en Avignon dont la construction remonte à 1335. Sur ce monument, des échantillons de taille centimétrique comprenant mortier, couches de produits de corrosion et acier ont été prélevés et analysés par W.-J. Chitty au cours de sa thèse [Chitty, 2006]. Ces travaux apportent des informations sur le système de corrosion de cet échantillon. Les échantillons de corrosion vieillissent en conditions réelles du Palais

des Papes, qui font l'objet de cette étude sont issus de la même campagne de prélèvement.

La CPD, ou couche de produits de corrosion, dont sont composés ces échantillons, est un matériau poreux, très hétérogène, essentiellement composé de fer et d'oxygène, et traversé de fissures. La structure de la couche de produits denses se compose d'une matrice sombre traversée de marbrures plus claires possédant une proportion en fer plus importante. Certains éléments mineurs sont aussi détectés, tels que le chlore et le calcium, qui proviennent du liant du monument d'où l'on a retiré les échantillons. L'analyse de micro-diffraction des rayons X montre que la matrice sombre est constituée de goethite et de lépidocrocite, alors qu'au niveau des marbrures on constate la présence de magnétite et/ou maghémite. On peut déjà relever à ce stade l'absence d'arrangement morphologique régulier des produits de corrosion, les différents constituants sont présents en proportion variable et aléatoire (FIG.1.2).

4.3 Couches de produits de corrosion dont la formation est accélérée par des expérimentations en laboratoire

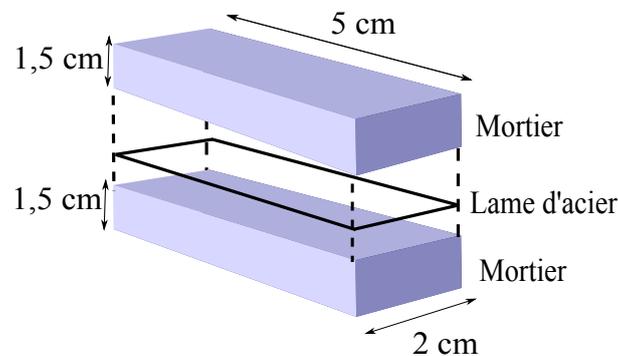


Figure 1.11 : Schéma représentant une vue éclatée d'une éprouvette de mortier armé.

Deux types d'éprouvettes ont été confectionnés en laboratoire. Elles sont constituées du même acier et du même mortier. Les éprouvettes, composées de mortier et d'un clinquant d'acier, sont parallélépipédiques de dimension ($2 \times 3 \times 5 \text{ cm}^3$). La méthode d'accélération de la formation de couches de produits de corrosion diffère entre les deux types d'échantillon. La première est une accélération de la formation des produits de corrosion sous courant

imposé. L'autre type d'échantillon a subi une carbonatation du mortier ainsi que des cycles humidification/séchage.

Acier Les clinquants utilisés, d'épaisseur 0,2 mm, sont en acier non allié F.12. L'analyse chimique est la suivante :

Tableau 1.3 : Analyse chimique des aciers non alliés F.12.

C (% maxi)	Mn(% maxi)	P(% maxi)	S(% maxi)
0,12	0,6	0,045	0,045

Mortier Le ciment est un CEM I 52.5. Afin d'augmenter le volume poreux et de favoriser le transport de matière en vue d'accélérer la carbonatation, nous choisissons un rapport e/c de 0.6 et un rapport s/c de 3. Le sable normalisé CEN (sable normalisé ISO) est un sable naturel, siliceux, 0,08/2 mm.

4.3.1 Formation des couches de produits de corrosion sous courant imposé

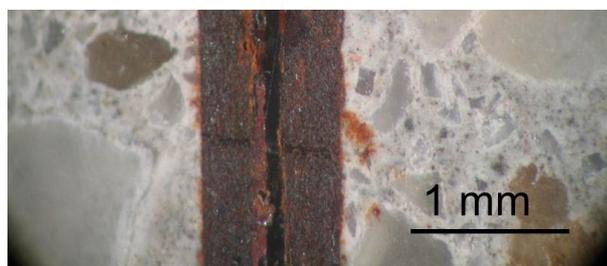


Figure 1.12 : Échantillon d'une éprouvette corrodée sous courant imposé.

Des éprouvettes de mortier armé corrodé ont été confectionnées en laboratoire. Elles sont composées d'un mortier à porosité importante et d'un clinquant d'acier détaillés ci-dessus. Pour cette méthode d'accélération, il a été ajouté à l'eau de gâchage une quantité de chlorure de sodium (NaCl) de 74 g/L d'eau soit 3,5% par rapport à la masse du ciment. Cette quantité est proche de celle couramment utilisée dans la littérature [Andrade *et al.*, 1993, Nguyen, 2006].

Durant la formation des couches de produits de corrosion sous courant imposé, les éprouvettes sont partiellement immergées dans une solution basique ($\text{pH} = 13$). La solution est composée de 4,65 g/L de KOH et de 1 g/L de NaOH, du sel NaCl est ajouté (30 g/L d'eau) pour simuler la concentration saline de l'eau de mer.

L'accélération de la formation des couches de produits de corrosion a été réalisée sous courant imposé à $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cette valeur, utilisée dans d'autres études [Nguyen, 2006], est élevée et permet d'acquérir rapidement une quantité importante de produits de corrosion. Cette technique a été utilisée par différents auteurs pour étudier la fissuration du béton due à la corrosion naturelle [Nguyen, 2006, Andrade *et al.*, 1993, Alonso *et al.*, 1998, Tamer et Soudki, 2003]. Même si elle ne représente pas la cinétique du processus de corrosion, elle est cependant facile et rapide à réaliser et permet d'avoir les mêmes faciès de fissuration du béton par rapport à la corrosion naturelle.

4.3.2 Accélération de la corrosion par carbonatation du mortier et cycles humidification séchage

Pour ce type d'éprouvettes, la corrosion des feuilles d'acier est initiée par un bain d'acide avant d'être coulées dans le mortier. Elles sont pré-corrodées par un bain acide : immersion 24 heures dans une solution de $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L de H_2SO_4 et $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L de Na_2SO_4 . Ces feuilles d'acier sont ensuite noyées dans un mortier.

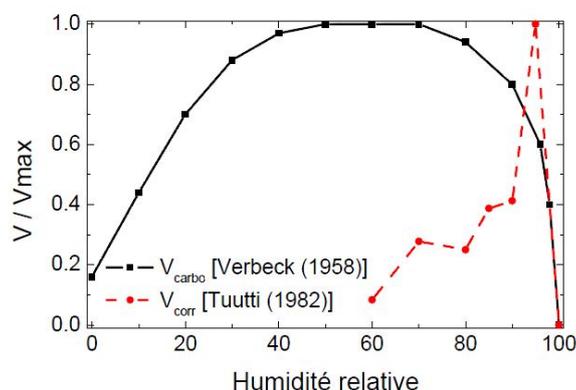


Figure 1.13 : Vitesse normalisée de corrosion et de carbonatation en fonction de l'humidité relative [Huet, 2005] (d'après [Verbeck, 1958, Tuutti, 1982]).

Une fois réalisées, les éprouvettes sont préalablement carbonatées selon le protocole recommandé par l'AFREM. Les éprouvettes subissent une cure de 28 jours dans une eau saturée en chaux, puis un séchage de 15 jours à 47 °C. Les conditions de carbonatation sont les suivantes : pression partielle de CO₂ de 50% et une humidité relative de 63%. Cependant, l'humidité relative sera de 92%, valeur choisie afin que les vitesses de carbonatation et de corrosion soient maximales [Huet, 2005].

4.4 Poutres en béton armé corrodées en environnement salin

Trois échantillons vieilliss en laboratoire en environnement salin, qui proviennent du LMDC Toulouse, sont utilisés (FIG.1.14) :

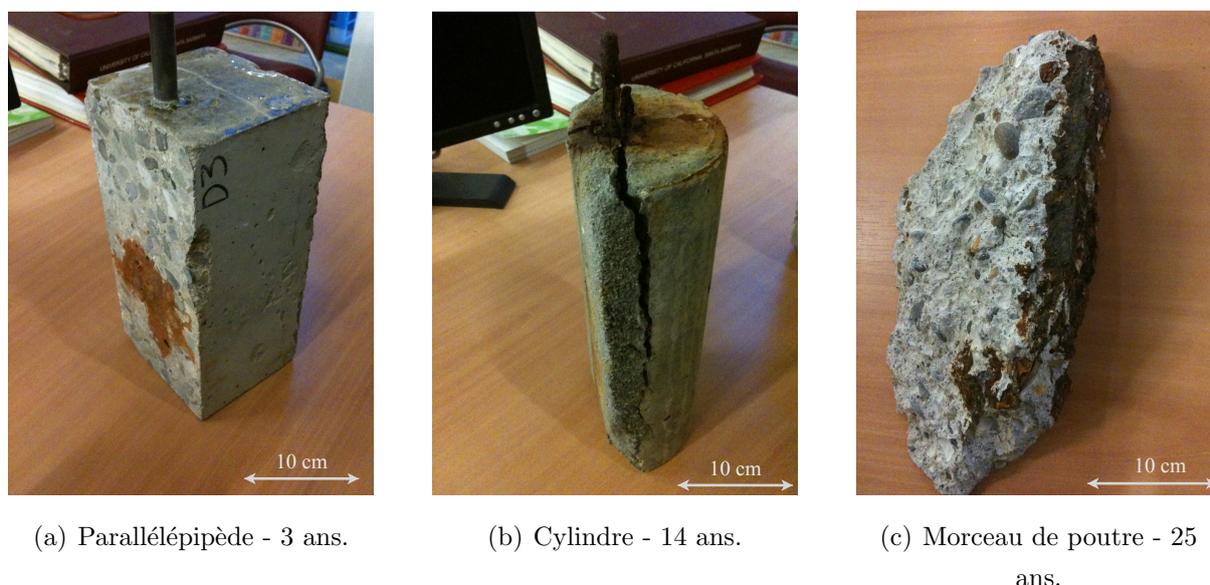


Figure 1.14 : Échantillons provenant du LMDC Toulouse.

Éprouvette parallélépipédique, 3 ans L'éprouvette a été débitée par sciage d'un mur de 1100 mm créé en laboratoire. Après une période de cure de 28 jours dans l'eau à 20 °C, elle a été séchée en étuve à 50 °C jusqu'à atteindre une masse constante puis elle a été immergée dans de l'eau salée (35 g/L de NaCl). Puis, elle a subi des cycles de 7 jours en eau salée suivis de 15 jours de séchage [Zhang, 2008]. L'éprouvette en béton armé ne présente pas de fissures visibles à l'œil nu.

Éprouvette cylindrique, 14 ans Cette éprouvette a été stockée dans une enceinte en brouillard salin puis a suivi de cycles d’humidification/séchage [Konin *et al.*, 1999].

Échantillon de poutre, 25 ans Les échantillons ont été récupérés à l’issue d’essais de rupture [Vidal *et al.*, 2007], [Vidal *et al.*, 2004], [Castel *et al.*, 2000]. Ces poutres placées sous brouillard salin (6 ans) puis en cycles humidification/séchage ont été confectionnées lors de la thèse de R. François [François, 1987].

4.5 Synthèse

Les modélisations de béton armé corrodé existantes mettent en avant le besoin de caractérisation de propriétés mécaniques des produits de corrosion pour la modélisation du caractère expansif de ces produits.

Les couches de produits de corrosion des armatures qui se développent à l’interface entre l’armature et le béton constituent un matériau complexe présentant une microstructure hétérogène. Elle est composée de divers produits de corrosion qui apparaissent en proportion variable. Le faciès type comporte une matrice sombre avec des liserés clairs, traversée de fissures essentiellement parallèles à l’armature.

L’étude propose une approche à différentes échelles (microscopique et mésoscopique) pour la caractérisation de ce matériau.

Différents types de produits de corrosion sont étudiés. Certains tels que les analogues archéologiques et les échantillons de corrosion artificielle ont fait l’objet d’une étude micromécanique complète, allant d’une caractérisation expérimentale multiéchelle à des simulations numériques qui seront décrites plus loin. Le tableau 1.4 synthétise les essais de caractérisation mécanique réalisés sur chaque type d’échantillons.

Tableau 1.4 : Essais de caractérisation mécanique pour les différents échantillons.

Échantillon	Microspectrométrie Raman (CorATmos)	Microindentation	Compression uniaxiale (MEB)	Ultrason et Flexion
Béton armé	✓	✓		
Palais des Papes	✓	✓		✓
Formé sous cou- rant imposé	✓	✓	✓	
Formé en environ- nement salin	✓	✓		

Chapitre 2

Observations expérimentales à l'échelle mésoscopique

Sommaire

1	Introduction	36
2	Structure et analyse du réseau poreux de couches de produits de corrosion	37
2.1	Étude de la porosité de couches de produits de corrosion	37
2.2	Répartition spatiale des pores	38
3	Estimation des propriétés élastiques mésoscopiques de couches de produits de corrosion	40
3.1	Essai de compression uniaxial sur des couches de produits de corrosion formés sous courant imposé	40
3.2	Essai de flexion et mesure ultrasonore sur des échantillons du Palais des Papes	46
4	Influence du confinement sur le comportement mésoscopique des couches de produits de corrosion	49
4.1	Description de l'essai	49
4.2	Éprouvettes	49
4.3	Résultats	51
5	Discussions	53

1 Introduction

Un certain nombre d'études préliminaires ont été réalisées sur des couches de produits de corrosion. Ces études, qui portent sur la microstructure ou les propriétés mécaniques mésoscopiques de couches de corrosion sous différentes conditions de chargement, se sont avérées essentielles dans la démarche multi-échelle de caractérisation des produits de corrosion, démarche qui sera explicitée ensuite aux chapitres 3 et 4.

La première section synthétise une étude existante sur la distribution de l'espace poral au sein des couches de produits de corrosion sur des échantillons massifs ou de couches de produits de corrosion en surface d'une armature d'acier. Elles sont complétées par des observations d'images obtenues par tomographie X réalisées lors de notre étude. La reconstruction en 3D du réseau poreux des échantillons permet de connaître la morphologie du réseau poreux pour une porosité supérieure à 7 μm . Ces observations contribuent à la description de la microstructure type des produits de corrosion en vue des calculs d'homogénéisation présentés au chapitre 4.

La troisième partie de ce chapitre est consacrée aux essais mécaniques mésoscopiques réalisés sur des échantillons de couches de produits de corrosion lorsque la géométrie et la quantité de produits le permettaient. À cette fin, la deuxième partie présente des essais de compression uniaxiale couplés à une procédure d'analyse d'images qui donne les champs locaux de déplacements et de déformations réalisés sur des échantillons dont les produits de corrosion ont été formés sous courant imposé. Des échantillons prélevés sur le Palais des Papes présentent une géométrie plate et allongée qui a permis de réaliser des essais de flexion trois points. Des mesures ultrasonores ont aussi été réalisées sur des échantillons issus de ce monument.

La quatrième partie présente une étude qualitative sur le rôle du confinement dans le développement de la corrosion. En effet, il est communément admis qu'il s'applique une pression de l'ordre de quelques MPa sur les couches de produits de corrosion [Zhao *et al.*, 2012], induite par l'expansion volumique des produits de la corrosion à l'interface entre l'acier d'armatures et le béton. Toutefois, il n'existe pas d'études portant sur le rôle du confinement mécanique au cours du développement des produits de corrosion. Dans ce but, un ensemble d'essais de développement de produits de corrosion sous différents niveaux de chargement ont été mis en place, en utilisant un oedomètre qui permet de maintenir une charge constante au cours de la croissance de la corrosion, tout en

relevant le déplacement pour estimer l'expansion volumique des échantillons.

Pour conclure le chapitre, une discussion générale des résultats obtenus est enfin proposée dans la dernière section.

2 Structure et analyse du réseau poreux de couches de produits de corrosion

2.1 Étude de la porosité de couches de produits de corrosion

Les couches de produits de corrosions développées dans le béton armé est un matériau poreux. La porosité est un élément important pour la mise en place d'essais appropriés et pour le choix de techniques d'homogénéisation.

Une étude réalisée au CEA-Saclay [Mazaudier *et al.*, 2002, Dillmann *et al.*, 2004] apporte une analyse sur la porosité d'échantillons de couches de produits de corrosion d'aciers non ou faiblement alliés de différents âges :

- Palais des Papes, Avignon. Provenant de fer ancien ;
- pièce de Clef de Voûte, Larrazet (Tarn et Garonne). Provenant de fer ancien ;
- échantillons rouillés cave, région parisienne. Acier corrodé ;
- échantillons rouillés cave, région parisienne. Rouille massive ;
- rouille bloc de radioprotection laboratoire Saturne, CEA Saclay. Rouille massive ;
- ferrailage béton, CEA Saclay. Acier corrodé.

Différentes techniques ont été employées, telles que l'absorption de gaz (méthode BET), la porosimétrie au mercure, ou encore la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour déterminer la porosité, la distribution de la taille des pores et le volume poreux.

Les résultats obtenus montrent que les échantillons de couches de produits de corrosion présentent une porosité totale inférieure à 10%. D'autre part, le volume poreux de la microporosité (le diamètre d'accès aux pores supérieur à 1 μm) est de 50% pour les échantillons massiques et inférieur à 30% pour les autres échantillons.

Une autre étude par porosimétrie mercure sur des échantillons de produits de corrosion

provenant de monuments âgés de 250 à 660 ans a été réalisée par [Chitty *et al.*, 2005] :

- Palais des Papes, Avignon (650 ans) ;
- église de Saint Gervais, Paris (350 ans) ;
- abbaye de Sainte Geneviève, Paris (250 ans) ;

Ils ont montré que sur ces échantillons la porosité se répartit en deux groupes : une microporosité large attribuée aux fissures visibles au microscope optique de diamètre d'accès entre 6 et 300 μm et une nanoporosité de diamètre d'accès entre 3 et 30 nm. Comme dans l'étude précédente, ils détectent un volume poreux de l'ordre de 10%.

L'effet de la nanoporosité sur les propriétés mécaniques des couches de produits de corrosion est pris en compte lors des essais de microindentation, la trace de l'indent étant d'environ 10 μm de côté. La microporosité assimilable à des microfissures sera prise en compte lors de calculs d'homogénéisation.

Ces études donnent des informations sur les différentes familles de porosité et leurs proportions respectives ce qui apporte une information importante. D'autant plus que les données sur la porosité des produits de corrosion dans la littérature sont assez rares.

2.2 Répartition spatiale des pores

Outre la connaissance des proportions des différentes porosités, celle de la forme du réseau poreux est une donnée importante pour la connaissance morphologique de la microstructure de ce type de matériau.

Dans cette section, nous nous intéressons à la porosité dont la plus grande dimension est supérieure à 10 μm . Effectivement, cette échelle de pores doit être prise en compte dans la morphologie de la microstructure lors des calculs d'homogénéisation. Elle doit donc être connue. Lors des essais de microindentation, la taille de l'empreinte est en moyenne égale à 10 μm de côté, la profondeur étant comprise entre 2 et 4 μm selon le phase indentée. La porosité de dimension inférieure à la taille de l'indent est donc prise en compte dans les propriétés mécaniques locales lors d'essais de microindentation.

Des études réalisées au microscope optique [Chitty, 2006] mettent en évidence le fait que la porosité visible à l'échelle de la microstructure apparaît essentiellement sous forme de longues fissures parallèles à l'armature (FIG.1.3). On pourrait alors penser à assimiler

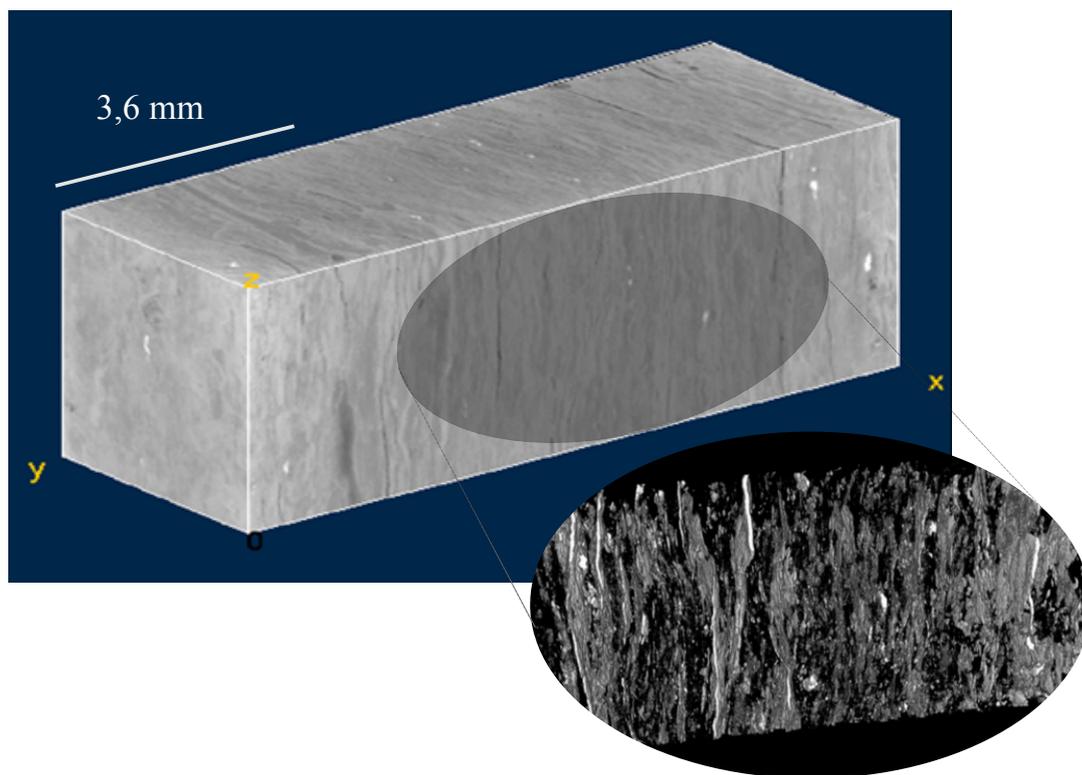


Figure 2.1 : Image par tomographie X d'un échantillon du Palais des Papes, réalisé au laboratoire Navier École des Ponts ParisTech Champs sur Marne.

ce matériau à une structure feuilletée.

Afin de confirmer ou infirmer cette idée, nous avons entrepris avec l'aide de N. Lenoir au laboratoire Navier à Marne-la-Vallée, l'analyse d'un archéomatériau par tomographie X, illustrée sur la figure 2.1. La résolution est de $7\ \mu\text{m}$. La porosité apparaît sombre sur les images de tomographie X. Par seuillage de niveau de gris, nous pouvons dissocier la porosité (supérieure à $7\ \mu\text{m}$) du reste de la structure. Ces observations apportent des informations importantes sur la structure du réseau poreux.

Il est important de souligner le fait que la structure n'est pas feuilletée, car les micro-fissures que l'on observe à la surface ne traversent pas le volume. Aussi la porosité micrométrique visible sous forme de fissure à la surface est « plate », étendue selon deux directions et limitée selon le plan perpendiculaire aux deux premières. De plus, les pores qui se présentent sous forme de fissures ellipsoïdales sont quasiment parallèles entre eux.

Ces observations morphologiques de la microporosité ont permis de mettre en œuvre

des méthodes d'homogénéisation adaptées présentées au chapitre 4.

3 Estimation des propriétés élastiques mésoscopiques de couches de produits de corrosion

Avant toute investigation plus fine à l'échelle des composants des couches de produits de corrosion, des estimations des propriétés élastiques mésoscopiques ont été identifiées avec des techniques adaptées au type d'échantillon considéré. Ce travail ne peut pas être réalisé sur les échantillons du bâtiment BA ou les échantillons corrodés en environnement salin, en raison de la faible quantité de corrosion disponible sur ces échantillons. Pour cette raison, cette étude se limite aux échantillons provenant du Palais des Papes et aux échantillons de couches de produits de corrosion formés sous courant imposé.

3.1 Essai de compression uniaxial sur des couches de produits de corrosion formés sous courant imposé

Cet essai concerne les échantillons de mortier armé de clinquant corrodé sous courant imposé présentés chapitre 1. Le courant a été appliqué jusqu'à la corrosion totale de la lame d'acier. Une fois corrodé, un de ces échantillons a été découpé à l'aide d'une scie à fil diamanté. L'éprouvette obtenue a pour dimension $0,9 \times 2,5 \text{ cm}^2$ et une épaisseur de 2,5 mm. Elle est constituée de mortier et d'une couche de produits de corrosion d'environ 1 mm d'épaisseur (2.2).

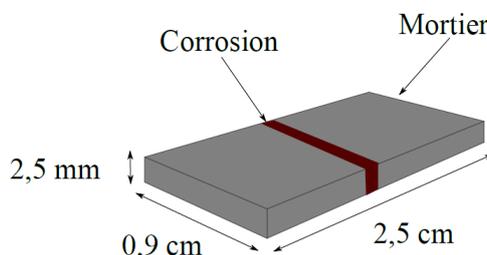


Figure 2.2 : Schéma de l'éprouvette de mortier armé corrodé après découpe.

L'éprouvette a été faite dans le but de réaliser des essais de compression uniaxial dans la direction transversale, c'est-à-dire perpendiculairement aux couches de produits de

corrosion (FIG.2.4). Cet essai a pour objectif d'observer un comportement mésoscopique de la partie de l'éprouvette constituée de produits de corrosion.

Le dispositif expérimental, *Kammrath & Weiss* (FIG.2.3), permet un pilotage en déplacement, correspondant à l'élongation entre les mors. La précision en effort est de 1 N. Les déplacements des mors et les efforts appliqués sont enregistrés au cours de l'essai (FIG.2.4).

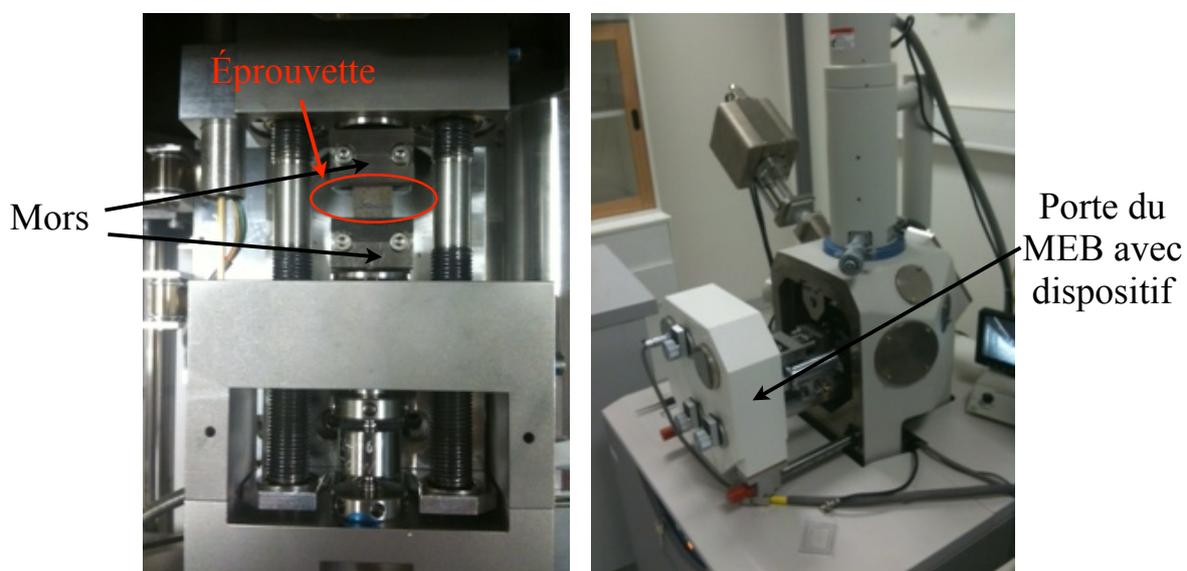


Figure 2.3 : Dispositif expérimental pour l'essai de compression au MEB.

Le dispositif est placé dans Microscope Électronique à Balayage (MEB) en vide partiel qui permet la capture de la zone d'intérêt au cours de l'essai. Les différentes photos prises au cours de l'essai ont pu être exploitées à l'aide du logiciel de corrélation d'image CORRELI^{Q4}, développé sous Matlab [Besnard *et al.*, 2006], afin de suivre les champs de déplacement et des déformations de la couche de produits de corrosion tout au long de l'essai. Alors que les principes de mesures courants ne donnent le plus souvent qu'une seule valeur de déplacement (jauges de déformation...) en un point particulier, la corrélation d'image permet d'acquérir les champs de déplacements de toute la zone d'étude. À partir d'une image numérique de référence et d'une image numérique déformée, le logiciel est capable de déterminer le champ de déplacements et de déformations qui existent entre les deux images. Grâce à cette technique de corrélation, il est possible de

caractériser de manière très précise les déplacements et les déformations à partir d'images numériques. Entre deux images, des déplacements de quelques centièmes de pixel sont mesurables. Généralement, la surface de l'éprouvette est texturée à l'aide d'un mouchetis blanc et noir projeté sur la surface de l'éprouvette. Dans notre cas, la microstructure des couches de produits de corrosion présente différents niveaux de gris et suffit à la réalisation de corrélation d'images.

L'essai de compression uniaxial réalisé sur cette éprouvette a permis de tester et de mettre en place ce dispositif récemment acquis par le laboratoire. Les valeurs de déplacements calculés par corrélation d'image se sont avérées être différentes de l'élongation de mors enregistré par la machine. Après étude du dispositif, il a été montré que ce dernier n'est pas adapté à la compression, la machine étant conçue en vue d'essais de traction. Lors de la compression, la souplesse de la machine fausse les valeurs de l'élongation des mors. Ainsi sur la figure 2.4, les déplacements de la courbe de chargement sont faussés, par exemple lorsque les déplacements atteignent 80 μm sur la courbe, la corrélation d'image montre un déplacement de 4 μm . Dans la suite, les différents calculs tirés de cet essai se basent sur les déplacements acquis par corrélation d'image.

Sur la figure 2.5, nous avons représenté les cartes de déplacement (u_x) et déformation (ε_{xx}) dans la direction x (direction de la compression, pilotée en déplacement). L'unité de mesure de déplacement est le pixel qui est équivalent à 1,54 μm . Nous remarquons qu'il n'y a pas de discontinuités entre la couche de produits de corrosion et le mortier. Toutes les déformations se concentrent au niveau de la porosité.

Lors de l'essai, la partie de l'éprouvette constituée de mortier ne se déforme pas. Comme il n'y a pas de discontinuités entre les déplacements du mortier et des produits de corrosion, le chargement en déplacement subit par la couche de produits de corrosion correspond au déplacement du mortier de part et d'autre de celle-ci. Ainsi, pour avoir le chargement en déplacement de la rouille, on relève les déplacements obtenus par corrélation d'image au niveau du mortier.

Nous déterminons une moyenne de l'épaisseur initiale de la couche de produits de corrosion. Les déformations de la couche de produits de corrosion sont alors calculées.

Nous avons connaissance de l'effort correspondant aux déplacements grâce au dispositif

expérimental (cellule d'effort placée dans l'axe de chargement), comme nous connaissons les dimensions de l'éprouvette, nous pouvons déterminer les contraintes correspondantes.

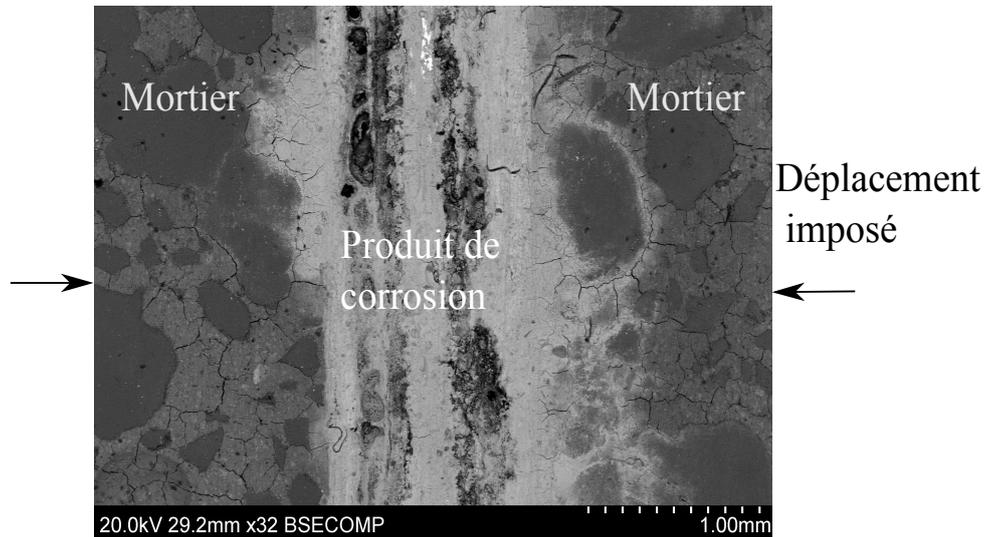
Le calcul est réalisé sur la partie linéaire de la première charge de la courbe de compression que l'on considère comme élastique. Il aurait été intéressant de renouveler le calcul sur les autres charges linéaires réalisées après décharge. Cependant, les déplacements ne sont alors pas assez significatifs pour pouvoir utiliser la corrélation d'image.

Grâce à cette exploitation, nous pouvons estimer le module d'élasticité de la couche de produits de corrosion prise dans le mortier de l'ordre de 1 GPa.

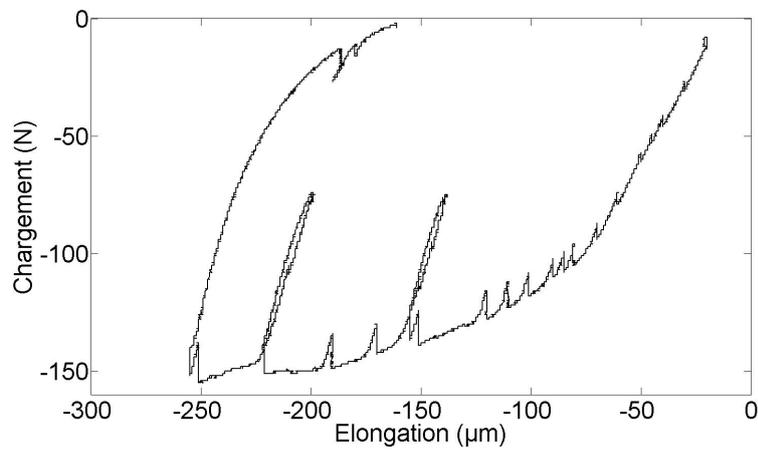
Pour ce calcul, nous avons considéré la rouille comme un matériau homogène à épaisseur constante et isotrope et nous considérons la déformation élastique.

Nous pouvons comparer cette valeur aux travaux de Nguyen [Nguyen, 2006] qui a réalisé des essais mécaniques macroscopiques sur des éprouvettes de mortier armé où la méthode d'accélération de la corrosion est identique à celle de nos éprouvettes (Chapitre 1). Le rapport e/c et la géométrie des éprouvettes sont par contre différents. L'estimation du module d'élasticité se fait par la connaissance de la vitesse de développement de la couche de produits de corrosion et de la date d'apparition de la première fissure. Par l'intermédiaire du modèle CORDOBA, ils estiment un module compris entre 0,06 et 0,4 GPa.

Dans le cas des couches de produits de corrosion formées sous courant imposé, nous estimons un module d'élasticité mésoscopique inférieur à 1 GPa.

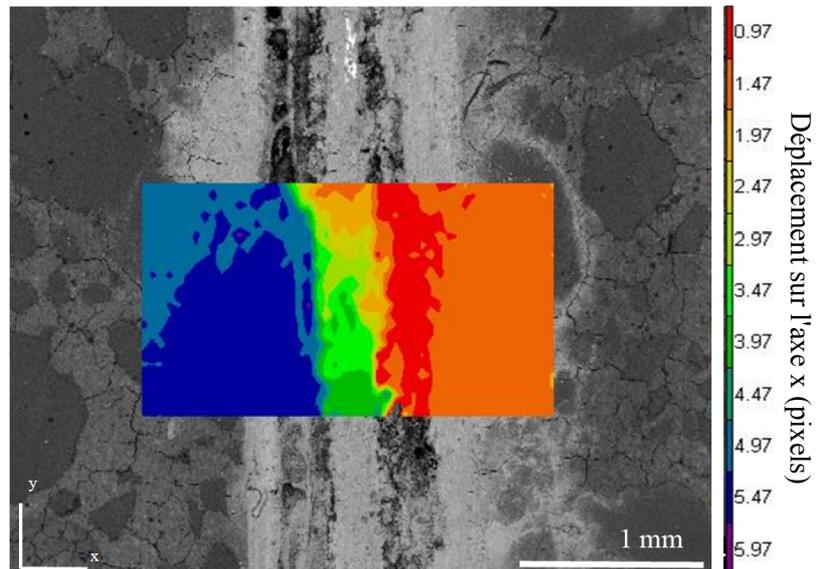


(a) Compression au MEB instrumenté d'un ensemble mortier/corrosion.



(b) Chargement en compression appliqué à l'éprouvette.

Figure 2.4 : Essai de compression sur la lamelle composée de mortier et d'acier corrodé. Échantillons et évolution du chargement.



(a) Déplacements horizontaux.

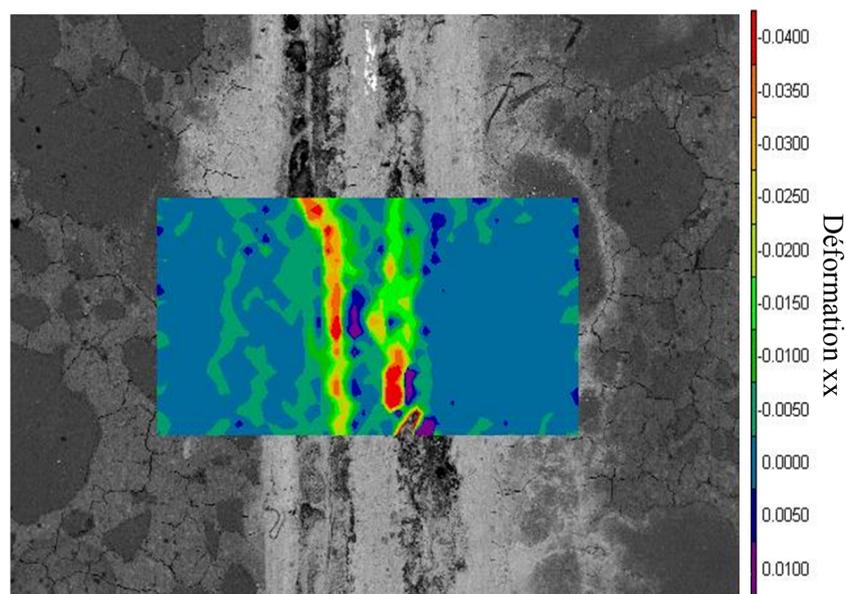
(b) Déformations ϵ_{xx} .

Figure 2.5 : Déplacements et déformations dans la direction du chargement. 1 pixel=0,15 μm .

3.2 Essai de flexion et mesure ultrasonore sur des échantillons du Palais des Papes

Certains échantillons prélevés sur le Palais des Papes sont entièrement constitués de couches de produits de corrosion et présentent une géométrie permettant la réalisation d'essais de flexion trois points. Des essais ultrasonores ont été réalisés sur d'autres échantillons ayant une géométrie plus compacte.

3.2.1 Essai de flexion

Des essais de flexion trois points ont été réalisés sur trois échantillons du Palais des Papes choisis parmi ceux qui présentaient l'épaisseur la plus constante le long de l'éprouvette. Les échantillons ont une forme rectangulaire d'épaisseur fine (de 2 à 7 mm selon l'échantillon). La figure 2.6 illustre le dispositif expérimental mis au point au laboratoire. Les efforts sont appliqués à l'aide de masses et les déplacements, de l'ordre du micromètre, sont relevés par un capteur de déplacement LVDT.

L'exploitation a été réalisée par la théorie des poutres d'Euler et Bernoulli en considérant les éprouvettes comme étant homogènes et isotropes. L'épaisseur est considérée constante. Ces hypothèses nous ont permis d'exprimer de façon simple le module d'Young E en fonction de l'effort F appliqué et des caractéristiques géométriques de la poutre :

$$E = \frac{F}{4f} \times \frac{1}{b} \times \left(\frac{\ell}{h}\right)^3,$$

f étant la flèche relevée à l'aide du capteur, b la largeur, h la hauteur et ℓ la longueur de l'éprouvette (FIG.2.6).

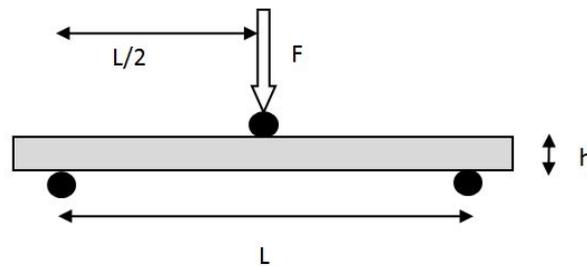
Sur dix valeurs, la moyenne du module d'Young est de 22 GPa avec un écart type de 6,4 GPa. Ces valeurs sont une estimation de l'ordre de grandeur du module mésoscopique, les essais et leur exploitation étant très simplifiés.

3.2.2 Mesure ultrasonore

M. François [François, 2004] a estimé le module d'élasticité de couches de produits de corrosion issues d'un échantillon du Palais des Papes par mesures ultrasonores. Les



(a) Photo de l'essai de flexion trois points sur un échantillon du Palais des Papes.



(b) Schéma de l'essai.

Figure 2.6 : Essais de flexion trois points, photo et schéma.

mesures ont été effectuées par un montage à immersion où le bac contenant l'échantillon est rempli d'eau et un peu de javel.

L'échantillon a été enrobé dans de la résine et les deux faces parallèles ont été tronçonnées puis polies. La découpe a été effectuée de façon à ce que les faces parallèles soient tangentes au feuilletage du matériau. Une couche de vernis a ensuite été appliquée de façon à éviter le contact entre l'eau et l'échantillon. La théorie de la propagation des ondes ultrasonores donne la relation de la propagation d'une onde longitudinale dans un milieu isotropique et permet de calculer le module d'élasticité E :

$$E = \rho C_1^2 \frac{1 - \nu - 2\nu^2}{1 - \nu}, \quad (2.1)$$

C_1 étant la célérité de l'onde longitudinale dans l'échantillon, ν le coefficient de Poisson supposé compris entre 0,33 et 0,2 et ρ la masse volumique de l'échantillon.

La masse volumique a été mesurée sur un échantillon issu du Palais des Papes lors de

cette étude à l'aide d'une balance Mettler-Toledo au milligramme, par immersion :

$$\rho = 3711 \pm 4 \text{ kg.m}^{-3}. \quad (2.2)$$

Ainsi, cette étude permet d'estimer un module d'élasticité des couches de produits de corrosion du Palais des Papes à 60 ± 16 GPa.

Des essais ultrasonores ont aussi été réalisés dans notre étude sur un échantillon provenant du Palais des Papes. Dans notre cas, l'échantillon n'était pas immergé dans de l'eau. L'émetteur et récepteur étant placés en contact avec l'échantillon par l'intermédiaire d'un fluide visqueux. La vitesse de propagation étant le ratio entre l'épaisseur de l'échantillon et le temps de vol. Le module d'élasticité est calculé à l'aide de l'équation 2.1. Le coefficient de Poisson aurait pu être calculé en utilisant les ondes transversales, cependant ces ondes se propagent très mal dans ce type d'échantillon. Nous considérons le coefficient de Poisson égal à 0,3. La masse volumique est celle calculée par François [François, 2004]. Le dépouillement des résultats montre un module compris entre 49 et 69 GPa.

Les différents essais mécaniques à l'échelle mésoscopique réalisés sur les couches de produits de corrosion issues du Palais des Papes mettent en évidence un module élastique compris entre 20 et 70 GPa selon le type de sollicitation et en considérant le matériau homogène et isotrope.

Nous pouvons relever le fait que les estimations du module d'élasticité mésoscopique de couches de produits de corrosion formés sous courant imposé et des couches de produits corrosion formées sur le long terme dans des conditions naturelles sont nettement différentes. Effectivement, alors que le module des couches de produits de corrosion formés sous courant imposé est inférieur à 1 GPa, celui des échantillons provenant du Palais des Papes est compris entre 20 et 70 GPa.

À cette échelle, il est difficile de conclure sur des valeurs plus fines de modules d'élasticité. Les échantillons de couches de produits de corrosion étant fragiles, nous ne pouvons les usiner en vue d'essais mécaniques mésoscopiques précis et minutieux. Nous n'avons accès qu'à des ordres de grandeur et ne pouvons expliquer clairement les différences de valeurs estimées par les différents types d'essais. L'hétérogénéité et une

éventuelle anisotropie de ces échantillons ne peuvent être définies à cette échelle. Cette étude met en évidence la nécessité d'une caractérisation de la microstructure à l'échelle des constituants afin de reconstituer un comportement mécanique mésoscopique.

4 Influence du confinement sur le comportement mésoscopique des couches de produits de corrosion

4.1 Description de l'essai

L'influence du confinement sur la réponse mécanique des produits de corrosion est un point de questionnement que nous abordons par une approche qualitative. Une croissance de couche de corrosion sous confinement mécanique doit être envisagée afin de traduire l'effet du béton d'enrobage, avant sa fissuration, sur le développement de ces produits. L'idée fondamentale consiste à imposer un chargement uniaxial d'intensité constante sur une éprouvette en mortier armé lors du développement progressif de la rouille. À l'aide de comparateurs mécaniques Mitutoyo (lecture 1 μm), nous relevons le déplacement dû au gonflement de la rouille.

La charge est appliquée sur les éprouvettes selon la direction verticale descendante, par l'intermédiaire d'un bâti œdométrique (FIG.2.7). Un banc d'essai possédant trois œdomètres nous permet de réaliser simultanément trois essais avec trois chargements différents. Le chargement maximal est choisi proche du confinement maximal que va connaître les couches de produits de corrosion au sein du béton armé, on considère ici 3 MPa (la limite en traction du béton étant de quelques MPa [Zhao *et al.*, 2012]). Des éprouvettes témoins sans chargement et aussi sans lame d'acier sont placées dans le même environnement durant l'essai, et leur déplacement uniaxial est également suivi à l'aide de comparateurs mécaniques. Le tableau 2.1 résume les différents cas de chargement.

4.2 Éprouvettes

Les éprouvettes, composées de mortier et d'un clinquant d'acier, sont parallélépipédiques de dimension ($2 \times 3 \times 5 \text{ cm}^3$). La méthode d'accélération de la formation de produits de corrosion consiste en la carbonatation du mortier et des cycles humidifi-

Tableau 2.1 : Description des différents cas de chargement.

Nom	Présence d'une lame d'acier	Chargement (MPa)
0 MPa acier	oui	0
0 MPa mortier	non	0
1 MPa	oui	1
2 MPa	oui	2
3 MPa	oui	3

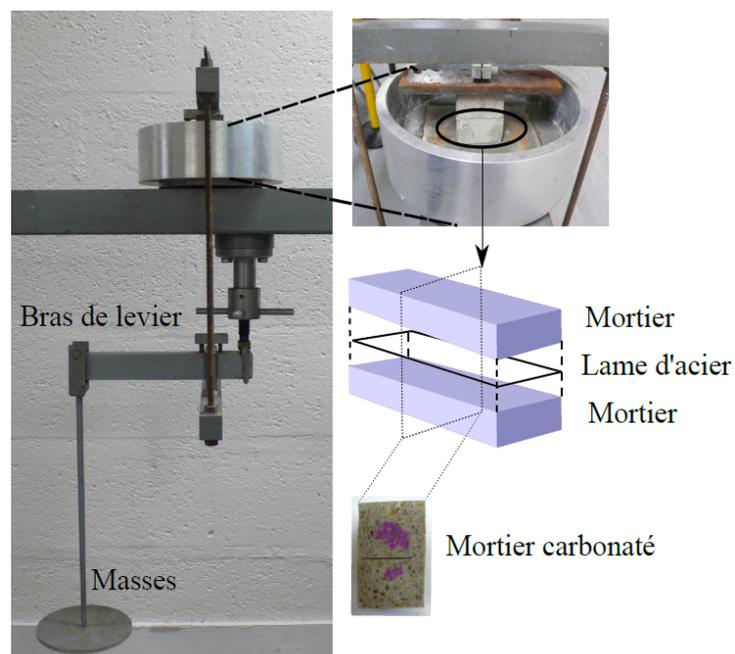


Figure 2.7 : Observation du gonflement de la couche de produits de corrosion sous différents cas de confinement. Photo d'un œdomètre, photo et description des éprouvettes et test à la phénolphthaléine après carbonatation du mortier.

cation/séchage, la méthode ainsi que la conception de ces éprouvettes sont détaillées au chapitre 1.

4.3 Résultats

Lors de l'essai, les éprouvettes subissent des cycles d'humidification/séchage. Sur la

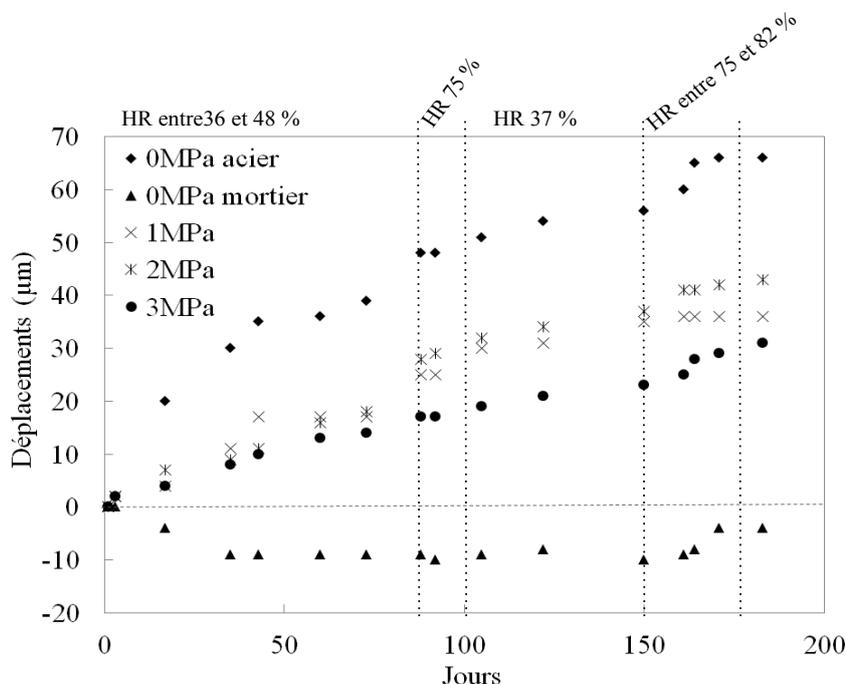


Figure 2.8 : Déplacement des éprouvettes sous chargement constant en fonction du temps sous cycles humidification/séchage.

figure 2.8 sont reportés les déplacements des différents comparateurs, chaque comparateur correspondant à un cas de chargement (tableau 2.1). Pour chaque cas, deux éprouvettes sont superposées (figure 2.10). Sur la figure 2.8, les déplacements sont reportés jusqu'au 183^e jour d'essai. La figure 2.9 reporte les déplacements pour une interface où les déplacements dus au mortier ont été retirés.

Nous remarquons un déplacement au niveau des comparateurs ayant une lame d'acier. Les déplacements relevés sous différents niveaux de contraintes sont qualitativement similaires pour l'ensemble des éprouvettes, l'évolution du déplacement étant plus abrupte au cours de l'humidification, et se stabilisant au cours du séchage. Le déplacement le plus élevé est repéré sur les éprouvettes à 0 MPa et le déplacement le moins important pour les éprouvettes à 3 MPa. Les éprouvettes subissant respectivement les chargements de 1 et 2 MPa ont des déplacements très proches. Pour les éprouvettes de mortier sans

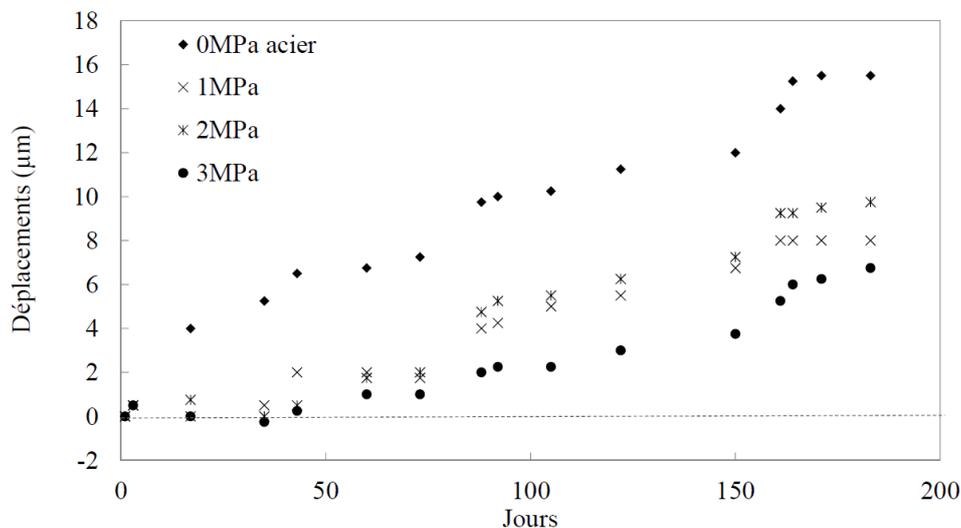


Figure 2.9 : Déplacement estimé au niveau d'une interface sous chargement constant en fonction du temps.

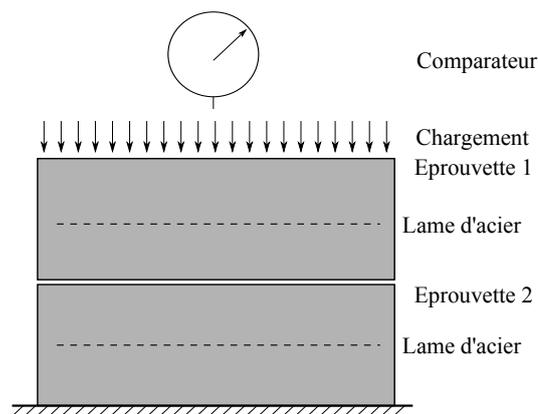


Figure 2.10 : Schéma d'un cas de chargement.

chargement, on reporte un déplacement très faible allant de -4 à $-8 \mu\text{m}$.

Ces résultats sont en accord avec des résultats existants : Suda et al. *et al.* [Suda *et al.*, 1993] ont mis en évidence, en comparant le développement des couches de produits de corrosion sur des armatures corrodées en atmosphère et des armatures corrodées dans une poutre en béton, que le confinement dû au béton d'enrobage restreint l'expansion des couches de produits la corrosion.

Cet essai était initialement dédié à une analyse de la microstructure (microindention et microspectrométrie Raman) des produits de corrosion sous différents cas de confinements. Cependant, la durée de l'essai n'a pas été suffisante pour permettre le développement en quantité assez importante pour la réalisation d'essais de microindention. Effectivement, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.9 le gonflement le plus important est d'une quinzaine de microns.

5 Discussions

L'analyse de la porosité permet d'identifier deux grandes familles de pores, des nanopores dont le diamètre d'accès aux pores est inférieur à 30 nm et une microporosité dont le diamètre d'accès est compris entre 6 et 300 μm . De plus, les observations par tomographie X permettent de visualiser la morphologie de la microporosité d'un échantillon. Elle se présente sous forme de fissures plate, étendue selon deux dimensions et limitée selon le plan perpendiculaire aux deux premières. Ces pores ellipsoïdaux sont quasiment parallèles entre eux. Ainsi, nous savons qu'une éventuelle simplification de la morphologie de nos échantillons par un matériau feuilleté ou type composite sandwich n'est pas adaptée. Nous orienterons donc nos calculs vers l'utilisation de microstructures se rapprochant le plus de la réalité en utilisant des images de microstructure 2D.

Par ailleurs, des estimations du module d'élasticité mésoscopique des couches de produits de corrosion formées sous courant imposé et de couches de produits de corrosion ancienne formées dans des conditions naturelles ont été acquises. Pour les couches de produits de corrosion formées sous courant imposé, nous notons un module d'élasticité mésoscopique considéré comme homogène et isotrope inférieur à 1 GPa. Les couches de produits de corrosion issues du Palais des Papes présentent un module d'élasticité plus important pouvant aller de 20 à 70 GPa selon la sollicitation et l'échantillon considéré. Nous pouvons déjà conclure à cette étape de l'étude que le comportement élastique mésoscopique des couches de produits de corrosion formés sous courant imposé est différent des couches de produits de corrosion anciennes développées dans des conditions naturelles sur plusieurs siècles.

Face à la dispersion des valeurs estimées pour le module d'élasticité sur des

échantillons de couches de produits de corrosion, nous avons mis en évidence la nécessité de caractériser la microstructure afin de reconstituer un comportement mésoscopique. L'hétérogénéité et une éventuelle anisotropie des échantillons ne sont pas prises en compte lors des essais à l'échelle mésoscopique où l'on considère le matériau homogène et isotrope.

La dernière analyse concerne le développement des produits sous différents confinements mécaniques. Elle permet de confirmer l'influence d'un confinement sur l'expansion des produits de corrosion dû au béton d'enrobage. Le confinement du béton d'enrobage sur les produits de corrosion restreint leur expansion.

Chapitre 3

Caractérisation physico-chimique et mécanique des couches de produits de corrosion à l'échelle micrométrique

Sommaire

1	Introduction	56
2	Méthodes expérimentales	57
2.1	Échantillons analysés	57
2.2	Micro-spectrométrie Raman	58
2.3	MEB couplé EDS	59
2.4	Microindentation	59
2.5	Analyse statistique des essais d'indentation	66
3	Résultats	69
3.1	Analyse des phases cristallines présentes dans les produits de corrosion formés sur les matériaux anciens	69
3.2	Comparaison des microindentations sur l'acier et la corrosion	74
3.3	Analyse et comparaison des microstructures sur l'ensemble du corpus	75
4	Discussion	87
5	Choix de la microstructure pour les calculs d'homogénéisation	88

1 Introduction

Le chapitre précédent a montré que les essais réalisés à l'échelle de la mésostructure ne suffisent pas pour déterminer de manière précise un comportement mécanique élastique des couches de produits de corrosion. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier ce matériau poreux à l'échelle de ses constituants. À l'échelle de la microstructure, ce matériau est constitué de couches de différents produits de corrosion et d'une porosité (la porosité totale étant autour de 10% [Dillmann *et al.*, 2004, Mazaudier *et al.*, 2002, Chitty *et al.*, 2005]) assimilable à des fissures ellipsoïdales non traversantes et parallèles à l'acier d'armature. La complexité de cette microstructure impose une étude détaillée à cette échelle pour la compréhension des propriétés mécaniques des couches de produits de corrosion. Les techniques de microspectrométrie Raman et de microindentation employées, dont les résultats sont synthétisés dans ce chapitre, permettent de caractériser les principaux constituants, leurs arrangements géométriques ainsi que leurs propriétés mécaniques élastiques à l'échelle de la microstructure.

La première partie de ce chapitre détaille les méthodes expérimentales utilisées ainsi que les moyens d'analyse du grand nombre de données collectées. Pour la caractérisation des propriétés mécaniques locales, un microindenteur Vickers a été utilisé. Par la méthode d'Oliver et Pharr [Oliver et Pharr, 1992], couramment utilisée dans la littérature, nous pouvons obtenir de chaque indenteur un module d'élasticité local et une dureté locale. Pour chaque échantillon, entre 50 et 150 indentations ont été réalisées. Pour nous aider dans le regroupement des valeurs mécaniques locales (module d'élasticité et dureté), nous utilisons un modèle de mélange gaussien. Cette approche a été utilisée dans la thèse de Krakowiak [Krakowiak, 2011] pour l'interprétation d'essais de nanoindentation sur des éléments de maçonnerie.

L'identification des différents produits est réalisée par microspectrométrie Raman. Nous réalisons des cartographies de spectres Raman sur les différents échantillons afin de déterminer la représentation des différentes phases identifiées. Ces produits se présentant le plus souvent sous forme de mélange, nous utilisons un logiciel développé au CEA-Saclay, LADIR (UMR7075, UPMC-CNRS) CorATmos [Monnier, 2008] pour l'identification des produits majoritaires. Les zones cartographiées sont ensuite indentées,

l'analyse quantitative des constituants permet d'associer à un module d'élasticité une proportion des différents constituants sur cette même zone.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse des résultats sur le corpus d'échantillons. Une analyse détaillée de la composition des couches de produits de corrosion formées sur les matériaux anciens est présentée. La caractérisation physico-chimique et mécanique du corpus est ensuite présentée.

Les résultats sont ensuite discutés et un choix de modélisation de la microstructure pour les calculs d'homogénéisation est ensuite proposé.

2 Méthodes expérimentales

2.1 Échantillons analysés

La caractérisation de la microstructure a été réalisée sur six des échantillons présentés au chapitre 1 :

1. Échantillons de produits de corrosion provenant du Palais des Papes « PP ».
2. Échantillons provenant de la structure en béton armé âgé d'une cinquantaine d'années, appelé « Bâtiment BA ».
3. Échantillon de mortier armé contenant une feuille d'acier sur laquelle a été imposé un courant afin d'accélérer les processus de corrosion « corrosion accélérée ».
4. Trois échantillons d'âges différents corrodés en environnement salin provenant du laboratoire LMDC de Toulouse. « LMDC3 », échantillon de 3 ans, « LMDC14 », échantillon de 14 ans et « LMDC25 », échantillon de 25 ans.

Les échantillons sont pris dans une résine époxy à température ambiante. La surface d'analyse est ensuite polie jusqu'à une finesse de grains de 3 μm avec de la pâte diamantée et de l'éthanol. Ils sont ensuite passés au bain à ultrasons, rincés à l'éthanol et séchés.

2.2 Micro-spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman permet de caractériser le réseau cristallin et le type de liaison chimique d'un matériau par l'analyse de ses modes de vibration. Nous ne détaillerons pas ici les principes physiques à l'origine de cette technique d'analyse que l'on peut retrouver dans la littérature [Brabillat *et al.*, 1999]. Cette technique est pertinente pour l'étude des produits de corrosion, car il est possible d'atteindre en laboratoire une résolution spatiale de l'ordre du micron qui permet d'acquérir des cartographies structurales. Les mesures ont été réalisées à une longueur d'onde de 532 nm (laser vert). Afin de ne pas transformer les phases par échauffement sous le laser, la puissance de ce dernier a été filtrée afin d'être toujours inférieure à 100 μW lors de l'acquisition. L'appareillage utilisé est un micro-spectromètre Raman Invia reflex de Renishaw (CEA-Saclay). Le logiciel Wire[®] permet le pilotage et l'acquisition des spectres. Les échantillons ont été observés avec un objectif $\times 50$. Le diamètre du faisceau est inférieur à 2 μm , tandis que la profondeur d'investigation est d'environ 2 μm . Les acquisitions sont généralement effectuées en mode cartographie sur des zones sélectionnées à l'aide du repérage en microscopie optique. La durée d'acquisition par spectre est généralement de 100 secondes.

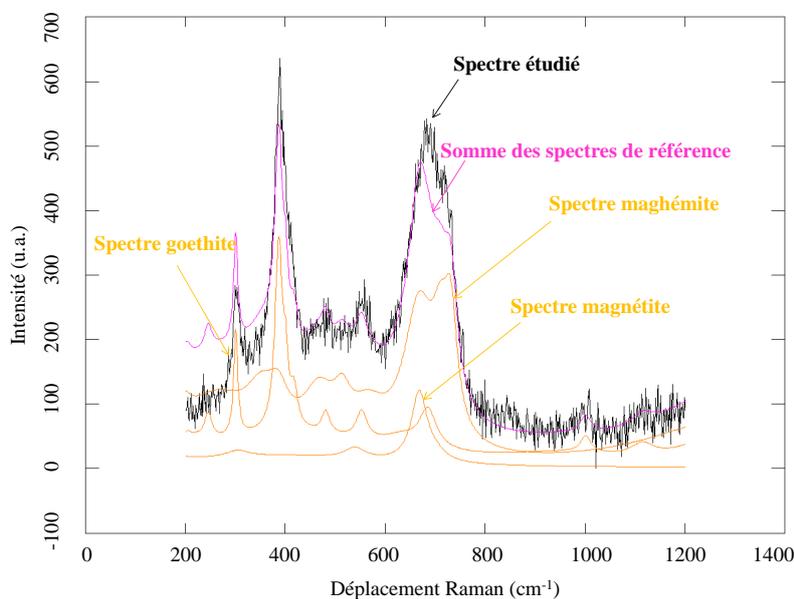


Figure 3.1 : Analyse semi-quantitative par combinaison des spectres de références. Programme CorATmos.

Les échantillons de produits de corrosion analysés présentent des zones de mélanges de différents produits à l'échelle microscopique. Le logiciel CorATmos [Monnier, 2008] permet la réalisation d'une analyse semi-quantitative consistant en une décomposition du spectre étudié en une somme de spectres de référence acquis dans les mêmes conditions afin de s'affranchir de la contribution instrumentale (FIG.3.1). L'ensemble des hypothèses sur lequel repose ce calcul figure dans la thèse de J.Monnier [Monnier, 2008] qui présente ce logiciel. Ces références ont été déterminées durant la thèse de J. Monnier à partir d'échantillons synthétisés en laboratoire ou des produits commerciaux [Neff *et al.*, 2006].

Une fois la cartographie spectrale acquise sur l'échantillon, la suppression des pics parasites ainsi que le retrait de la ligne de base sont réalisés de manière automatique dans CorATmos.

2.3 MEB couplé EDS

La microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie dispersive en énergie (MEB-EDS) permet la détection ainsi que la quantification d'éléments majeurs de la zone analysée. L'appareillage, situé au Laboratoire SIS2M/LAPA (UMR3299) CEA-Saclay, est un Stérosan 120 de Cambridge Instruments. Cette technique d'analyse ne sera pas décrite ici, car il a déjà été longuement décrit dans des ouvrages spécialisés [Eberhart, 1989]. Les électrons sont accélérés par une tension de 15 kV. La surface de l'échantillon est rendue conductrice par une couche de carbone. Des cartographies de répartition des éléments ont été réalisées, mettant en évidence les hétérogénéités dans l'échantillon.

2.4 Microindentation

2.4.1 Description de l'essai et identification des propriétés élastiques par la méthode d'Oliver et Pharr

Les essais de microindentation Vickers (V-G 60 Micro Hardness Tester, CSM Instruments) ont été réalisés au CEA-Saclay dans une salle maintenue à 20 °C. L'instrument permet d'appliquer une charge de 0,03 à 30 N avec une résolution en effort de 0,3 mN et une résolution en déplacement de 1 nm. Les essais de microindentation permettent d'accéder à un module d'élasticité local et à une dureté locale. La méthode d'Oliver et Pharr [Oliver et Pharr, 1992], couramment utilisée dans la littérature, est choisie pour

exploiter les essais d'indentation Vickers.

Lors de l'essai, la profondeur de pénétration et la force appliquée en pointe d'indenteur sont enregistrées pendant l'enfoncement et le retrait de la pointe, la courbe chargement/enfoncement peut alors être tracée (FIG.3.2). L'identification des propriétés mécaniques repose ensuite sur l'analyse inverse des données de décharge, et la connaissance des caractéristiques (mécaniques et géométriques) de l'indenteur.

Les hypothèses fondamentales de l'analyse sont les suivantes :

- la déformation au cours de la décharge est purement élastique ;
- les souplesses de l'échantillon et de l'indenteur peuvent être combinées comme des ressorts en série ;
- le contact peut être modélisé analytiquement comme le contact entre un indenteur rigide de forme définie et un domaine semi-infini élastique, homogène et isotrope.

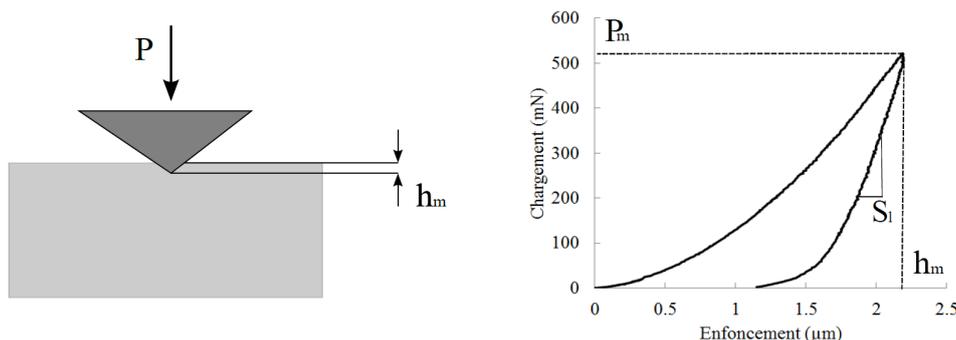


Figure 3.2 : Schéma représentant la pointe de l'indenteur en contact avec la surface du solide et représentation d'une courbe chargement/enfoncement résultant d'un essai d'indentation.

Le détail de l'analyse d'indentation par la méthode d'Oliver et Pharr se trouve en annexe A. Pour résumer, la dureté locale est déterminée comme étant le rapport entre le chargement maximal P_m et l'aire de contact projeté A_p :

$$H = \frac{P_m}{A_p}. \quad (3.1)$$

Le module d'élasticité de la zone indentée est déterminé par les équations suivantes (3.2), (3.3) and (3.5) :

$$S_l = \frac{dP}{dh}, \quad (3.2)$$

$$S_l = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_p}. \quad (3.3)$$

La relation qui relie l'aire projetée A_p et la profondeur de contact entre l'indenteur et l'échantillon h_c a été déterminée par CSM Instruments en utilisant un Microscope à Force Atomique et par la calibration du module d'élasticité et de la courbe chargement enfoncement d'un matériau homogène (cuivre) :

$$A_p = C_0 h_c^2 + C_1 h_c, \quad (3.4)$$

où les constantes sont données par : $C_0 = 24,5$ et $C_1 = 0,396 \mu\text{m}$.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}, \quad (3.5)$$

où S_l (FIG.3.2) est la pente mesurée au maximum de pénétration h_{max} sur la courbe de décharge ; E_r désigne le module réduit obtenu en considérant une association en série de l'indenteur et de l'échantillon de matériau sollicité (voir Eq.3.5) ; E et ν sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon testé ; E_i et ν_i sont les mêmes paramètres pour l'indenteur. L'indenteur utilisé a une pointe en diamant dont les caractéristiques sont les suivantes : $E_i = 1141 \text{ GPa}$ et $\nu_i = 0,07$.

2.4.2 Choix du niveau de chargement

La première étape a été de choisir un cas de chargement d'indentation (vitesse et effort maximum) qui sera appliqué à tous les échantillons. Des essais cycliques avec un chargement croissant (de 50 à 500 mN), sur différentes zones d'échantillons provenant du Palais des Papes, montrent que la dureté et le module d'élasticité augmentent quand l'effort maximal diminue. Cet effet est couramment appelé dans la littérature effet d'échelle d'indentation (ISE pour "indentation size effect") [Manika et Maniks, 2006], [Wang et al., 2009], [Duyi, 2005], [Uzun et al., 2005].

Dans notre cas, pour un effort supérieur à 350 mN, le module d'élasticité et la dureté ne dépendent plus de la charge (FIG.3.3). En conséquence, le chargement maximal est fixé à 500 mN, une valeur plus importante pouvant entraîner des fissures à la surface de l'échantillon. La vitesse de chargement est prise à 1000 mN/min.

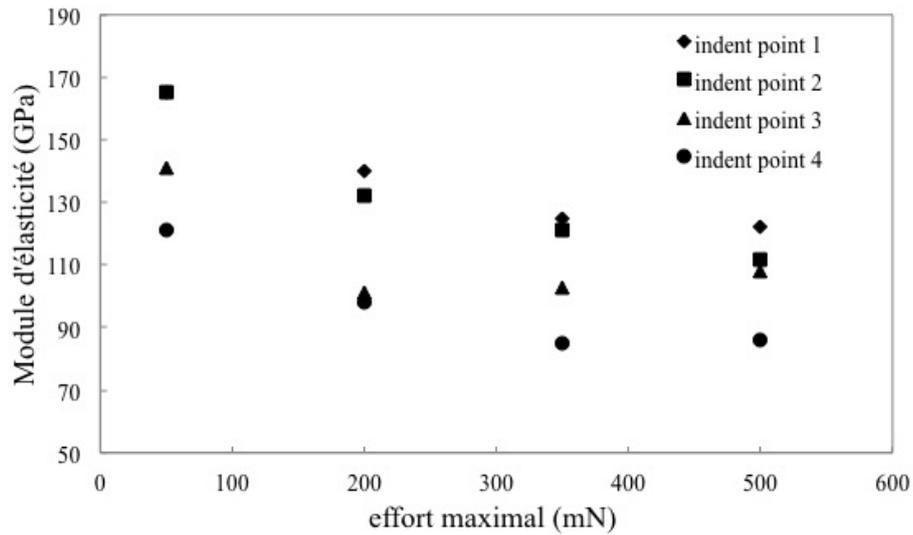


Figure 3.3 : Module d'élasticité en fonction de l'effort maximal.

Par ailleurs, des essais de fluage ont été réalisés à l'aide du microindenteur. Les deux essais d'indentation de la figure 3.4 se distinguent par leur chargement, l'un avec un maintien de l'effort maximum pendant une durée de 50 secondes et l'autre sans maintien.

Les deux courbes font ressortir un léger effet de fluage avec un enfoncement de la pointe de l'indenteur lors du maintien de la charge. Néanmoins, cet effet n'influence que très peu les propriétés élastiques. Le module d'élasticité varie de 109 à 112 GPa; cette variation est du même ordre de grandeur que la dispersion des résultats obtenus lors des essais d'indentations. D'autres auteurs [Chicot *et al.*, 2010] ont montré un effet similaire sur un polycristal composé d'hématite et de magnétite.

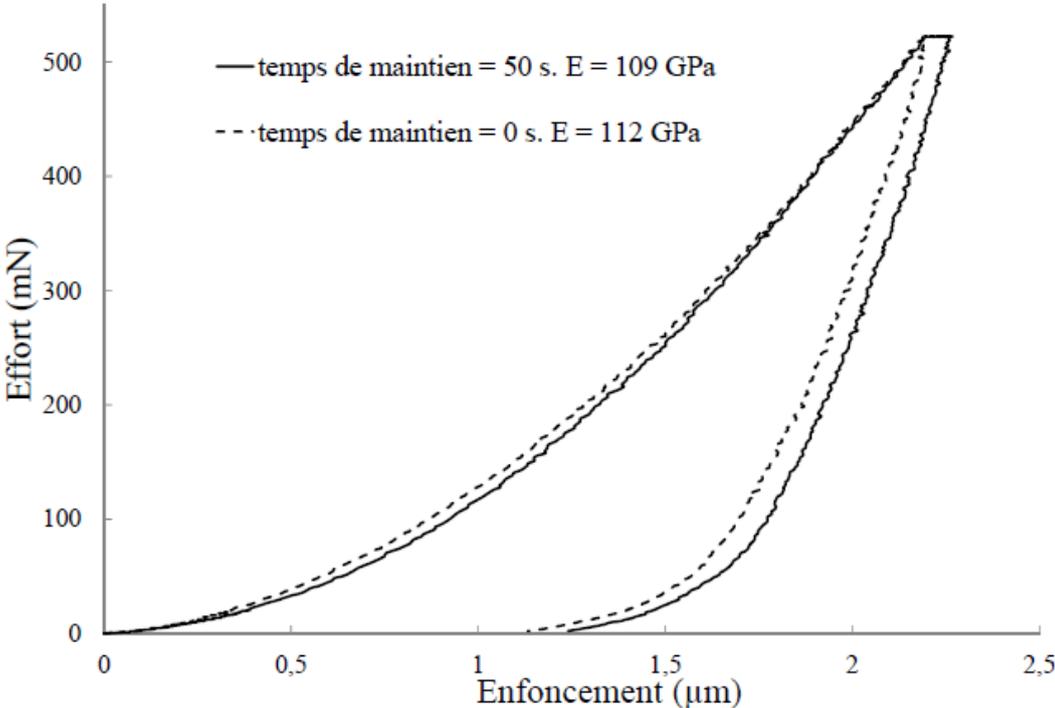


Figure 3.4 : Essai de fluage par indentation sur les produits de corrosion. $P_{max} = 500$ mN.

2.4.3 Choix du coefficient de Poisson

La détermination d'un module d'élasticité local par la méthode d'Oliver et Pharr requiert la donnée d'un coefficient de Poisson du matériau indenté. Toutefois, comme le module d'élasticité, le coefficient de Poisson des oxydes n'est pas clairement identifié. Différents auteurs ont cherché à définir un coefficient de Poisson pour certains oxydes qu'on peut retrouver sur nos échantillons [Chicot *et al.*, 2011], [Gercek, 2007]. Par exemple, dans le cas de la magnétite le coefficient de Poisson varie de 0,262 à 0,37 selon l'étude considérée.

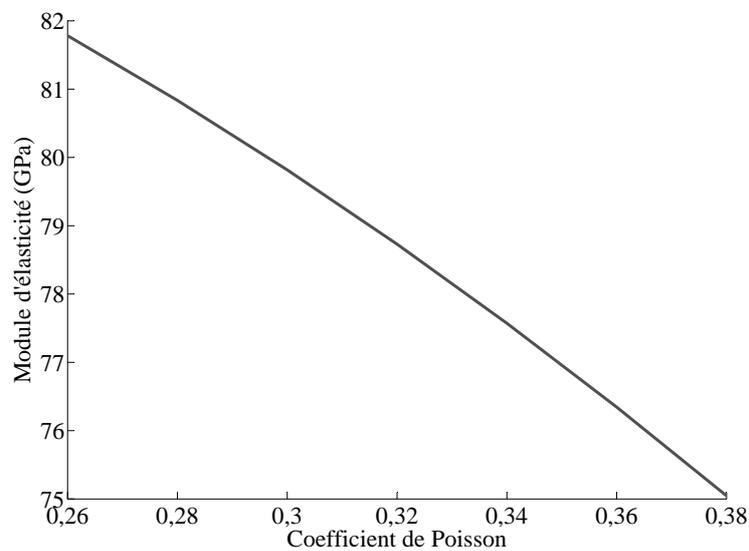


Figure 3.5 : Variation du module d'élasticité en fonction du coefficient de Poisson.

Afin de rendre compte d'une éventuelle influence de ce coefficient sur les valeurs de module d'Young identifiées par l'essai d'indentation selon la procédure d'Oliver et Pharr, le coefficient de Poisson a été varié en utilisant l'équation (3.5). Sur la figure 3.5 nous observons la variation du module d'élasticité en fonction du coefficient de Poisson. Pour cet indent (module de 80 GPa pour un coefficient de Poisson de 0,3) le module d'élasticité varie de 7 GPa pour une variation de 0,26 à 0,37 du coefficient de Poisson, ce qui représente une variation relative de l'ordre de 8%. Zhao et al. [Zhao *et al.*, 2012] ont réalisé le même type d'essais oedométriques sur des échantillons obtenus en corrosion naturelle (~ 40 ans) provenant d'une structure en béton armé d'un port au Japon. Leurs résultats corroborent nos calculs, et montrent que le module d'élasticité est peu influencé par la valeur du coefficient de Poisson, qui varie entre 0,2 et 0,3.

Dans la suite de l'étude, nous avons fait le choix de fixer le coefficient de Poisson à 0,3 sur toutes les zones indentées. Cette valeur correspond à une moyenne des différents coefficients de Poisson de la magnétite présents dans la littérature. De plus, elle correspond à la valeur nominale du coefficient de Poisson de l'acier [Gercek, 2007], [Howatson *et al.*, 1991].

2.4.4 Séparation d'échelles : taille des grains cristallographiques

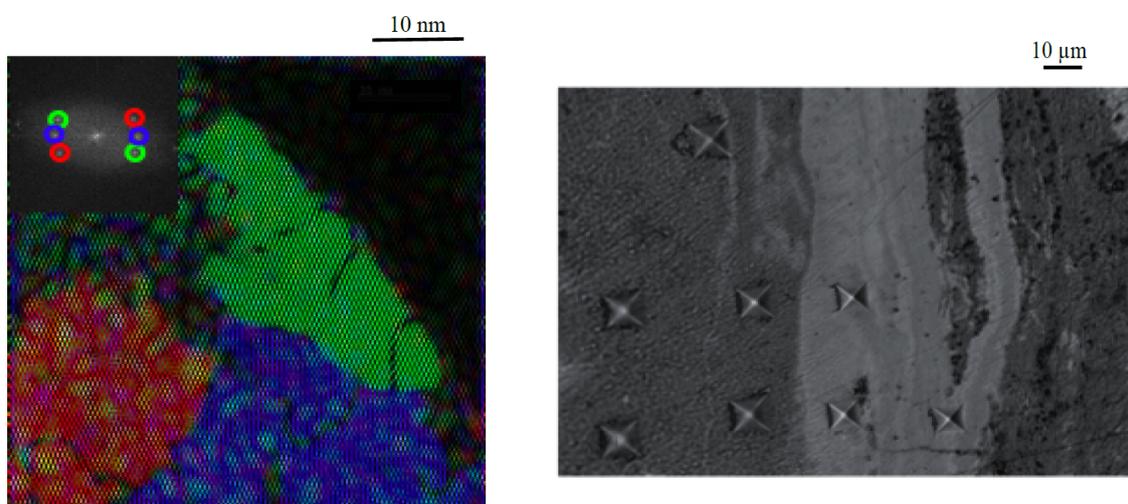


Figure 3.6 : Image haute résolution en microscopie électronique en transmission (MET) présentant les tailles de cristallites de goethite [Monnier *et al.*, 2010], image au microscope optique d'indentation sur un échantillon de corrosion.

Il est intéressant de se demander dans quelle mesure les valeurs déduites des essais de microindentation sont influencées par une orientation cristallographique privilégiée. Une étude récente [Monnier *et al.*, 2010] montre que le diamètre caractéristique des grains de goethite d'échantillons de produits de corrosion provenant de matériaux anciens est de l'ordre de 70 nm (FIG.3.7, 3.6). Cette valeur est presque 100 fois plus petite que la dimension latérale de l'empreinte laissée par l'indenteur (autour de 8 μm). Par conséquent, nous vérifions l'hypothèse de séparation d'échelle car les essais de micro-indentation sont réalisés à l'échelle micrométrique d'un assemblage de plusieurs centaines de grains. Par ailleurs, les indentations sont réalisées parallèlement à une couche afin de limiter l'influence possible d'autres composants, la profondeur d'un indent étant en moyenne de 3 μm.

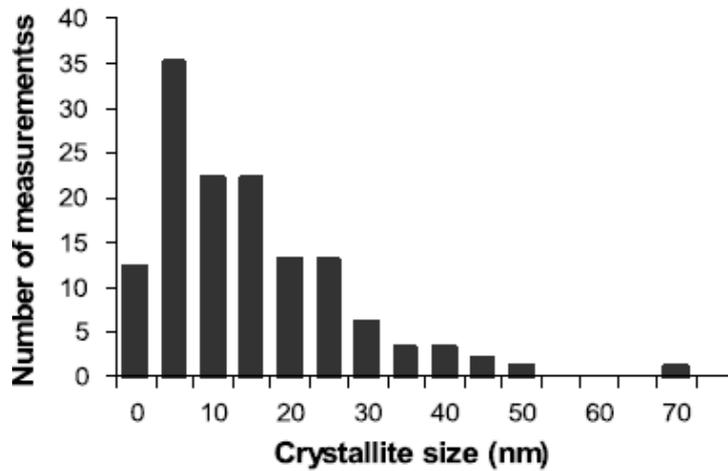


Figure 3.7 : Histogramme présentant la distribution des tailles de cristallites de goëthite déterminées à partir des mesures MET en mode haute résolution [Monnier *et al.*, 2010].

2.5 Analyse statistique des essais d'indentation

Les différents essais d'indentations ont été réalisés dans les mêmes conditions (appareillage, salle maintenue à température constante, niveaux de chargement et coefficient de Poisson) pour l'ensemble des zones indentées, afin de limiter les perturbations possibles et de permettre la comparaison des propriétés mécaniques locales. Cependant, des difficultés annexes rendent l'analyse délicate, comme le fait que les microstructures étudiées sont la plupart du temps composées d'une superposition de différents produits. Quand le nombre de points d'essais par rapport à la dispersion des valeurs le permet, l'interprétation des essais s'appuie sur une analyse statistique basée sur des modèles de mélanges. Comme le souligne McLachlan [McLachlan et Pell, 2000], les modèles de mélanges peuvent jouer un rôle majeur dans l'analyse exploratoire des données pour la détermination de populations et tester la validité de regroupement de données. Cela permet de tester si les regroupements apparents sont dus à des fluctuations aléatoires ou si elles correspondent à une séparation réelle des données dans des populations distinctes.

À la différence des statistiques ordinaires qui étudient des variables d'une population donnée, les modèles de mélange supposent que les données proviennent d'une source contenant plusieurs populations. Chaque cluster (ou groupe de population) est modélisé de manière séparée (avec sa moyenne propre, sa covariance...).

Parmi les modèles de mélanges existants, le modèle de mélange gaussien employé (GMM) est une probabilité de densité de fonction paramétrique modélisée par une somme pondérée de n gaussiennes. D'après F.-J. Ulm, la loi gaussienne représente bien les dispersions de l'essai d'indentation d'un matériau à microstructure hétérogène [Ulm, 2011].

Il s'agit de déterminer la moyenne, la variance et l'amplitude de chaque gaussienne. Les paramètres sont estimés par l'estimation du maximum de vraisemblance (ML *maximum Likelihood*) en utilisant l'algorithme d'espérance-maximisation (EM *expectation-maximisation*) [McLachlan et Pell, 2000], [Krakowiak, 2011]. Pour déterminer le nombre de composants, nous utilisons le critère Bayésien BIC (Bayesian Information Criterion) proposé par Schwartz [Schwarz, 1978] et utilisé dans les travaux d'Ulm et Krakowiak [Krakowiak, 2011] sur l'exploitation d'essais de nanoindentation.

Le but de l'estimation ML (maximum de vraisemblance) est de trouver les paramètres du modèle qui maximisent la fonction de vraisemblance du GMM (modèle de mélange gaussien), compte tenu des données expérimentales disponibles.

Les données d'entrées sont l'ensemble des valeurs prises par le module d'élasticité et la dureté en chacun des points d'essai, représentées par les vecteurs \mathbf{x}_i , \mathbf{x} étant l'ensemble des vecteurs \mathbf{x}_i .

$$\mathbf{x}_i = [E_i, H_i]. \quad (3.6)$$

La fonction de densité s'écrit comme la somme des fonctions de densité de chaque phase (ou composant), pondérées par leurs proportions respectives, g désignant le nombre total de composants :

$$f(\mathbf{x}; \phi) = \sum_{j=1}^g \pi_j f_j(\mathbf{x}; \varphi_j), \quad (3.7)$$

$$\sum_{j=1}^g \pi_j = 1, \pi_j \geq 0, \quad (3.8)$$

$$0 \leq \pi_j \leq 1. \quad (3.9)$$

π_j est la proportion du composant j . Le vecteur ϕ contient tous les paramètres inconnus : $\phi = [\pi_1, \dots, \pi_g, \varphi_1, \dots, \varphi_g]$ et $\varphi_j = [\mu_j, \Sigma_j]$ (μ_j vecteur moyenne de la phase j et Σ_j matrice de covariance), les paramètres de la loi f_i .

La fonction densité des composants prend la forme d'une distribution gaussienne bi-variée :

$$f_i(\mathbf{x}_j; \boldsymbol{\varphi}_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (|\boldsymbol{\Sigma}|)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{1}{2}(\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu})^T \boldsymbol{\Sigma}^{-1}(\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu})\right\}. \quad (3.10)$$

Le problème est de déterminer le vecteur des paramètres inconnus : $\boldsymbol{\phi}$.

La fonction de vraisemblance du paramètre inconnu à maximiser est définie de la façon suivante, sous sa forme logarithmique :

$$-\frac{1}{2} \log L(\mathbf{x}; \boldsymbol{\phi}) = \sum_{j=1}^n \log f(\mathbf{x}; \boldsymbol{\phi}), \quad (3.11)$$

pour n points d'essais d'indentation dans \mathbb{R}^2 .

L'estimation du vecteur $\boldsymbol{\phi}$ par l'approche ML requiert la résolution du problème suivant :

$$\frac{\partial \log L(\boldsymbol{\phi})}{\partial \boldsymbol{\phi}} = 0. \quad (3.12)$$

L'algorithme EM est utilisé pour résoudre ce problème avec comme critères (par défaut dans *gmdistribution.fit* Matlab[®]) :

- maximum d'itérations : 100 ;
- critère de convergence : 10^{-6} .

C'est un algorithme itératif. L'idée est de commencer avec un modèle $\boldsymbol{\phi}$ pris dans \mathbf{x}_i de manière aléatoire et d'estimer un nouveau modèle $\bar{\boldsymbol{\phi}}$ tel que $L(\mathbf{x}; \bar{\boldsymbol{\phi}}) \geq L(\mathbf{x}; \boldsymbol{\phi})$. Le nouveau modèle devient le modèle initial pour l'itération suivante. Les itérations sont répétées jusqu'à convergence.

Les données d'entrée de *gmdistribution.fit* sont \mathbf{x}_i et le nombre de composants g . Après calcul, il retourne les moyennes, covariances et proportions du modèle ainsi que la valeur de la fonction de vraisemblance et du critère bayésien BIC.

Afin de déterminer le nombre de composants le plus adapté aux données expérimentales, *gmdistribution.fit* est calculé plusieurs fois pour des mêmes données \mathbf{x}_i , mais en faisant varier le nombre de composants g . Le critère bayésien BIC est relevé à chaque calcul. Le nombre de composants g le plus adapté au modèle est le nombre pour lequel la probabilité de minimiser le critère est la plus forte :

$$-2\log L_g(\hat{\boldsymbol{\phi}}) + k_g \log N, \quad (3.13)$$

où $\log L_g(\hat{\phi})$ est la fonction de vraisemblance du modèle g , k_g est le nombre de paramètres du modèle et N la taille de l'échantillon.

Ce modèle de mélange sera utilisé dans la suite de ce chapitre pour les grilles d'indentation permettant l'analyse statistique.

3 Résultats

3.1 Analyse des phases cristallines présentes dans les produits de corrosion formés sur les matériaux anciens

Dans un premier temps, nous présentons une analyse détaillée de la composition structurale des échantillons provenant du Palais des Papes.

Identification des phases cristallines Les analyses par microspectrométrie Raman permettent d'identifier les phases présentes sur les échantillons. Ainsi, les analyses Raman mettent en évidence des spectres de goethite et lépidocrocite bien définis (FIG.3.8 et FIG.3.9).

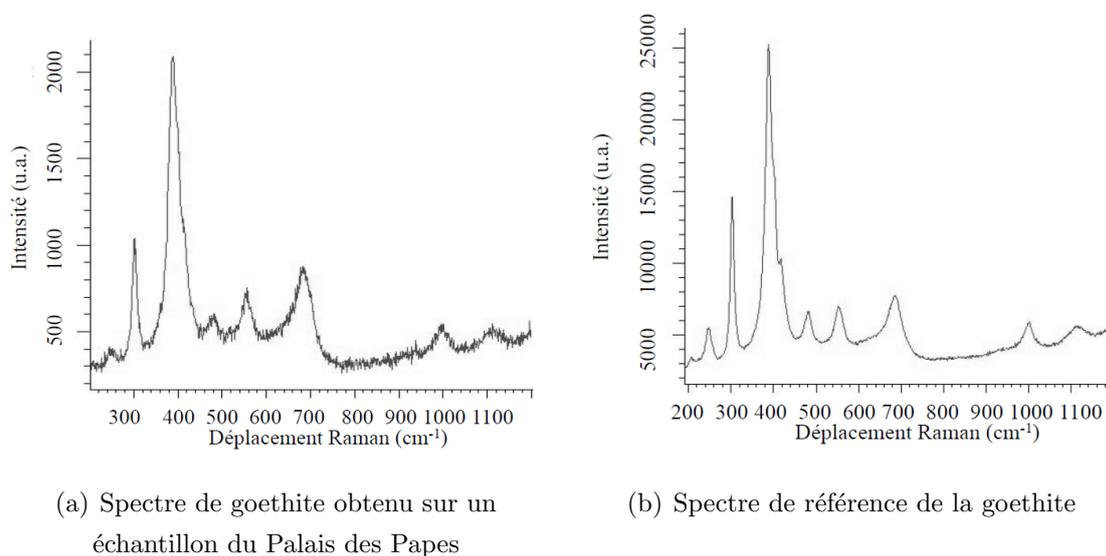


Figure 3.8 : Exemple de spectre de goethite et référence.

La magnétite est aussi identifiée sur certaines zones (FIG.3.11). Cependant, certains spectres Raman étudiés montrent un pic élargi à 700 cm^{-1} qui peut être représentatif de la

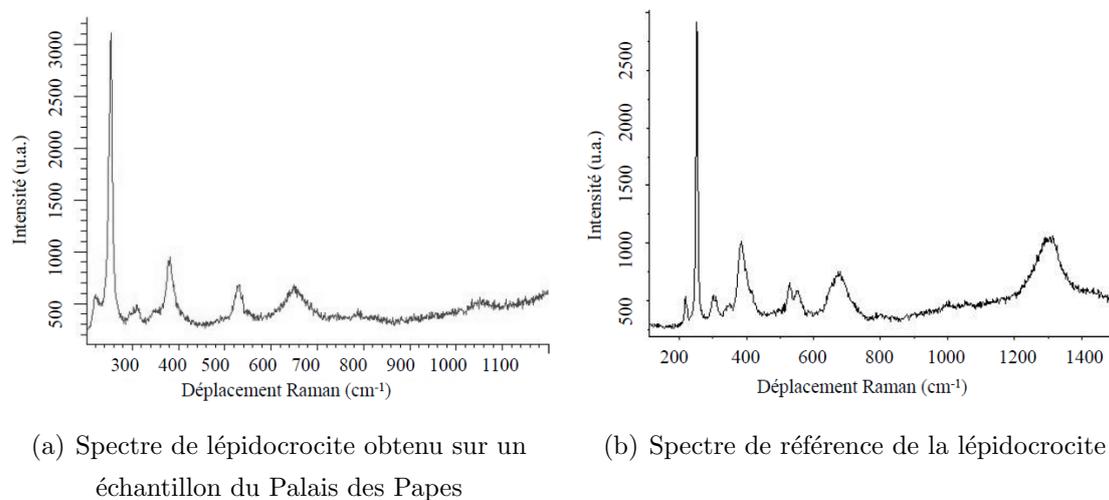


Figure 3.9 : Exemple de spectre de lépidocrocite et référence.

présence de différents oxydes comme la magnétite, la maghémite ou encore la ferrihydrite, comme présenté sur la figure 3.11. Dans la plupart des cas, ces spectres sont vraisemblablement attribuables à des mélanges de plusieurs phases. La similitude des spectres ainsi que le mauvais rapport signal sur bruit au niveau de la bande à 700 cm^{-1} , ne permettent généralement pas une identification formelle de la nature des phases présentes.

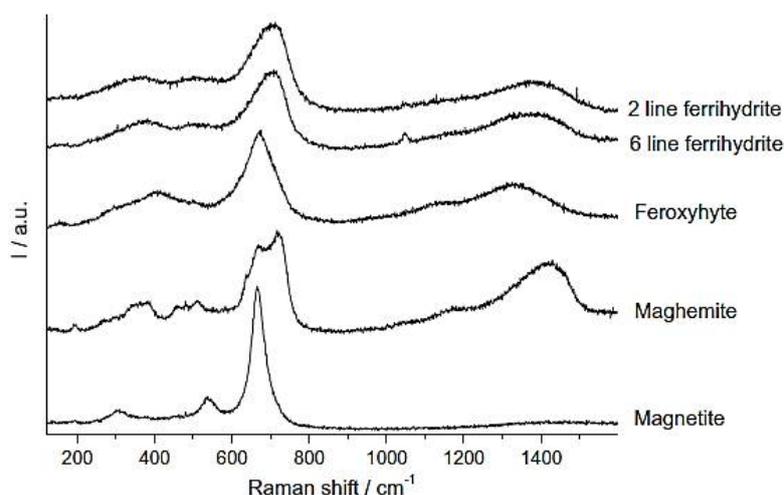


Figure 3.10 : Spectres Raman acquis sur des poudres de références (ferrihydrite 2 raies, ferrihydrite 6 raies, feroxyhyte, maghémite et magnétite) [Monnier, 2008].

Les analyses EDS, mettent en évidence une composition principalement constituée de fer et d'oxygène avec un pourcentage massique en fer compris entre 60 % et 72 %

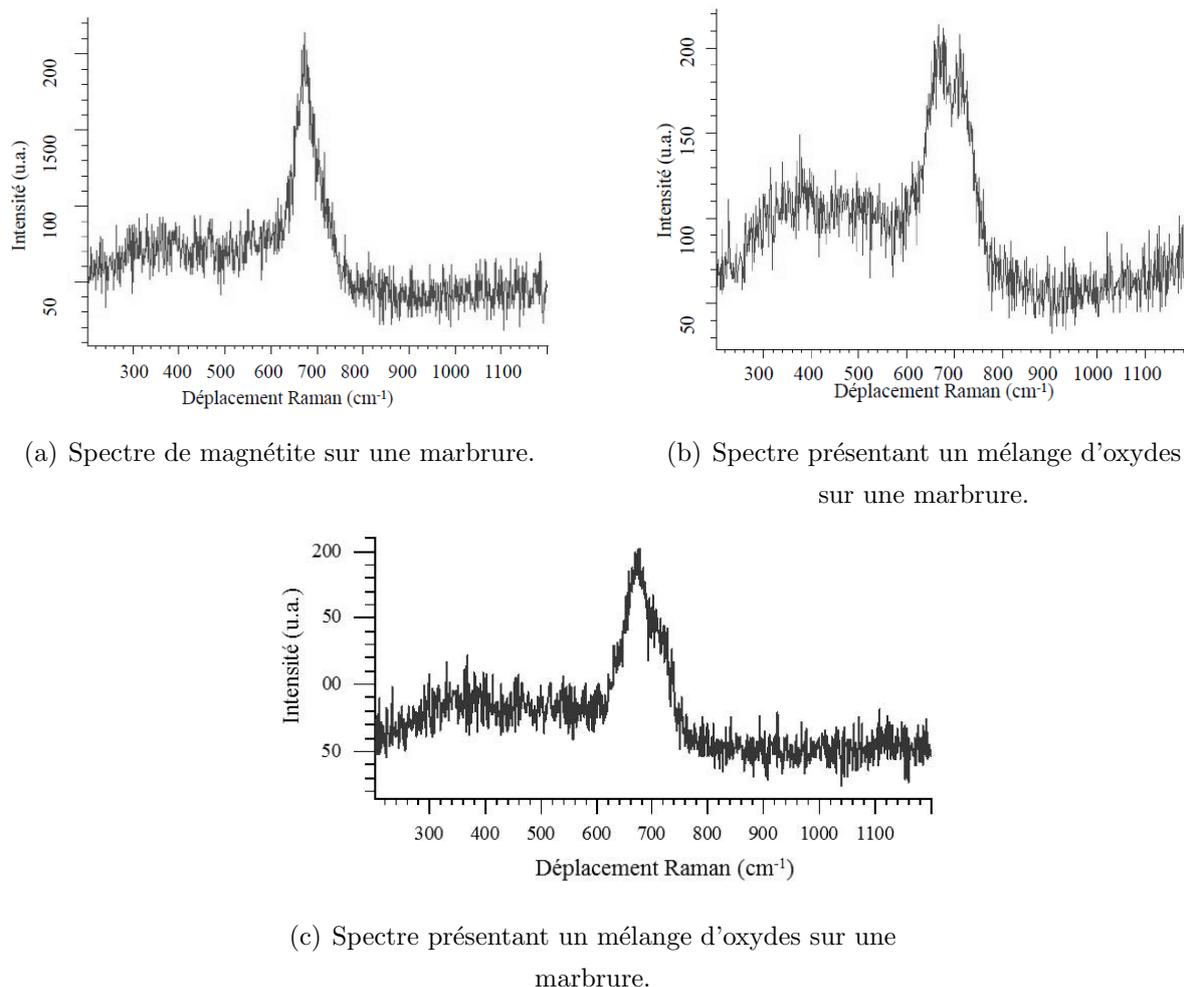


Figure 3.11 : Exemples d'analyse de spectres d'oxydes sur un échantillon du Palais des Papes.

correspondant aux formules chimiques des composés déterminés par l'analyse Raman (tableau 3.1).

Cette première étude nous a permis d'identifier sur des échantillons de produits de corrosion formés sur des matériaux anciens, deux grandes classes de phases, les oxyhydroxydes (goethite et lépidocrocite) et les oxydes (magnétite, maghémite et ferrihydrite), d'une part avec les identifications de spectres Raman et d'autre part à l'aide des compositions EDS.

Répartition des phases cristallines Des cartographies Raman ont été effectuées sur plusieurs zones des échantillons du Palais des Papes dans l'épaisseur de la couche de produits de corrosion. Grâce au logiciel CorATmos, nous pouvons réaliser des analyses semi-quantitatives, comme le montre l'exemple de la figure 3.12. Ces cartographies indiquent que la matrice sombre est essentiellement composée de goéthite, même si elle peut être mélangée à d'autres phases. On retrouve aussi, de façon très localisée, de la lépidocrocite. Les liserés clairs sont quant à eux composés d'un mélange d'oxydes comme la magnétite ou la maghémite.

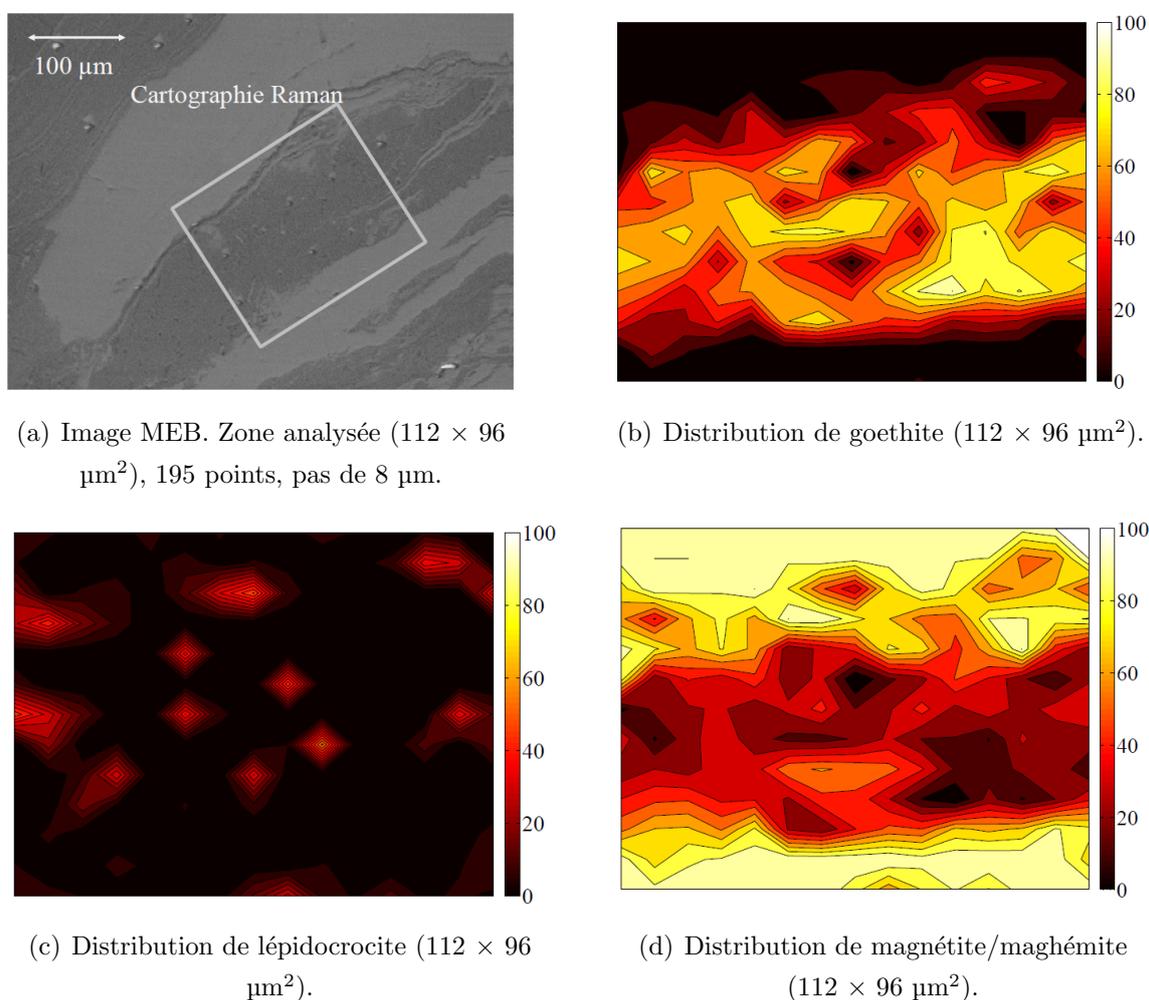


Figure 3.12 : Exemple de cartographie micro-Raman et analyse semi-quantitative CorATmos sur un échantillon du Palais des Papes.

Nous avons comparé les résultats des analyses semi-quantitatives CorATmos avec

des cartographies MED-EDS de répartition d'éléments. Ainsi, nous remarquons sur la Figure 3.13 que le pourcentage massique de fer est plus important dans les zones de marbrures claires. Quelques éléments mineurs sont détectés, comme du chlore et du calcium, provenant du liant qui enrobait les barres de fer [Chitty, 2006]. On observe sur la figure 3.13 que le rapport Fe/O analysé par MEB-EDS est compatible avec les formules stœchiométriques des phases analysées au Raman avec l'analyse semi-quantitative CorAtmos (TAB.3.1).

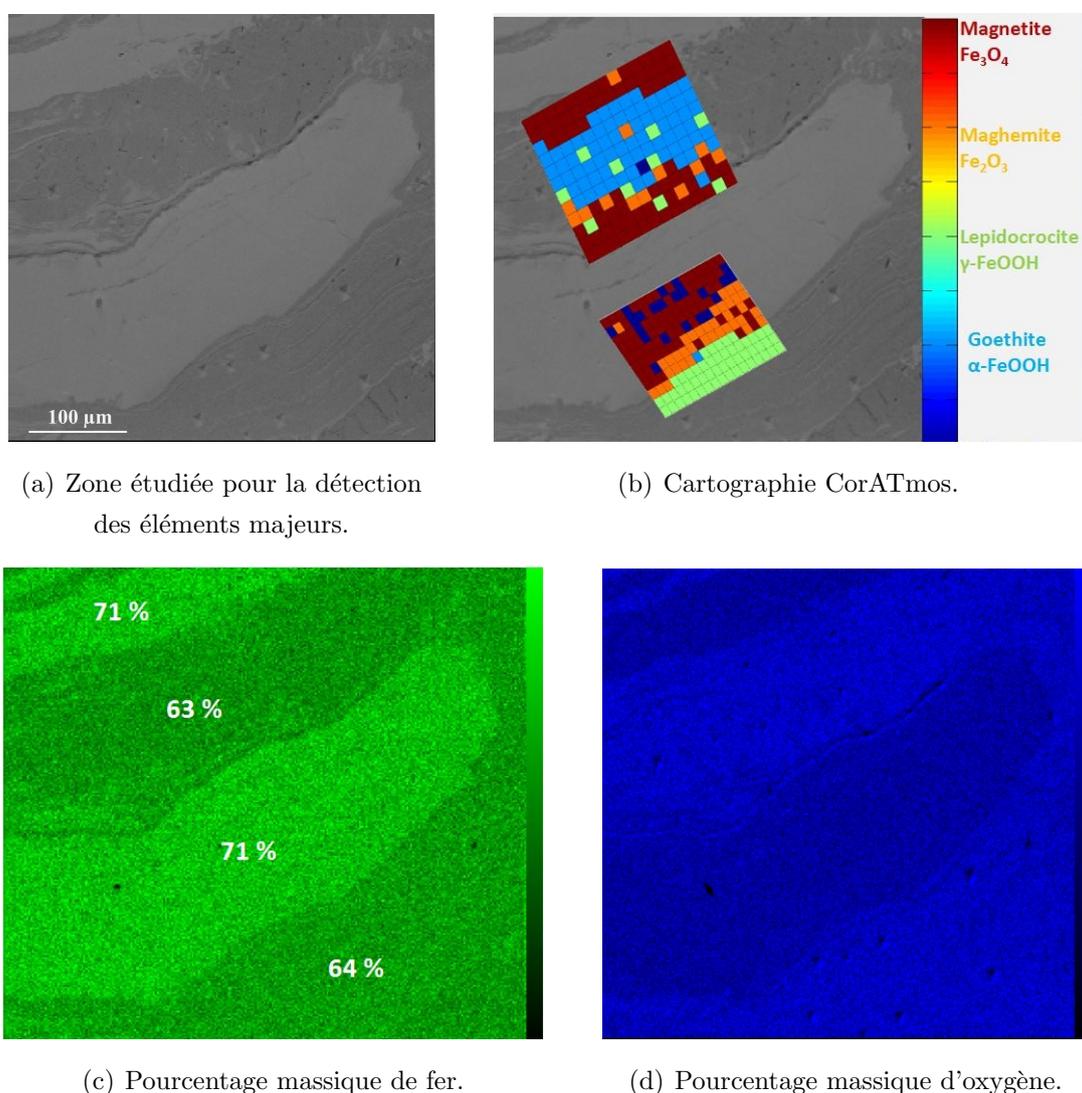


Figure 3.13 : Comparaison des éléments majeurs détectés au MEB-EDS et des phases majoritaires obtenues avec CorAtmos.

Tableau 3.1 : Composés des produits de corrosion et leurs pourcentages massiques de fer.

Composé	Formule chimique	Pourcentage massique de fer (%)
Magnétite	Fe_3O_4	72,4
Maghémite	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	70,0
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	62,9
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	62,9

Les images de répartition, obtenues par les analyses EDS ou en Raman (CorATmos) sur des échantillons de produits de corrosion provenant de matériaux anciens, mettent en exergue les hétérogénéités de la microstructure ainsi que leur répartition. L'étude permet d'associer la matrice sombre avec la goethite et les liserés clairs avec des oxydes de fer. Ce type de faciès a été analysé par Chitty [Chitty *et al.*, 2005] sur les mêmes échantillons du Palais des Papes. Notre étude vient donc confirmer ces résultats.

3.2 Comparaison des microindentations sur l'acier et la corrosion

Des zones d'acier, extraites d'une partie acier-corrosion-béton de la structure de la maison du Brésil à Paris, ont été indentées dans les mêmes conditions d'étude que les échantillons de couches de produits de corrosion (FIG.3.14).

La figure 3.14 présente deux courbes chargement /enfoncement d'essais d'indentation. La première courbe correspond à un essai d'indentation réalisé sur un échantillon de couches de produits de corrosion du Palais des Papes et la seconde courbe à un essai d'indentation d'acier provenant de la structure de la maison du Brésil à Paris. Les différences entre les deux courbes sont nettement visibles. Pour un même chargement constitué de 4 cycles de charges/décharges avec un effort maximal à 500 mN, l'enfoncement de la pointe de l'indenteur est bien plus important dans le cas de l'acier. Les produits de corrosion ont donc une dureté plus importante que l'acier. La pente de décharge, supposée élastique, est plus raide pour l'acier que pour les produits de corrosion. Ceci indique un module d'Young plus élevé pour l'acier. En effet, le module d'Young identifié lors des essais de micro-indentation de l'acier est proche de la valeur nominale de 200 GPa, tandis que nous

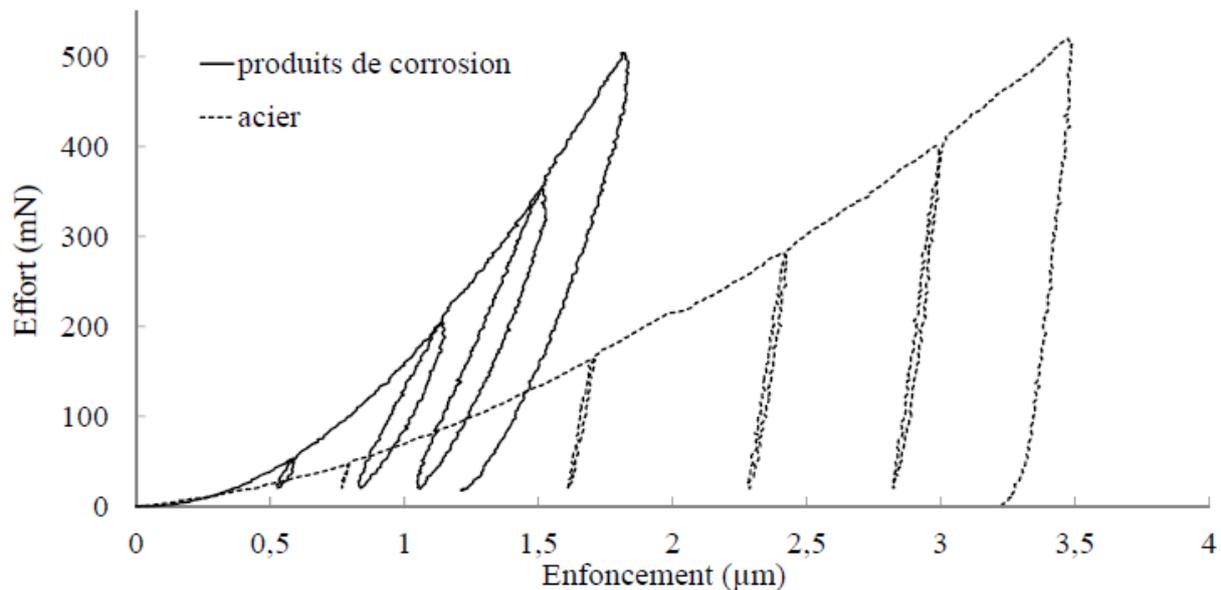


Figure 3.14 : Courbe effort-déplacement obtenue sur de l'acier et des produits de corrosion. $P_{max} = 500$ mN.

verrons dans la section suivante que le module d'Young identifié sur les produits de corrosion n'excède pas 160 GPa. Les indents réalisés sur l'acier ont d'ailleurs permis de valider la procédure employée pour le dépouillement des essais [Dehoux, 2009].

3.3 Analyse et comparaison des microstructures sur l'ensemble du corpus

La figure 3.15 synthétise les résultats des indentations, les valeurs de dureté H et de modules d'élasticité E locaux de chaque indent sont reportées sur ce graphe pour l'ensemble du corpus.

Les valeurs de modules d'élasticité E et de dureté H présentent une large distribution, allant de 1 à 12 GPa pour la dureté, et de 30 à 159 GPa pour le module d'élasticité. Par ailleurs, la dureté augmente avec le module d'élasticité. Il convient de souligner que les valeurs obtenues pour l'ensemble des indents semblent se regrouper sur un même faisceau avec un rapport dureté sur module d'élasticité ($H/E \sim 0,088$) proche pour les différents produits de corrosion indentés; à titre de comparaison, l'acier présent sur l'échantillon LMDC3 a une valeur de module d'élasticité autour de 215 GPa pour une dureté de 2,3 GPa ($H/E \sim 0,01$). Ce rapport décrit la résistance relative des déformations plastique et

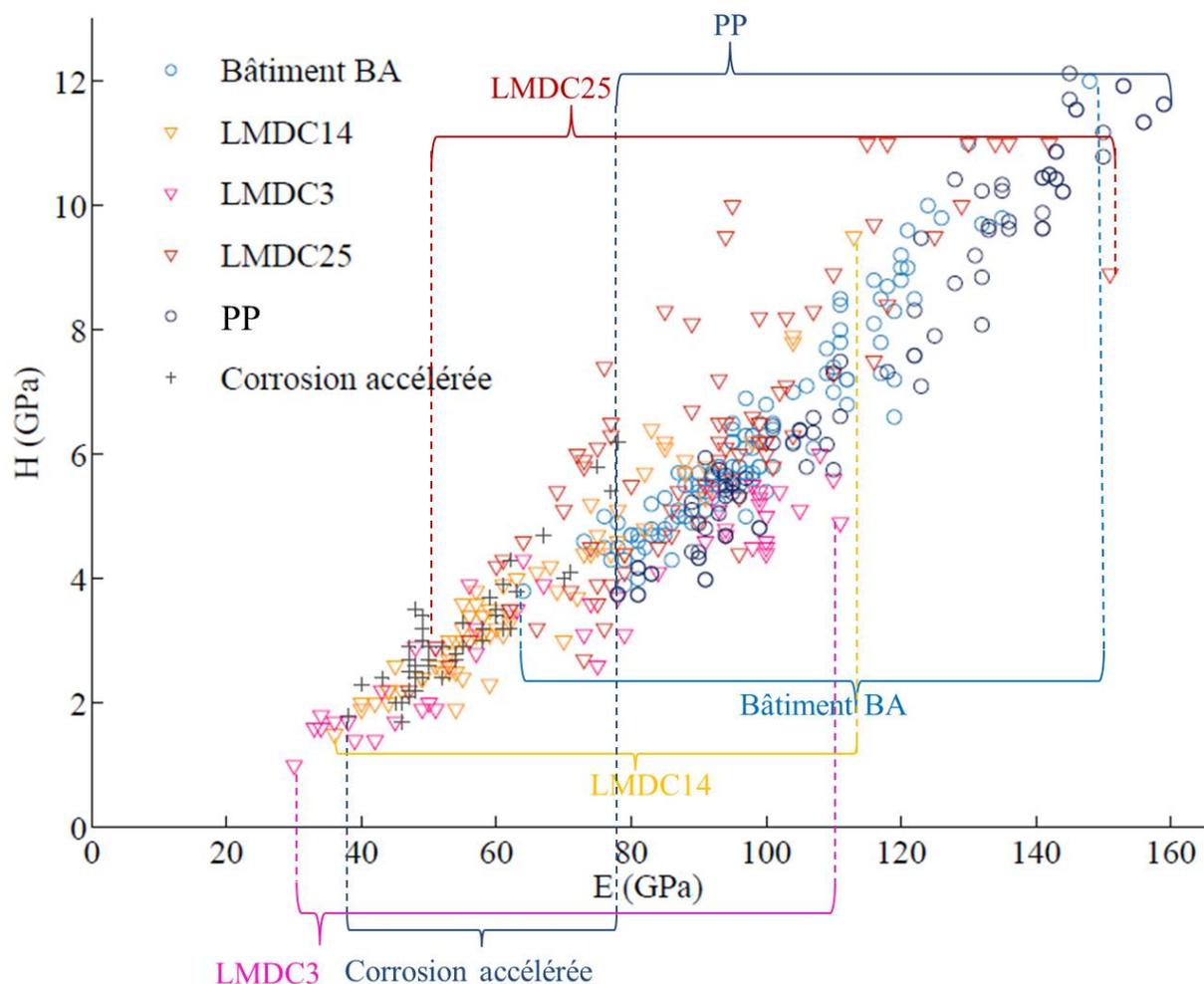


Figure 3.15 : Dureté et module d'élasticité mesurés sur l'ensemble des points d'indentation réalisés (448 points).

élastique. Le rapport E/H similaire pour les différents produits de corrosion suggère que les mécanismes de déformation et des natures de liaisons chimiques semblables.

Toutefois, sur ce graphe, les différents types de produits de corrosion examinés présentent des intervalles de valeurs distinctes. Les produits de corrosion formés sur l'échantillon maintenu sous courant imposé se singularisent par un module d'élasticité faible, inférieur à 80 GPa. Tandis que les produits de corrosion formés en milieu carbonaté sur le plus long terme (Bâtiment BA et PP) présentent des valeurs de module d'élasticité plus élevées s'étendant de 64 à 159 GPa pour ces deux types d'échantillons. Enfin, les échantillons corrodés en présence de chlorure (LMDC3, LMDC14 et LMDC25) présentent

une dispersion plus importante, avec des modules d'élasticité pouvant être très faibles.

3.3.1 Caractérisation de la microstructure des produits de corrosion formés sur le long terme PP et Bâtiment BA

Composition Pour les échantillons provenant du Palais des Papes, comme nous l'avons détaillé précédemment, les résultats de l'analyse de la composition structurale peuvent être synthétisés de la manière suivante, les principales phases retrouvées sont :

1. La goethite, majoritairement présente au niveau de la matrice foncée.
2. Les liserés clairs sont composés majoritairement de magnétite et maghémite qui peuvent être présents sous forme de mélange.

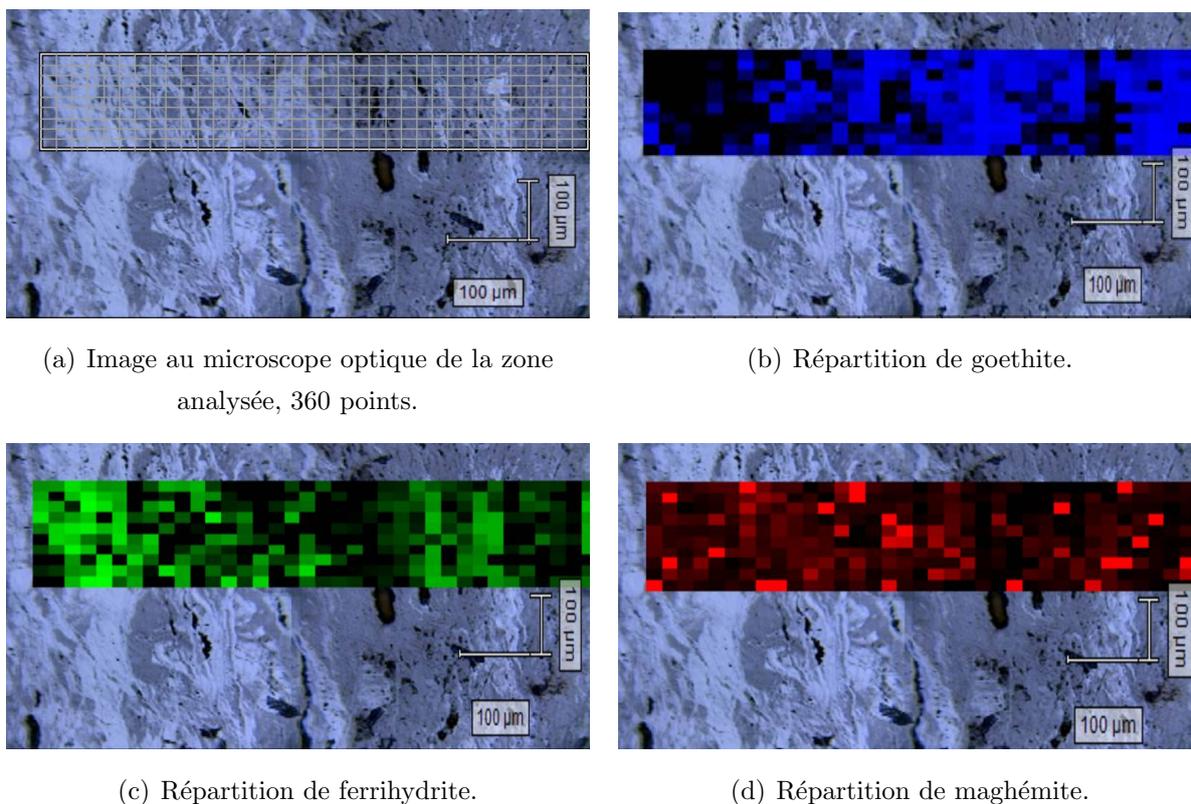


Figure 3.16 : Cartographie micro-Raman et répartition des phases sur l'échantillon « Bâtiment BA ».

Une cartographie Raman de 360 spectres (FIG.B.2) a été réalisée sur l'échantillon provenant du bâtiment en béton armé âgé de 50 ans. Quelques exemples de spectres des principales phases sont présentés en annexe B. Les principaux produits rencontrés sont la goethite, et une phase dont l'identification est rendue difficile, car proche des spectres de références de maghémite et ferrihydrite. Elle serait vraisemblablement attribuable à un mélange de ferrihydrite et de maghémite. De la même manière que sur l'échantillon du Palais des Papes, les phases sont réparties en une matrice sombre principalement constituée de goethite et des liserés clairs constitués d'un mélange de maghémite/ferrihydrite.

Propriétés mécaniques Sur la figure 3.17 sont reportés les résultats (dureté en fonction du module d'élasticité) des grilles d'indentation réalisées sur les échantillons de produits de corrosion formés dans des conditions naturelles sur le long terme (âgés de 50 et 650 ans). La dureté est comprise entre 3,6 et 12 GPa, tandis que le module d'élasticité varie de 64 à 159 GPa. On remarque la forte similitude des résultats sur ces deux échantillons, avec cependant une proportion plus marquée de modules d'élasticité locaux proches de 90 GPa pour l'échantillon corrodé durant 50 ans.

Sur l'échantillon provenant du Palais des Papes, des grilles d'indentations ont été réalisées sur des zones préalablement cartographiées par microspectrométrie Raman. Ainsi, nous avons pu comparer les résultats des modules d'élasticité locaux et le pourcentage des phases obtenu par l'analyse semi-quantitative CorATmos. Si l'on considère les valeurs d'indentation pour lesquelles le pourcentage de la phase majoritaire est supérieur à 85 %, deux groupes se distinguent : pour la phase majoritairement goethite, les valeurs de modules d'élasticité sont en dessous de 120 GPa et pour la phase majoritairement constituée de magnétite/maghémite, les valeurs de modules sont supérieures à 120 GPa (FIG.3.18). De cette manière, nous avons pu acquérir des plages représentatives de variations des valeurs du module d'élasticité pour chaque composant majoritaire. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 3.2.

L'étude de comparaison entre les proportions des constituants et les modules d'élasticité correspondants ne permet pas de conclure sur des valeurs de moyennes de modules par phases. Effectivement, chaque indent a des proportions particulières de mélange de différentes phases, de plus, il est possible que la nanoporosité évolue sur

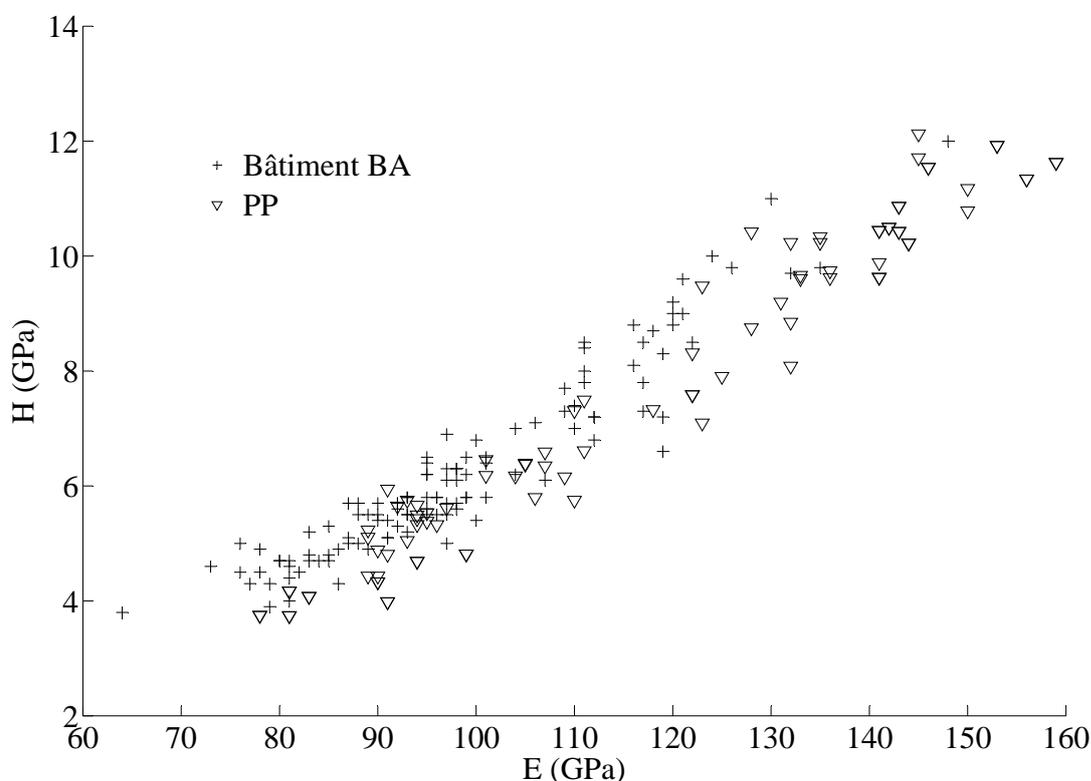


Figure 3.17 : Dureté et module d'élasticité locaux mesurés sur les échantillons de produits de corrosion formés sur le long terme.

les différentes zones indentées. C'est pourquoi, pour la détermination des moyennes de modules d'élasticité par phase, l'étude s'appuie sur une analyse statistique par modèle de mélanges gaussien en considérant pour chaque indent le couple (H ; E). La figure 3.19 détaille l'analyse statistique réalisée sur une grille de 91 points d'indentation de l'échantillon du Palais des Papes. Elle permet de distinguer des groupes d'indents présentant des moyennes de module d'Young et des duretés différentes. Chacun de ces groupes correspond à des compositions spécifiques des produits de corrosion ; le premier groupe (phase 1) correspond à la matrice sombre où la goethite est majoritaire tandis que le second groupe (phase 2) correspond aux liserés clairs, constitués majoritairement de magnétite/maghémite.

Le tableau 3.3 synthétise les résultats de l'étude statistique réalisée sur les deux échantillons formés sur le long terme dans des conditions naturelles. On y retrouve deux

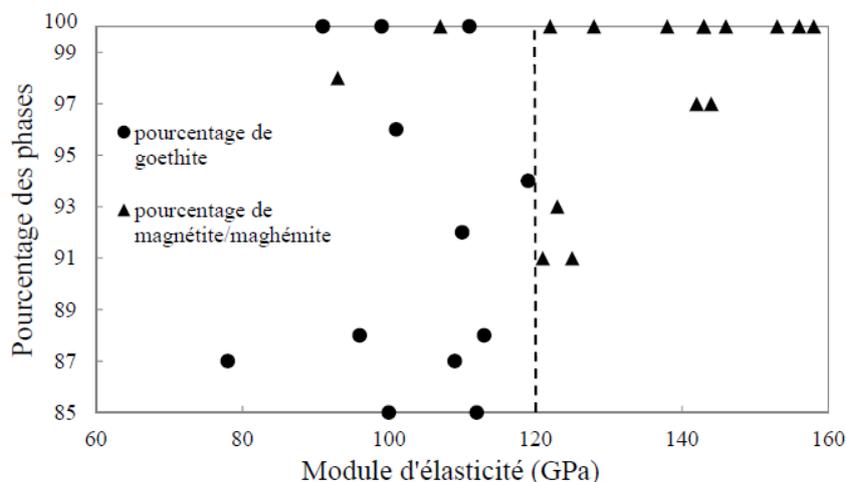


Figure 3.18 : Module d'élasticité fonction du pourcentage des composants quand celui-ci est supérieur à 85 %.

groupes d'indents aux propriétés mécaniques statistiquement distinguables.

Cette analyse de comparaison plus poussée entre les produits de corrosion de 50 et 650 ans met en évidence des moyennes similaires, entre 92 et 95 GPa, pour les zones majoritairement composées de goethite.

La phase 2 de l'échantillon bâtiment BA du tableau correspond à la phase maghémite/ferrihydrate analysée au Raman. Elle montre une moyenne de modules d'élasticité locaux à 113 GPa.

Pour l'échantillon du Palais des Papes, cette phase composée de magnétite/maghémite montre une moyenne de modules d'élasticité locaux plus importante à 139 GPa. Le contraste entre les valeurs de modules des liserés des deux échantillons pourrait être dû à un niveau de cristallisation plus élevé pour l'échantillon le plus ancien.

Tableau 3.2 : Plages de modules d'élasticité de chaque phase obtenues par comparaison de l'analyse semi-quantitative CorATmos et des grilles d'indentation.

Phases	Module d'élasticité E (GPa)
Goethite	92 - 111
Magnétite/maghémite	107 - 158

L'analyse montre aussi les différences de proportion des différents constituants de la microstructure. Au vu du faible nombre de points d'indentation, les proportions

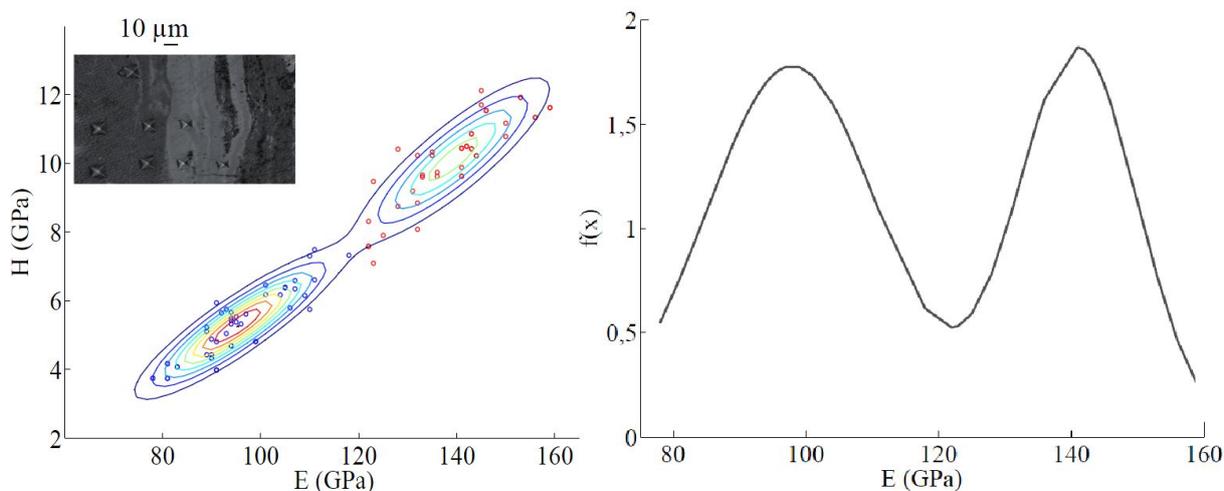


Figure 3.19 : Exploitation des essais d’indentation par des modèles de mélanges statistiques. Données des essais d’indentation et gaussiennes résultant du modèle de mélange sur l’échantillon du Palais des Papes.

Tableau 3.3 : Exploitation des grilles d’indentations par un modèle de mélange gaussien sur la corrosion naturelle.

Échantillon	Phases	E (GPa)	S écart type (GPa)	Proportion (%)
Bâtiment BA	1	92	10	66
(115 points)	2	113	17	34
Archéomatériau	1	95	13	58
(91 points)	2	139	9	42

retirées de l’analyse statistique ne peuvent apporter qu’une tendance sur les quantités de chacun de ces constituants. Toutefois, la microcartographie Raman analysée par le logiciel CorATmos sur l’échantillon de 50 ans (360 points d’analyse) sur la même zone que la grille d’indentation, montre les proportions suivantes en terme de phases prépondérantes : 69 % pour la phase essentiellement goethite (phase 1) et 31 % pour la phase maghémite/ferrihydrate (phase 2). Ces valeurs sont proches de celles provenant de l’analyse statistique mécanique locale. Cette étude ne permet pas d’apporter de conclusion quant aux proportions des phases, mais nous pouvons déjà avancer des tendances qui seront à confirmer par de futures analyses. En effet, la phase de goethite semble être majoritaire pour les deux types d’échantillons. Par ailleurs, l’échantillon du Palais des Papes semble avoir une proportion de goethite légèrement moins importante

que l'échantillon Bâtiment BA.

Ces différences au niveau de la microstructure auront des répercussions au niveau des propriétés mécaniques mésoscopiques des couches de produits de corrosion. Nous y reviendrons au chapitre 4 lors de la détermination des propriétés élastiques mésoscopiques par homogénéisation numérique.

3.3.2 Caractérisation de la microstructure des produits de corrosion formés lors d'expérimentations sous courant imposé

Composition Sur cet échantillon, une microcartographie Raman de 120 points a été réalisée. La zone cartographiée est essentiellement composée de produits de type ferrihydrite avec localement de l'akaganéite. Notons que la goethite, présente en quantité importante sur les échantillons de couches de produits de corrosion formées sur le long terme en conditions naturelles n'est pas détectée sur la cartographie Raman de l'échantillon formé sous courant imposé.

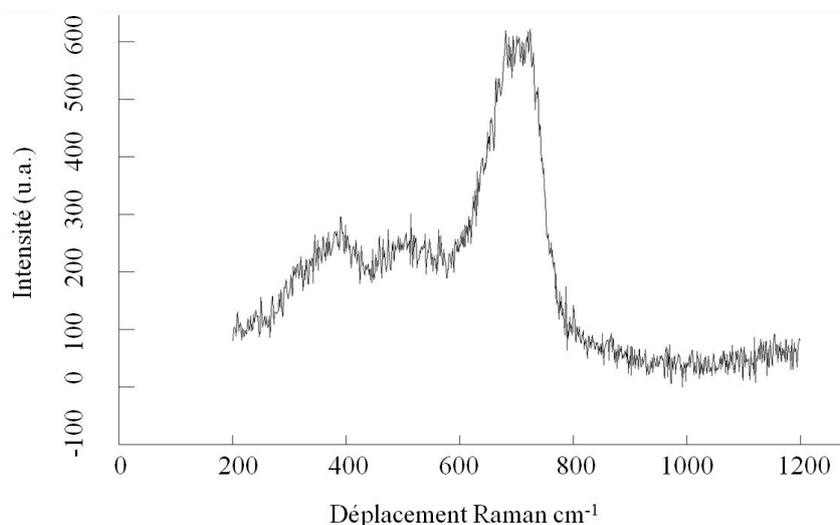


Figure 3.20 : Exemple de spectre Raman obtenu sur l'échantillon de corrosion accélérée.

Des analyses DRX réalisées lors de la thèse de Nguyen [Nguyen, 2006] sur des échantillons formés lors d'expérimentations sous courant imposé font ressortir les produits suivants : goethite, akaganéite, magnétite et hématite. Les différences avec les résultats de notre analyse peuvent être dues aux techniques analytiques utilisées ainsi

qu'aux différences de conditions de corrosion. En effet, la magnétite n'est pas distinguable de la maghémite par l'analyse DRX dans le cas de mélange, et la ferrihydrite n'est pas identifiable. De plus, des différences de mise en place des expérimentations peuvent influencer le type de produits de corrosion formés. Par exemple, le rapport eau/ciment des échantillons est différent. Il est de 0,47 dans le cas de l'étude de Nguyen et de 0,6 dans notre cas.

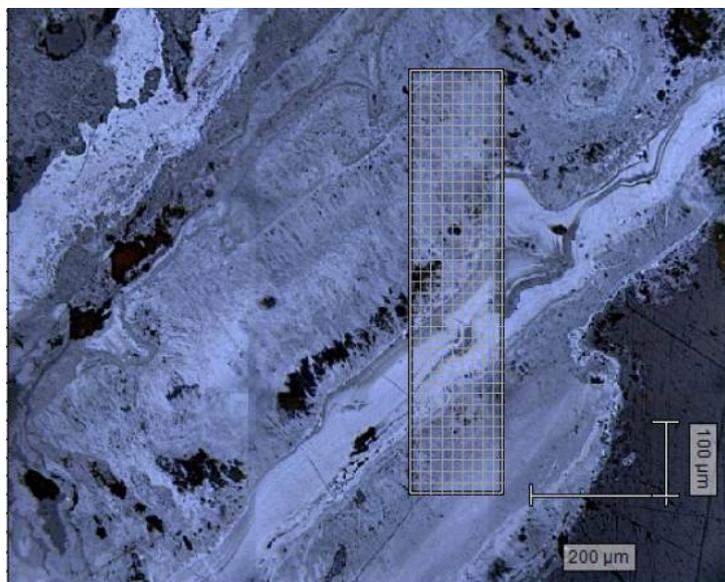
Propriétés mécaniques Les modules d'élasticité et la dureté des produits de corrosion formés lors d'expérimentations sous courant imposé sont bien plus faibles que ceux de la corrosion formée sur le long terme en conditions naturelles, avec une moyenne de module d'élasticité à 56 GPa et un écart type de 9 GPa.

3.3.3 Corrosion en environnement salin : 3, 14 et 25 ans

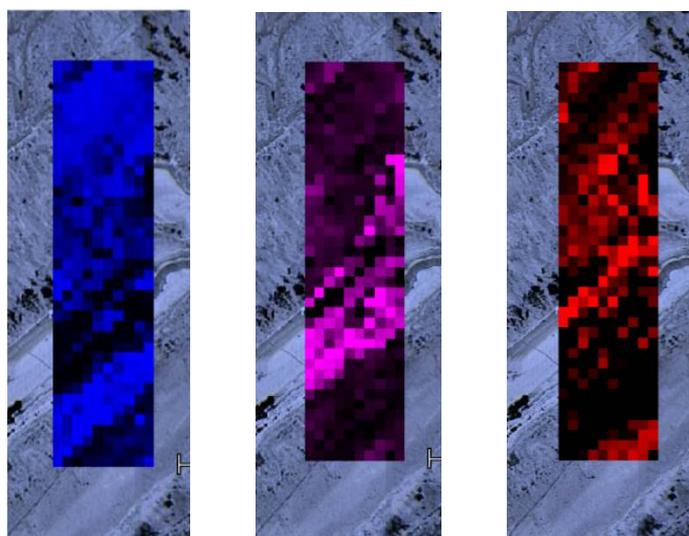
Composition Deux microcartographies Raman ont été réalisées sur les échantillons LMDC25 (390 spectres) et LMDC14 (376 spectres).

L'échantillon de 25 ans se caractérise par une majorité de goethite et magnétite/maghémite. Les cartographies Raman permettent d'identifier la répartition des phases, ainsi la matrice sombre est essentiellement constituée de goethite et les liserés sont composés de magnétite/maghémite (FIG.3.21) .

Les phases majoritaires de l'échantillon de 14 ans sont la goethite, un mélange de maghémite et ferrihydrite avec localement de l'akaganéite. Des exemples de spectres de ces différentes phases sont présentés en annexe B. La figure 3.22 montre la répartition de ces différentes phases sur la cartographie Raman réalisée. La distribution est moins nette que pour l'échantillon LMDC25, cependant les liserés clairs sont essentiellement composés de maghémite/ferrihydrite et la matrice sombre de goethite avec localement de l'akaganéite.



(a) Image au microscope optique de la zone analysée, 390 points.

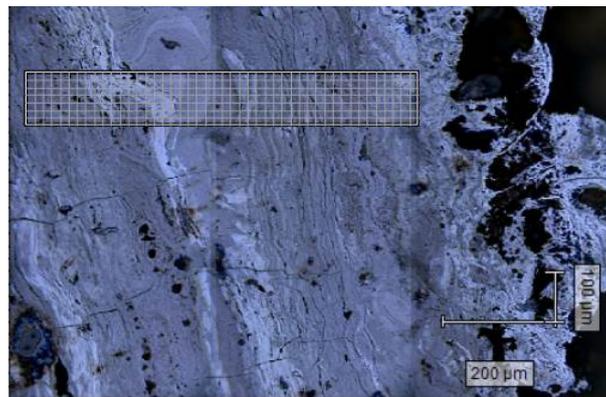


(b) Répartition de goethite.

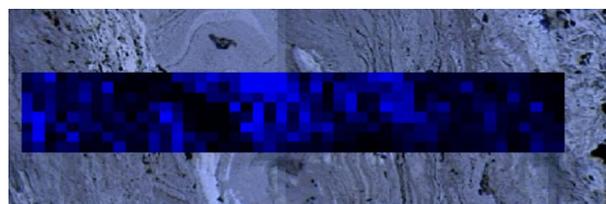
(c) Répartition de magnétite.

(d) Répartition de maghémite.

Figure 3.21 : Cartographie micro-Raman et visualisation de la répartition sur l'échantillon LMDC25.



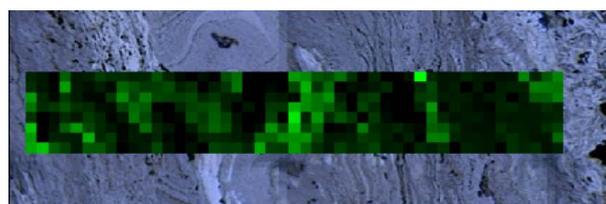
(a) Image au microscope optique de la zone analysée, 376 points.



(b) Répartition de goethite.



(c) Répartition de maghémite.



(d) Répartition de ferrihydrite.



(e) Répartition d'akaganéite.

Figure 3.22 : Cartographie micro-Raman et visualisation de la répartition sur l'échantillon LMDC14.
Propriétés mécaniques des produits de corrosion d'armature

Propriétés mécaniques Les grilles d'indentation effectuées sur les trois échantillons corrodés en milieu salin comptent entre 46 et 77 points.

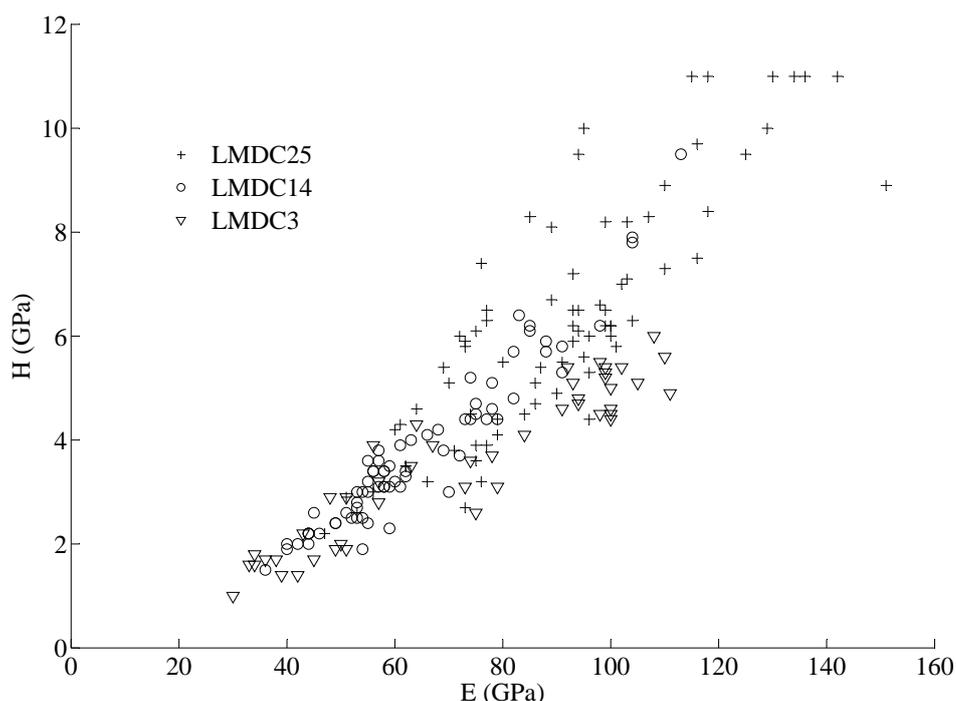


Figure 3.23 : Dureté et module d'élasticité mesurés sur les échantillons de produits corrosion provenant du LMDC Toulouse.

La figure 3.23 regroupe l'ensemble de ces résultats d'indentation. La dureté ainsi représentée en fonction du module d'élasticité met en évidence une forte dispersion des propriétés mécaniques locales. Elles balayent une grande plage de valeurs, allant pour le module d'élasticité de 30 à 150 GPa, tandis que la dureté varie de 1 à 11 GPa. Au vu de cette dispersion, il serait nécessaire de réaliser des grilles d'indentation supplémentaires afin de pouvoir interpréter ces résultats par des modèles statistiques.

Les couples (H; E) semblent augmenter avec l'âge de l'échantillon. Notamment, LMDC3 et LMDC14 présentent un important nombre d'indents inférieurs à ($H = 4$ GPa; $E = 70$ GPa) qui peut être dû à la présence de ferrihydrite pour ce qui est de l'échantillon LMDC14.

4 Discussion

La microstructure des échantillons de produits de corrosion est assez complexe. Elle est composée de différentes phases qui peuvent se présenter sous forme de mélange à cette échelle. Les valeurs de modules d'élasticité locaux varient de 30 à 160 GPa sur l'ensemble des échantillons indentés. Une correspondance entre les produits de corrosion et les modules d'élasticité a pu être réalisée grâce aux différentes analyses réalisées :

- les produits de corrosion jeunes, formés lors d'expérimentations sous courant imposé, présentent majoritairement de la ferrihydrite dont le module d'élasticité local a une moyenne faible à 56 GPa ;
- les liserés du bâtiment BA sont composés de maghémite/ferrihydrite avec une moyenne de module d'élasticité local à 113 GPa ;
- les liserés composés de magnétite/maghémite sur le Palais des Papes ont une moyenne de module local élevée à 139 GPa ;
- la goethite présente sur les échantillons du Palais des Papes et du bâtiment BA, est bien définie et a une moyenne de module d'élasticité locale autour de 92 à 95 GPa.

Certains auteurs [Demoulin *et al.*, 2010] ont émis l'hypothèse (chapitre 1) que les marbrures claires sont initialement composées de ferrihydrite/feroxyhyte, qui évolueraient ensuite vers des phases mieux cristallisées de type magnétite/maghémite.

Dans notre cas, la ferrihydrite est fortement présente sur l'échantillon de produits de corrosion formés lors d'expérimentations sous courant imposé, tandis que l'échantillon provenant du bâtiment en béton armé montre des liserés avec une phase se rapprochant de mélanges de maghémite/ferrihydrite et une matrice composée de goethite. L'échantillon du Palais des Papes a des liserés composés de magnétite/maghémite et une matrice composée de goethite.

On pourrait alors émettre l'hypothèse, qui serait à vérifier par de futures études, d'une évolution mécanique entraînée par l'évolution des composants des produits de corrosion de la ferrihydrite (56 GPa) vers différents groupes de phases, avec d'une part la goethite (92 à 95 GPa), la phase de maghémite/ferrihydrite (113 GPa) et la phase de magnétite/maghémite (139 GPa). Les différentes conditions de corrosion du corpus d'échantillons étudié font que nous ne pouvons comparer directement les résultats des analyses physico-chimiques et mécaniques entre les différents échantillons. Nous ne pou-

vons donc pas conclure sur des valeurs précises du module d'élasticité en fonction de l'âge de l'échantillon. Cependant, l'étude sur les échantillons corrodés en milieu salin semble confirmer l'hypothèse d'augmentation du module d'élasticité avec l'âge des produits de corrosion.

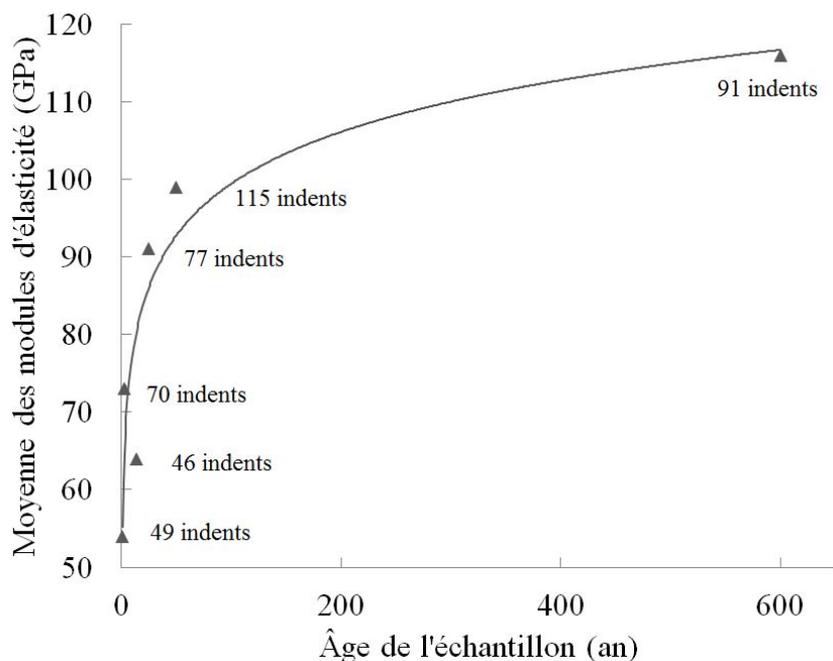


Figure 3.24 : Moyenne des modules d'élasticité obtenus par microindentation en fonction de l'âge de l'échantillon de corrosion considéré (418 indents).

La moyenne des modules d'élasticité obtenue par microindentation en fonction de l'âge de l'échantillon est représentée sur la figure 3.24. Il est intéressant de constater que le module d'élasticité semble augmenter avec le vieillissement des échantillons. Cette observation demande à être vérifiée en conduisant une étude systématique sur des couches de produits de corrosion, issues d'un même matériau de composition initiale déterminée et formées dans des conditions similaires, et d'âge variable.

5 Choix de la microstructure pour les calculs d'homogénéisation

Dans la suite de l'étude, des calculs d'homogénéisation ont été réalisés sur les microstructures des échantillons ayant une couche de produits de corrosion suffisamment

épaisse : les couches de produits de corrosion formés lors d'expérimentations sous courant imposé ainsi que les couches de produits de corrosion provenant du Palais des Papes. Les résultats acquis par les différentes analyses détaillées ci-dessus apportent des données fondamentales pour ces calculs, comme la détermination du nombre de constituants, leurs répartitions et leurs modules d'élasticité moyens.

D'après la cartographie de microspectrométrie Raman réalisée sur l'échantillon de corrosion accélérée, nous pouvons considérer pour les calculs d'homogénéisation que les couches de produits de corrosion sont composées d'un seul constituant, la ferrihydrite, avec un module d'élasticité local moyen égal à 56 GPa. La porosité, non négligeable, devra aussi être prise en compte.

Les produits de corrosion formés dans des conditions naturelles sur le long terme (650 ans) quant à eux présentent deux phases majoritaires qui se différencient aussi du point de vue des propriétés mécaniques locales. Ces deux phases sont distinguables par leur niveau de gris sur les photos prises par microscope optique ou au MEB. Ces phases, ainsi que la porosité présente sous forme de fissures, seront alors différenciées sur les microstructures simplifiées, utilisées pour les calculs d'homogénéisation, en utilisant une procédure d'analyse d'image qui est décrite au chapitre 4.

Chapitre 4

Des propriétés de la microstructure à un comportement élastique mésoscopique des couches de produits corrosion

Sommaire

1	Introduction	92
2	Principe d'homogénéisation de milieu aléatoire en élasticité linéaire	93
3	Obtention de la géométrie de la microstructure par traitement d'images	95
4	Calculs analytiques à l'aide de schémas simplifiés	99
5	Calculs de modules effectifs par simulation éléments finis	102
6	Résultats	104
6.1	Couches de produits de corrosion formées sous courant imposé	104
6.2	Échantillon issu du Palais des Papes	106
7	Discussion	114

1 Introduction

L'étude des matériaux poreux peut être souvent envisagée à deux échelles d'espace distinctes. L'échelle microscopique, où l'on distingue les hétérogénéités du matériau telle que la porosité. L'échelle que nous appelons dans notre étude mésoscopique, afin de la distinguer de l'échelle macroscopique représentant l'échelle de la structure de béton armé, correspond à l'échelle des couches de produits de corrosion dont on cherche à déterminer le comportement mécanique équivalent.

Dans le cas de modèle macroscopique de béton armé corrodé, on représente souvent les couches de produit de corrosion comme un matériau élastique homogène et isotrope modélisé par une raideur normale, une raideur tangentielle et un coefficient d'expansion. Il est effectivement économique en temps et coût de calcul de ne pas représenter toutes les hétérogénéités de la microstructure de ce matériau. L'utilisation d'un comportement mécanique équivalent est préférable dans ces modèles. C'est pourquoi nous nous appliquons dans ce chapitre à déterminer un comportement élastique mésoscopique équivalent des couches de produits de corrosion pour deux types d'échantillon, des couches de produits de corrosion anciennes qui ont évolué en conditions réelles, et des couches de produits de corrosion créées sous courant imposé en laboratoire.

Les couches de produits de corrosion se formant dans le béton armé à l'interface métal/béton sont un matériau complexe. À l'échelle de la microstructure, notre matériau d'étude est composé de différents produits de corrosion et de pores. L'étude à l'échelle microscopique est détaillée au chapitre précédent, elle fournit les informations morphologiques et mécaniques nécessaires aux calculs d'homogénéisation en élasticité linéaire.

Dans ce chapitre, nous présentons des calculs d'homogénéisation en élasticité linéaire permettant d'estimer les propriétés élastiques mésoscopiques des couches de produits de corrosion. Après un bref rappel du principe d'homogénéisation en élasticité linéaire, nous présenterons la méthode choisie pour la description morphologique de la microstructure. Puis, nous décrirons les deux techniques d'homogénéisations retenues et enfin, les résultats sont présentés et discutés.

2 Principe d'homogénéisation de milieu aléatoire en élasticité linéaire

Les méthodes d'homogénéisation permettent de déduire, à partir de la prise en compte des hétérogénéités géométriques et mécaniques de la microstructure, un matériau fictif homogène mécaniquement équivalent (en terme de réponse à une sollicitation mésoscopique donnée) appelé Milieu Homogène Équivalent (MHE) [Bornert *et al.*, 2001]. On peut distinguer deux types d'approches, l'homogénéisation périodique, partant de l'hypothèse de la périodicité morphologique de la microstructure, et l'homogénéisation des milieux aléatoires ([Zaoui, 2002, Zaoui, 2000]). Dans notre cas la microstructure, caractérisée de façon statistique, ne présente pas de périodicité morphologique. Nous retenons alors des méthodes d'homogénéisation de milieux aléatoires en élasticité linéaire. Ces méthodes permettent d'estimer ou de borner le comportement effectif, dit homogénéisé, du matériau hétérogène à partir d'une description statistique de la microstructure et de la connaissance du comportement mécanique des constituants ou phases en présence. Pour mener à bien une telle démarche, on doit procéder à trois séries d'opérations successives :

1. La description du milieu (microstructure des échantillons) : il convient dans un premier temps de caractériser les différents types d'hétérogénéités, la répartition des constituants et leurs propriétés mécaniques. L'étude présentée au chapitre 3 a permis d'identifier les différents constituants ainsi que leurs propriétés mécaniques respectives. Dans la suite de ce chapitre, une étude de la morphologie de la microstructure a été réalisée afin de pouvoir définir un volume représentatif de la microstructure.
2. L'analyse mécanique du milieu consiste à résoudre un problème d'élasticité sur le Volume Élémentaire Représentatif (VER).
3. La détermination d'un comportement effectif du milieu : le MHE.

Les deux premières étapes sont réalisées sur un élément de volume de notre matériau de taille caractéristique l (FIG.4.1), qui doit respecter les conditions de séparation d'échelles définies de la manière suivante :

- $l \ll L$ (L désigne une dimension caractéristique de notre structure à l'échelle mésoscopique) : c'est la condition pour que l'on puisse traiter le matériau étudié comme un milieu continu et déterminer des champs de contraintes et de déformations

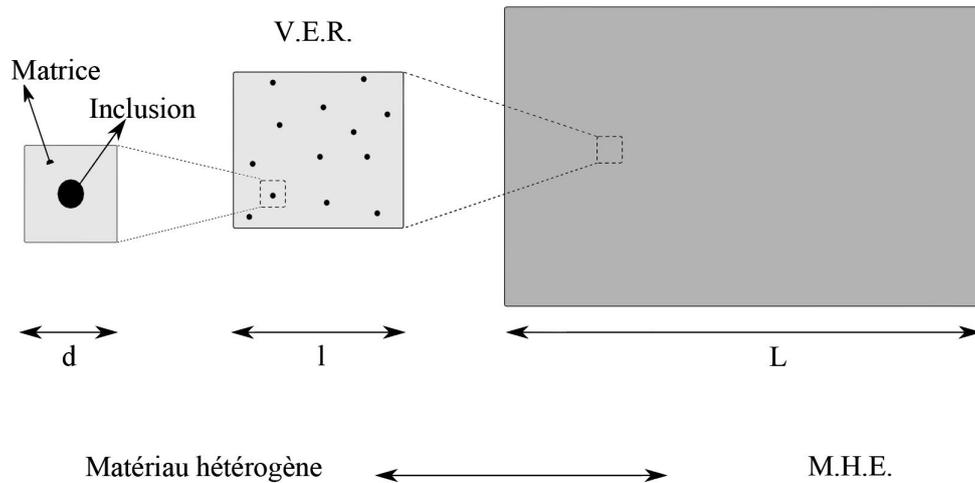


Figure 4.1 : Représentation schématique du principe d'homogénéisation.

continus ;

- $l \gg d$ (d désigne la taille caractéristique des hétérogénéités) : c'est la condition nécessaire pour que l'on puisse considérer un comportement homogène en tout point mésoscopique du matériau. En effet, si cette condition n'est pas vérifiée, le comportement global résultant fluctue fortement d'une particule à une autre. Pour atténuer ces fluctuations, on doit augmenter le rapport l/d , tout en satisfaisant à la première condition.

Lorsque les conditions précédentes sont réunies, on peut définir un VER (FIG.4.1) du matériau hétérogène considéré, qui peut rester suffisamment petit par rapport aux dimensions caractéristiques des structures mésoscopiques et dont le comportement peut être affecté aux particules de ces structures comme « comportement effectif ». Le matériau hétérogène réel pourra alors être remplacé par un milieu effectif ou par un MHE, de telle sorte que le calcul des couches de produits de corrosion constituées de ce matériau homogène fictif donne des champs de contraintes et de déformations mésoscopiques qui soient les moyennes des champs locaux (ou microscopiques).

Pour les différents calculs réalisés par la suite, les hypothèses faites au niveau du VER sont les suivantes :

1. Les phases sont considérées comme élastiques linéaires. Chacune des phases est

homogène.

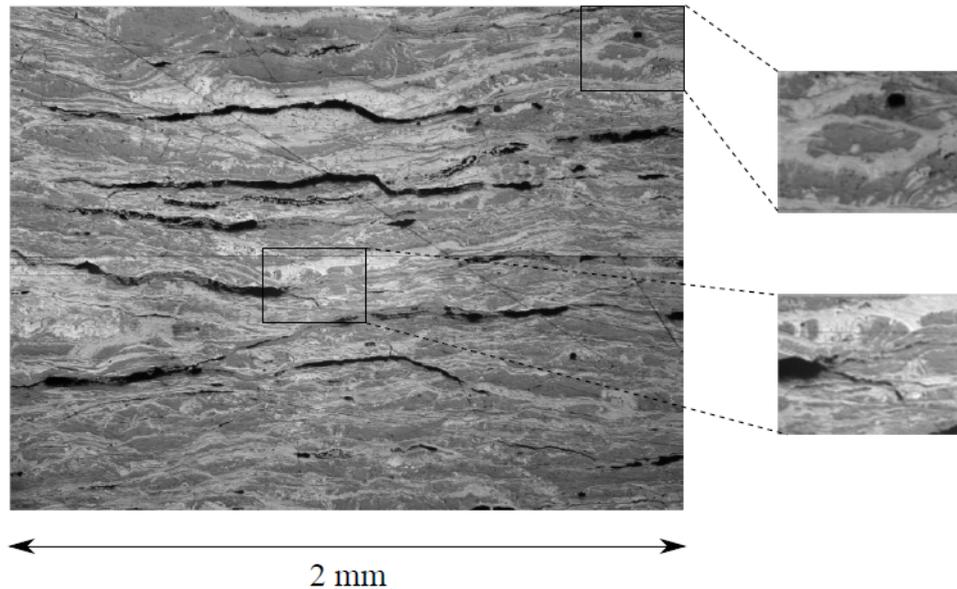
2. Le contact entre les phases est considéré parfait.
3. Chaque phase constitue un milieu continu.

Les principaux produits de corrosion constituant les microstructures des échantillons, ainsi que leurs propriétés mécaniques, ont été déterminés par l'étude présentée au chapitre précédent. Cependant, la morphologie de la microstructure n'est à ce stade pas encore identifiée. Comme nous l'avons déjà précisé, la microstructure ne peut pas être simplifiée par une microstructure périodique. Les observations faites sur la porosité au chapitre 2 informent sur l'approche la plus judicieuse à adopter pour les calculs d'homogénéisation. La structure n'étant pas feuilletée, nous mettons de côté les approches de type composites stratifiés. La solution envisagée afin de rendre compte de la complexité du réseau poreux et de la distribution des phases est d'entreprendre des calculs sur des microstructures « réelles » 2D que nous comparerons à des calculs simplifiés. Les données morphologiques et les proportions des différentes phases sont alors déduites d'analyses d'images provenant de photos de la microstructure obtenues par microscope optique, détaillées dans la section suivante.

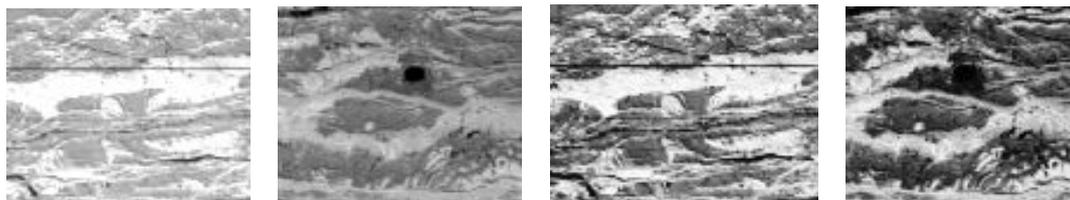
3 Obtention de la géométrie de la microstructure par traitement d'images

La démarche consiste à réaliser des calculs sur des images de la microstructure faites par microscope optique. La microstructure 2D numérisée, représentée sur la figure 4.10, est volontairement conservée proche de l'image de départ (après avoir enlevé les éléments inférieurs à plusieurs centaines de pixels), afin de ne pas modifier de façon trop importante les proportions initiales des constituants et leur arrangement respectif. Cette image est traitée dans Matlab2009b[®] par seuillage de niveau de gris. Ainsi, chacune des phases de la microstructure, ainsi que la porosité, sont dissociées.

Une image numérique est définie comme un signal fini bidimensionnel à valeurs quantifiées dans un certain espace de couleurs. Elle est constituée de points ou pixels. En conséquence, les objets peuvent être extraits de la matrice de pixel par des techniques de



(a) Image avant augmentation du contraste et détails.



(b) *Imadjust* centre de l'image.

(c) *Imadjust* coin supérieur droit de l'image.

(d) *adapthisteq* centre de l'image.

(e) *adapthisteq* coin supérieur droit de l'image.

Figure 4.2 : Détail d'une image en niveau de gris dont le contraste est amplifié soit par l'opérateur *Imadjust* soit par *adapthisteq*.

traitement d'images.

Les principales étapes du traitement d'images avec Matlab sont synthétisées sur la figure 4.3. Les photos réalisées au microscope optique sont tout d'abord importées dans Matlab par l'intermédiaire de la fonction *imread* (étape 1 FIG.4.3). Le fichier lu étant une image couleur, il est constituée de la composition de trois images de niveaux de gris. Trois plans de niveau de gris sont alors définis, un représentant la couleur rouge, l'autre bleu et le troisième vert. L'image est donc matérialisée par une matrice $M \times N \times 3$.

Cette image couleur ($M \times N \times 3$) est convertie en image de niveau de gris ($M \times N$)

par la relation suivante :

$$\mathbf{J} = 0,2989 \times \mathbf{R} + 0,5870 \times \mathbf{G} + 0,1140 \times \mathbf{B} \quad (4.1)$$

\mathbf{J} représentant l'image de niveau de gris ($M \times N$), \mathbf{R} le plan rouge de l'image de couleur, \mathbf{G} le vert et \mathbf{B} le bleu. L'image en niveau de gris présente 256 nuances de dégradé. Soit $p(i, j)$ une valeur de la matrice ($M \times N$) représentant un pixel (étape 2 FIG.4.3) :

$$p(i, j) \in [0; 255]. \quad (4.2)$$

Le contraste de l'image est ensuite amplifié par l'opérateur *adapthisteq* qui utilise l'algorithme *contrast limited adaptive histogram equalization (CLAHE)* (étape 3 FIG.4.3). Il opère sur de petites régions plutôt que sur l'image entière; le contraste de chaque élément est alors renforcé. Cet opérateur est dans notre cas plus adapté qu'un opérateur d'augmentation de contraste plus classique, tel qu'*Imadjust*, car les photos réalisées au microscope optique sont plus lumineuses au centre de l'image. *Imadjust* renforce cet effet et peut parfois rendre difficile l'opération de seuillage. La figure 4.2 compare des détails, au centre et au bord, d'une image pour les deux opérateurs (*Imadjust* et *adapthisteq*).

Nous donnons ci-dessous quelques valeurs obtenues par les deux opérateurs de seuillage, sur deux zones situées respectivement au centre et au bord de l'image de départ.

Avec *Imadjust* :

- $p(i, j)_{liseré}$ centre = 255;
- $p(i, j)_{liseré}$ bord = 172;
- $p(i, j)_{matrice}$ centre = 177;
- $p(i, j)_{matrice}$ bord = 108;

Avec *adapthisteq* :

- $p(i, j)_{liseré}$ centre = 247;
- $p(i, j)_{liseré}$ bord = 183;
- $p(i, j)_{matrice}$ centre = 140;
- $p(i, j)_{matrice}$ bord = 140;

L'exemple ci-dessus montre que l'opérateur *Imadjust* peut entraîner des valeurs de niveau de gris plus élevées pour la matrice au centre que pour les liserés situés au bord. Il devient alors difficile de dissocier la phase matrice de celle liseré. Au contraire,

adapthisteq atténue cet effet et simplifie l'opération de seuillage de niveau de gris.

Une fois le contraste amplifié, l'image est seuillée en trois niveaux de gris (noir, blanc et gris) pour les échantillons du Palais des Papes, de façon à représenter la matrice de goethite (gris), les liserés de magnétite/maghémite (blanc) et la porosité (noir) (étape 4 FIG.4.3).

Pour les échantillons de produits de corrosion formés sous courant imposé, une seule phase principale a été détectée. Nous considérons alors que deux constituants, la porosité et la phase solide.

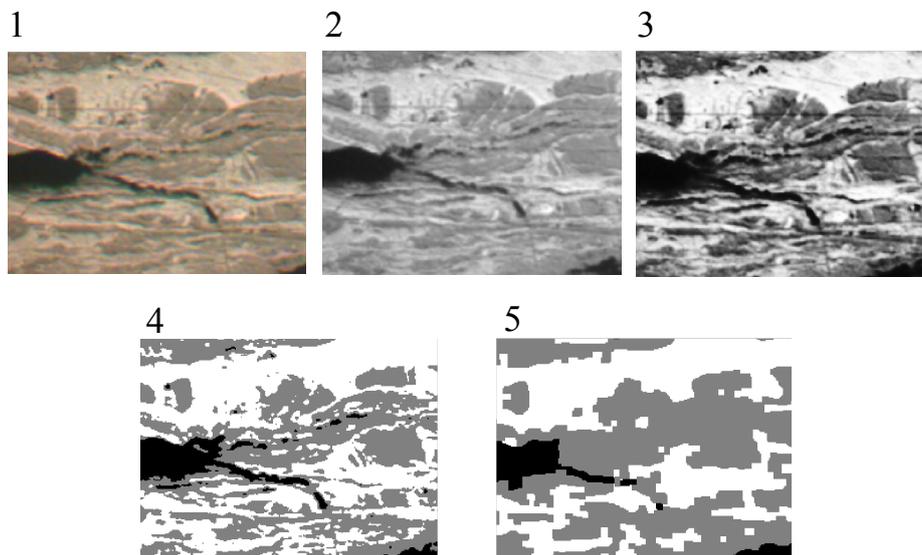


Figure 4.3 : Détail d'une image de la microstructure subissant les différentes étapes du traitement d'image.

La microstructure est simplifiée grâce à *imopen* qui permet de réaliser l'opération d'ouverture morphologique. Elle consiste en une érosion puis une dilatation par un élément structurant qui dans notre cas est un disque d'un rayon de 3 à 5 pixels. Ce travail permet d'enlever quelques détails et de simplifier la forme géométrique de la morphologie (étape 5 FIG.4.3). Cette dernière étape change quelque peu les proportions des différents constituants, par exemple sur une des images traitées :

- proportions avant traitement : noir 8 %, blanc 38 %, gris 54 % ;
- proportions après traitement : noir 7 %, blanc 32 %, gris 61 %.

Le calcul de la matrice de rigidité effective des microstructures ainsi obtenues est réalisé par la méthode des éléments finis à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®. Les contours des différentes phases obtenus sous Matlab doivent donc être importés dans Comsol de la façon suivante :

$$[c1, r1] = \text{flim2curve}(\text{nom de l'image}, [], [0255], \text{'keepfrac'}, 0.025). \quad (4.3)$$

Le passage de Matlab à Comsol entraîne quelques modifications au niveau des contours des phases. Effectivement, le tracé est quelque peu simplifié et certains petits regroupements de pixels ne sont pas transférés.

L'obtention d'images ainsi traitées permet d'acquérir les proportions de blanc, gris et noir représentant respectivement les liserés clairs, la matrice foncée et la porosité visible à cette échelle. Ensuite, la connaissance des proportions, des propriétés mécaniques de chacun des constituants de la microstructure permet de réaliser des calculs analytiques par des schémas simplifiés existants couramment utilisés dans la littérature.

Par ailleurs, l'obtention d'images maillées dans COMSOL Multiphysics permet de réaliser des calculs par la méthode des éléments finis sur chaque image et de représenter la complexité de la morphologie de la microstructure. De plus, outre l'obtention des coefficients homogénéisés, la résolution éléments finis a pour avantage de donner la distribution des champs de locaux de contraintes et de déformations. La taille des échantillons du Palais des Papes permet de réaliser des calculs sur différentes zones de l'échantillon et différentes tailles d'images, et ainsi d'étudier le VER des couches de produits de corrosion considérés.

Dans les deux sections suivantes, les méthodes de calculs sont détaillées. Puis les résultats des calculs sur les échantillons considérés sont présentés et discutés.

4 Calculs analytiques à l'aide de schémas simplifiés

L'analyse d'images préalablement réalisée est utilisée afin de définir les proportions des différents constituants sur les zones considérées lors des observations au microscope

optique de l'échantillon. L'approche par des schémas autocohérents, développée dans le cas de polycristaux, est utilisée pour des calculs de modules d'élasticité des couches de produits de corrosion. Dans nos calculs, les hétérogénéités sont supposées sphériques, ce qui est assez éloigné de la réalité de la morphologie du matériau, en particulier en ce qui concerne la porosité qui est essentiellement présente sous forme de longues fissures.

Dans le cas des échantillons issus de Palais des Papes, le calcul simplifié s'effectue en deux temps. La première étape consiste à réaliser une homogénéisation du comportement mécanique des produits de corrosion majoritaires (liserés et matrice) à l'aide d'un schéma autocohérent. Par la suite, la porosité détectée par l'analyse d'images et présente sous forme de fissures, est intégrée au cours de la deuxième étape à l'aide d'un schéma autocohérent généralisé, qui permet de rendre compte du caractère inclusionnaire de la porosité.

Une seule phase solide est prise en compte pour l'échantillon de couches de produits de corrosion formés sous courant imposé. Un calcul à l'aide d'un schéma autocohérent généralisé suffit alors pour homogénéiser les produits de corrosion et la porosité.

Bien que l'approche soit classique et bien connue, [Hill, 1965], on rappelle brièvement le principe de mise en œuvre du schéma auto-cohérent en vue d'estimer la rigidité effective du matériau.

Schéma autocohérent. Alors que d'autres modèles considèrent un VER composé d'une matrice infinie dans laquelle est plongée une inclusion (ce qui implique l'absence d'interaction entre les inclusions), l'approche autocohérente, développée dans le cas de polycristaux, permet de prendre en compte les interactions entre les hétérogénéités, par le fait qu'inclusion comme matrice sont plongées dans le MHE. Dans cette méthode, matrice et inclusion jouent le même rôle, (FIG.4.4).

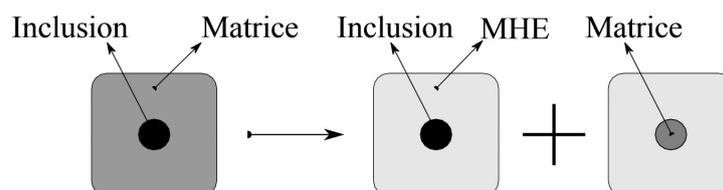


Figure 4.4 : Principe du schéma autocohérent.

Dans le cas d'une matrice et d'inclusions sphériques et isotropes, les coefficients de compressibilité homogénéisés K^{hom} et de cisaillement μ^{hom} sont les solutions du système linéaire suivant :

$$f_m \frac{K^m - K^{hom}}{1 + \alpha(K^m - K^{hom})/K^{hom}} + f_i \frac{K^i - K^{hom}}{1 + \alpha(K^i - K^{hom})/K^{hom}} = 0, \quad (4.4)$$

$$f_m \frac{\mu^m - \mu^{hom}}{1 + \beta(\mu^m - \mu^{hom})/\mu^{hom}} + f_i \frac{\mu^i - \mu^{hom}}{1 + \beta(\mu^i - \mu^{hom})/\mu^{hom}} = 0, \quad (4.5)$$

$$\alpha = \frac{3K^{hom}}{3K^{hom} + 4\mu^{hom}} \text{ et } \beta = \frac{6(K^{hom} + 2\mu^{hom})}{5(3K^{hom} + 4\mu^{hom})}. \quad (4.6)$$

Schéma autocohérent généralisé. Le modèle de milieu à trois phases de Christensen et Lo [Christensen et Lo, 1979], [Christensen et Lo, 1986], appelé aussi modèle autocohérent généralisé, fournit une estimation des modules d'élasticité de composites isotropes à inclusions sphériques. Il utilise la solution analytique du problème d'une sphère composite à phases isotropes, noyée dans un milieu infini homogène et isotrope soumis à un chargement homogène à l'infini. À la différence du modèle autocohérent présenté ci-dessus, ce schéma prend en compte le fait que l'hétérogénéité est entourée de matrice, lui donnant ainsi un rôle d'inclusion (FIG.4.5).

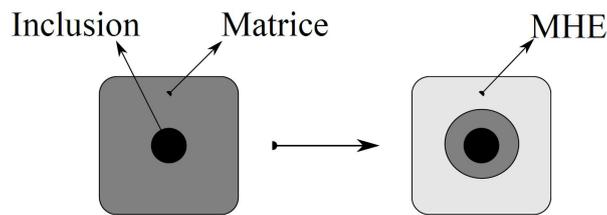


Figure 4.5 : Principe du schéma autocohérent généralisé.

$$K^{hom} = K^m + \frac{f_i(K^i - K^m)}{1 + (1 - f_i)\left(\frac{K^i - K^m}{K^m + \frac{4}{3}\mu^m}\right)}, \quad (4.7)$$

$$A\left(\frac{\mu^{hom}}{\mu^m}\right)^2 + B\left(\frac{\mu^{hom}}{\mu^m}\right) + C = 0. \quad (4.8)$$

A, B et C sont des coefficients dépendant des caractéristiques élastiques des constituants et de la fraction volumique d'inclusions, dont l'expression est donnée en Annexe C.

Ces schémas sont couramment utilisés dans la littérature. Ils nous serviront de références pour la comparaison avec les calculs sur image 2D.

5 Calculs de modules effectifs par simulation éléments finis

Afin de prendre en compte de façon explicite la morphologie de notre matériau, nous procédons à des calculs aux éléments finis bidimensionnels pour la détermination des modules effectifs [Kanit *et al.*, 2006]. Pour chacune des phases, le module d'élasticité employé correspond au module moyen identifié lors des essais de micro-indentation, tandis que pour les inclusions poreuses un module d'élasticité très faible (0,01 GPa) est employé. Dans l'approche déformations employée, le VER du matériau est soumis à un chargement uniforme de déformation mésoscopique \mathbf{E} par l'intermédiaire d'un déplacement imposé sur les bords de la microstructure. Ces chargements mésoscopiques induisent des champs locaux de déformations et de contraintes au sein du VER.

Avec les notations de la figure 4.6, la formulation du problème local est la suivante :

$$\operatorname{div}(\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{y})) = \mathbf{0}, \quad (4.9)$$

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{y}) = \mathbf{a}(\mathbf{y}) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{y}), \quad (4.10)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{y}) = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T), \quad (4.11)$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{y}. \quad (4.12)$$

Avec $\mathbf{a}(\mathbf{y})$ le tenseur de rigidité local, qui varie donc d'un constituant à l'autre. Le comportement homogène équivalent est alors défini comme la relation entre la moyenne du tenseur des contraintes locales $\boldsymbol{\sigma}$ et le chargement mécanique mésoscopique imposé en déformations \mathbf{E} . En conséquence, pour des phases élastiques linéaires, le comportement homogène équivalent du milieu hétérogène est défini par la relation suivante :

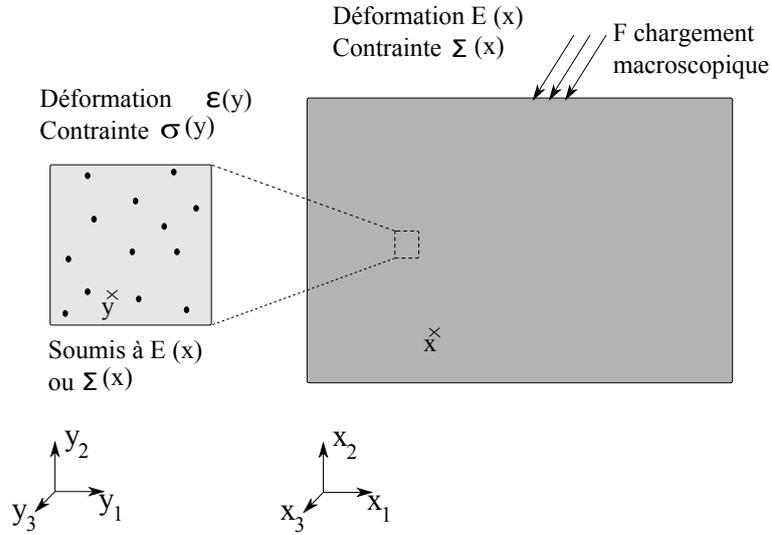


Figure 4.6 : Notations pour le calcul d'homogénéisation par l'approche des modules effectifs.

$$\langle \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{y}) \rangle = \mathbf{A}^{*eff} : \mathbf{E}, \quad (4.13)$$

où $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{y})$ représente le champ de contraintes solution du problème local et \mathbf{A}^{*eff} désigne le tenseur de rigidité identifié lors du calcul numérique.

Les trois cas de chargements élémentaires sont les suivants :

$$\mathbf{E}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{E}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{E}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Par la relation 4.12, les chargements élémentaires sont appliqués par des déplacements sur les bords de l'image.

Les moyennes des contraintes locales pour chaque cas de chargement sont calculées dans COMSOL Multiphysics. Connaissant les déformations mésoscopiques et les moyennes

des contraintes locales, nous pouvons calculer le tenseur de rigidité locale de l'image étudiée.

6 Résultats

Les calculs analytiques et numériques ont été réalisés sur deux types de couches de produits de corrosion. Dans un premier temps, nous détaillons les résultats des calculs sur l'échantillon de couches de produits de corrosion formées sous courant imposé en laboratoire. Cette étude ne comprend qu'une image. L'étude de l'échantillon issu du Palais des Papes comprend plusieurs zones avec différentes tailles d'images.

6.1 Couches de produits de corrosion formées sous courant imposé

Lors de l'essai en compression détaillé au chapitre 2, des photos de l'éprouvette ont été prises au cours de sa déformation. L'image de début d'essai est utilisée pour les calculs de modules élastiques effectifs mésoscopiques de la couche de produits de corrosion.

Sur cette photo (FIG.4.7), nous sélectionnons la partie centrale constituée de la couche de produits denses de corrosion.

La partie gris clair, composée de ferrihydrite, est considérée comme la phase solide, et le reste constitue les pores. L'image est traitée et seuillée par niveaux de gris, comme indiqué à la section 3. L'image traitée a comme proportion 25 % de pores et 75 % de matrice.

Les propriétés mécaniques de cette couche sont prises à 56 GPa. Cette valeur représente la moyenne des indents réalisés sur cet échantillon, l'écart type étant de 9 GPa (Chapitre 3).

La figure 4.8 présente les contours importés de Matlab à Comsol Multiphysics. La partie solide constituée des produits de corrosion est représentée en rose et la porosité est visible en blanc. Les directions désignées respectivement comme transversale et longitudinale y sont représentées.

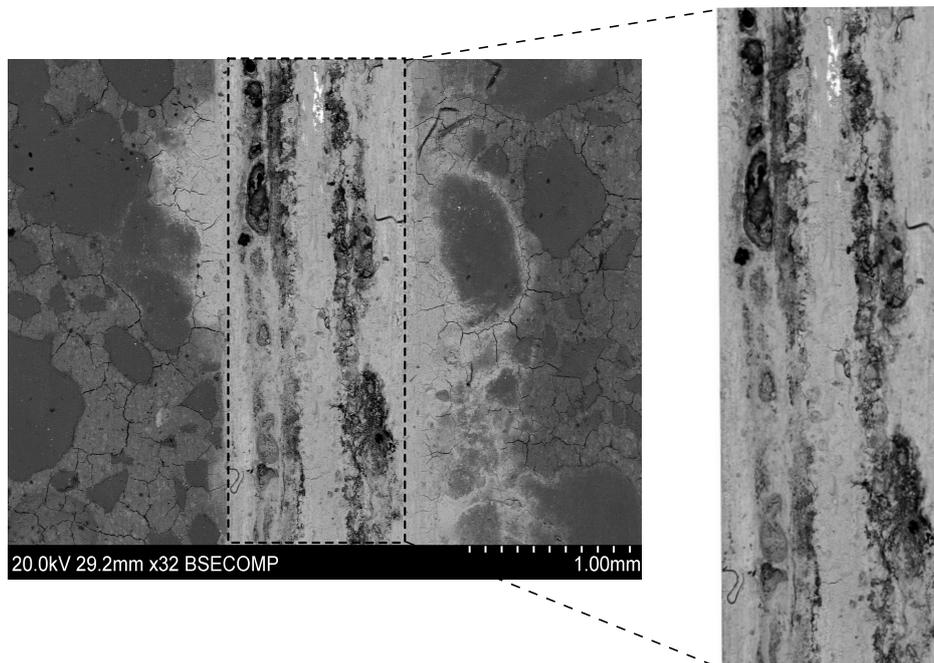


Figure 4.7 : Photo de l'éprouvette lors de l'essai de compression au MEB et sélection de la partie constituée de couches de produits de corrosion.

On applique séparément sur l'image les trois cas de chargements élémentaires. Sur la figure 4.9 sont représentés la déformée et les déplacements selon la direction longitudinale pour le premier cas de chargement (E_1). Pour chacun de ces cas, la moyenne surfacique des contraintes locales est relevée.

Les modules transversal et longitudinal calculés sur cette image diffèrent notablement. Le module transversal calculé vaut 6 GPa (et varie de 5 à 7 GPa en considérant l'écart type de l'étude de la microstructure), tandis que le module longitudinal s'élève à 30 GPa (et varie de 25 à 34 GPa en considérant l'écart type de l'étude de la microstructure). Par ailleurs, on remarque que le module longitudinal a une valeur très proche de la valeur de 32 GPa obtenue par les schémas autocohérents pour la proportion de porosité de l'image considérée.

La différence entre les rigidités transversale et longitudinale peut s'expliquer par la structure des couches de corrosion, qui présente une anisotropie marquée dans la géométrie des pores. Effectivement, la porosité est fortement orientée suivant la direction

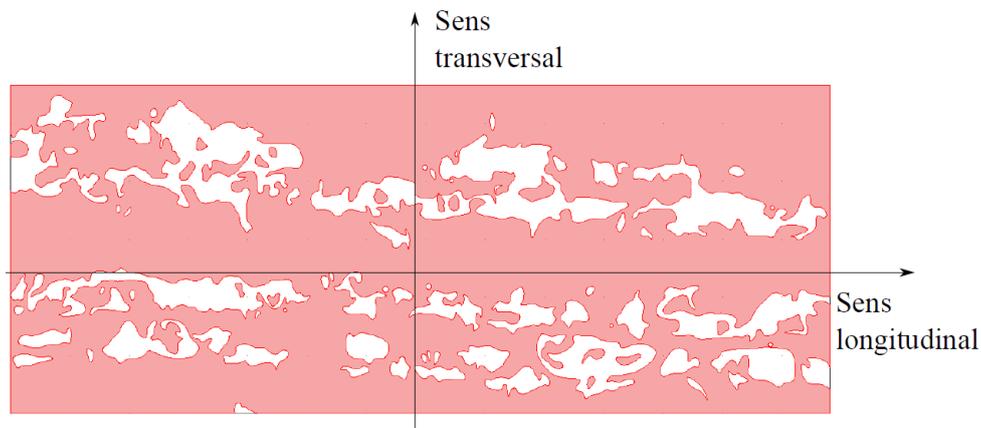


Figure 4.8 : Contours importés dans Comsol et désignation du sens transversal et du sens longitudinal.

longitudinale, ce qui affaiblit considérablement le module dans le sens transversal. Ce phénomène n'a pas pu être décelé par les calculs simplifiés réalisés avec les schémas autocohérents, car dans ce cas les inclusions de pores sont considérées comme ayant une forme sphérique, l'anisotropie n'est alors pas représentée.

L'essai de compression dans le sens transversal, réalisé sur l'éprouvette de couches de produits de corrosion formées sous courant imposé et détaillé au chapitre 2 met en évidence un module de 1 GPa. Les valeurs calculées (5 à 7 GPa) et expérimentales (1 GPa) du module transversal sont donc du même ordre de grandeur. Notons que dans les deux cas des simplifications et approximations ont été faites.

Pour conclure, le module transversal correspondant à la direction de croissance des couches de produits de corrosion est de l'ordre de quelques GPa, et cette valeur est en accord avec les valeurs déduites d'essais macroscopiques de la littérature [Nguyen, 2006] pour des couches de produits de corrosion formées sous courant imposé. Cette première étude nous conforte quant à la démarche adoptée.

6.2 Échantillon issu du Palais des Papes

Les dimensions des échantillons prélevés sur le Palais des Papes permettent de réaliser des photos sur diverses zones de différentes dimensions. Ainsi des modules longitudinaux et transversaux sont calculés sur des images provenant de zones distinctes d'un même échantillon du Palais des Papes.

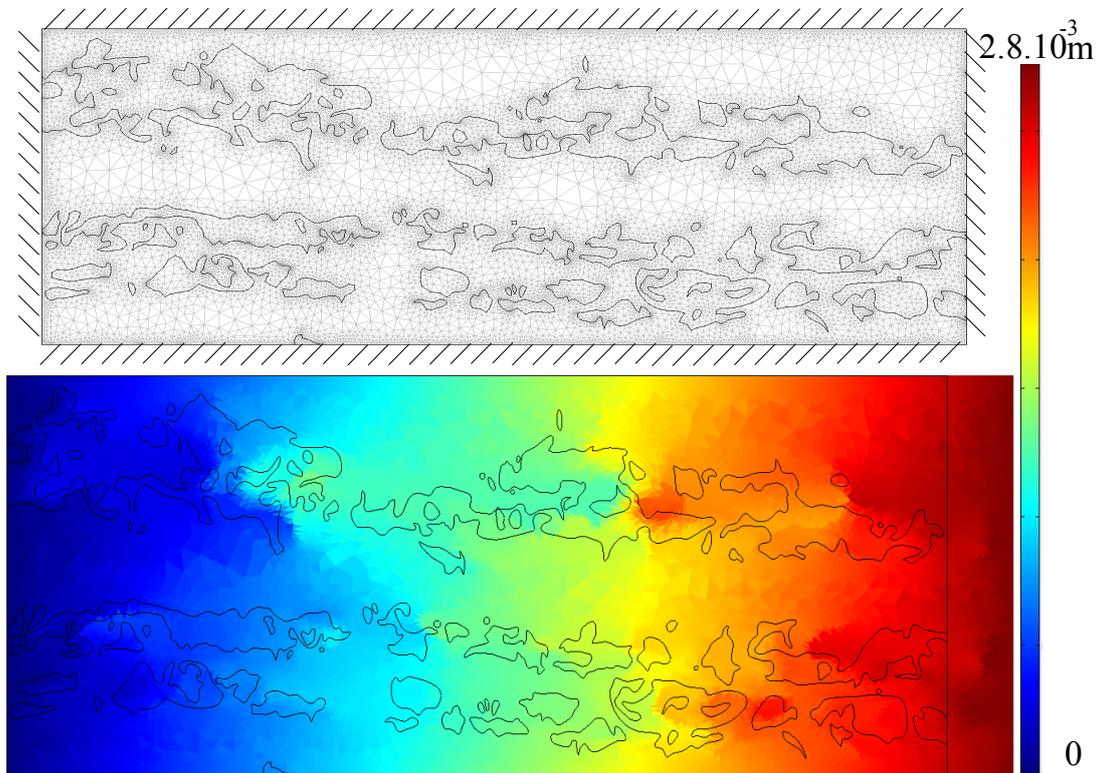


Figure 4.9 : Maillage de l'image avec les conditions aux limites en déplacement imposé, et déplacement calculé selon la direction longitudinale pour le premier cas de chargement (\mathbf{E}_1).

La figure 4.10 montre un exemple d'image avant et après traitement ainsi que la déformée et les déplacements selon la direction longitudinale pour le premier cas de chargement (\mathbf{E}_1). Les liserés clairs, composés de magnétite/maghémite, sont représentés en blanc (140 GPa), la matrice, composée de goéthite, en gris (90 GPa) et la porosité en noir (0,01 Pa). Les modules d'élasticité de chaque phase solide proviennent des moyennes des valeurs de modules obtenues par indentation (chapitre 3) .

Les tableaux 4.1 et 4.2 reportent les modules transversaux et longitudinaux provenant des calculs effectués sur les images 2D, de dimensions respectives $360 \times 525 \mu\text{m}^2$ et $1330 \times 1000 \mu\text{m}^2$, ainsi que les calculs simplifiés sur cinq zones distinctes de l'échantillon. Les différentes images sont présentées en annexe D.

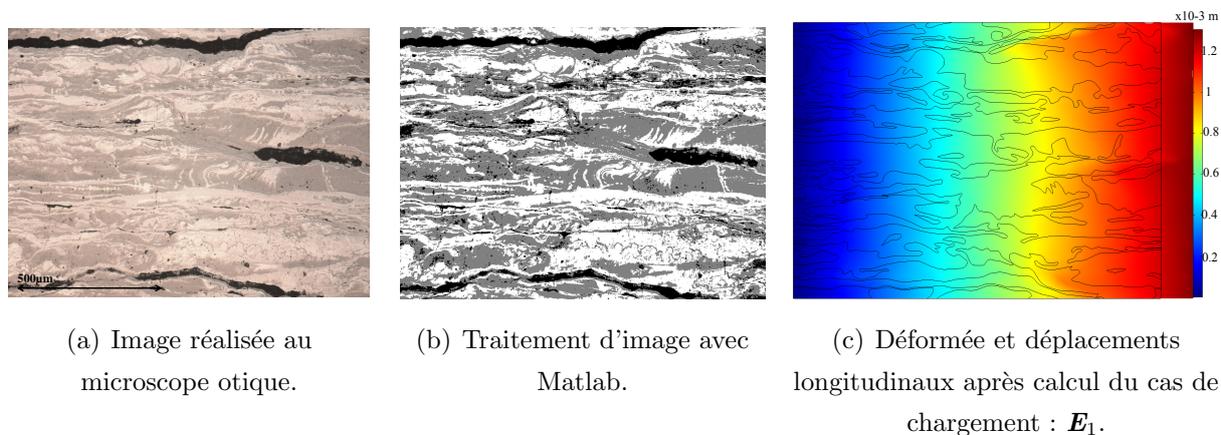


Figure 4.10 : Traitement d'image et calcul sur une zone d'un échantillon du Palais des Papes.

Tableau 4.1 : Modules longitudinaux et transversaux obtenus par les calculs 2D.

Numéro de l'image	Photo microscope optique (μm^2)	Module longitudinal E_L (GPa)	Module transversal E_T (GPa)	Pourcentage de magnétite/maghémite (%)	Pourcentage de goethite (%)	Pourcentage de pores (%)
1	360×525	95	74	44	52	4
2	1330×1000	91	80	27	70	3
3	1330×1000	101	97	25	72	3
4	1330×1000	100	31	43	48	9
5	1330×1000	93	43	38	57	5

On remarque que la structure présente une orientation privilégiée, marquée par le fait que le module longitudinal est systématiquement plus élevé que le module transversal. L'arrangement des phases a également une grande influence sur le comportement effectif.

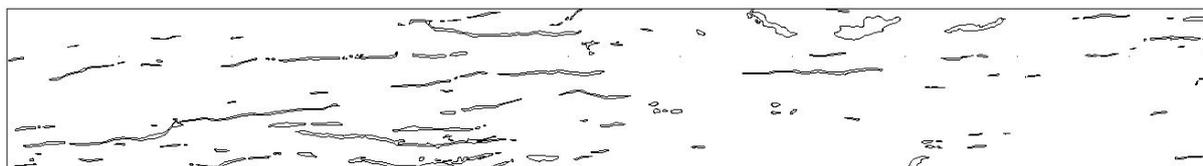
Dans les tableaux 4.1 et 4.2, les microstructures correspondant aux calculs 2 et 3 ont la même proportion de porosité et des pourcentages proches pour les deux phases majoritaires. Ceci conduit à un module effectif identique lors des calculs réalisés par les schémas autocohérents, tandis que le calcul numérique 2D montre une différence importante des

Tableau 4.2 : Modules calculés par les schémas autocohérent et autocohérent généralisé.

Numéro de l'image	Photo microscope optique (μm^2)	Calculs schémas autocohérent et autocohérent généralisé E_{AC} (GPa)
1	360×525	93
2	1330×1000	95
3	1330×1000	95
4	1330×1000	82
5	1330×1000	91

modules obtenus avec les deux microstructures. Bien que le comportement des constituants individuels soit élastique linéaire, il est intéressant de constater que la distribution de la porosité et des phases a une grande importance sur les calculs du comportement mésoscopique de couches de corrosion formés sur le long terme en conditions naturelles.

La valeur de module longitudinal est stable avec la variation de la zone étudiée et varie de 91 à 101 GPa. D'autre part, on constate une variabilité importante des résultats dans la direction transversale selon la zone de l'échantillon considérée. Ceci met en évidence le fait que, selon le sens transversal, nous ne pouvons pas considérer que nous réalisons nos calculs sur un VER, car nous ne respectons pas les hypothèses de séparation d'échelles : en effet, bien que la porosité soit modérée (inférieure à 10 %), la dimension caractéristique de la porosité dans le sens transversal n'est pas petite par rapport à l'image étudiée.

**Figure 4.11** : Six images $4,47 \times 3,56 \text{ mm}^2$ mises bout à bout.

Afin de pouvoir approcher la valeur du module transversal, des calculs sont réalisés

sur 6 images de dimension : $4,47 \times 3,56 \text{ mm}^2$. L'image, présentée figure 4.11, résultant de l'assemblage des 6 images a pour dimension $4,47 \times 21,4 \text{ mm}^2$. Ces zones photographiées par l'intermédiaire du microscope optique se suivent suivant la longueur de l'échantillon.

À cette échelle, seules les longues fissures sont distinguables. Les différents produits de corrosion ainsi que la porosité plus petite ne peuvent pas y être représentés. Afin d'y remédier, le calcul est divisé en deux étapes successives. La première comprend le calcul d'une « matrice » constituée des différents produits de corrosion et de la porosité occluse, en utilisant la microstructure représentée sur l'image ((a) FIG.4.12). Volontairement, cette première image, de dimension $1,3 \times 1 \text{ mm}^2$, est prise en dehors des grandes fissures. La seconde étape du calcul consiste à déterminer le comportement d'une image plus grande (une des 6 images composant celle présentée sur la figure 4.11) de dimension $4,47 \times 3,56 \text{ mm}^2$ comprenant la matrice précédente et des fissures plus ou moins étendues ((b) FIG.4.12). Sur la figure 4.12 la matrice y est représentée en noir et les fissures en blanc. La matrice a alors comme propriétés mécaniques les valeurs obtenues par le calcul sur l'image (a) de dimension $1,3 \times 1 \text{ mm}^2$, et données par la matrice de rigidité ci-dessous :

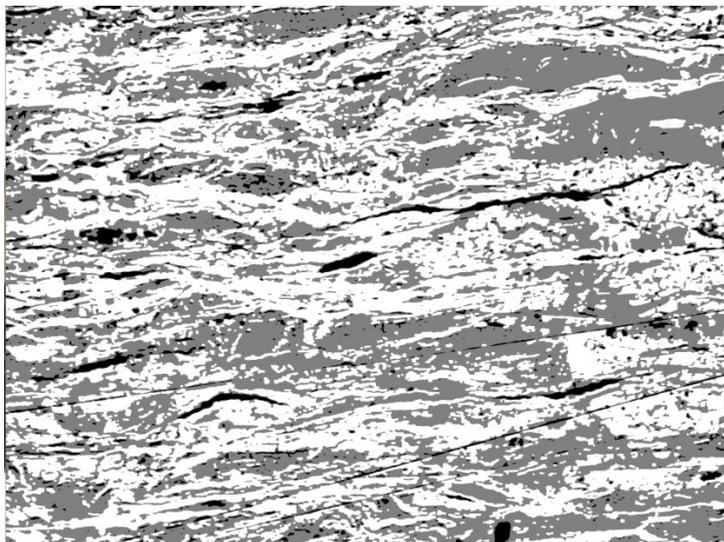
$$\mathbf{E}_{matrice} = \begin{pmatrix} 114 & 23 & 4,3 \\ 23 & 75 & 3 \\ 4,3 & 3 & 34 \end{pmatrix} \text{ GPa.}$$

Des calculs ont été effectués sur chacune des 6 images séparées, puis en assemblant les images deux par deux jusqu'à réaliser un calcul sur les six images mises bout à bout (FIG.4.11).

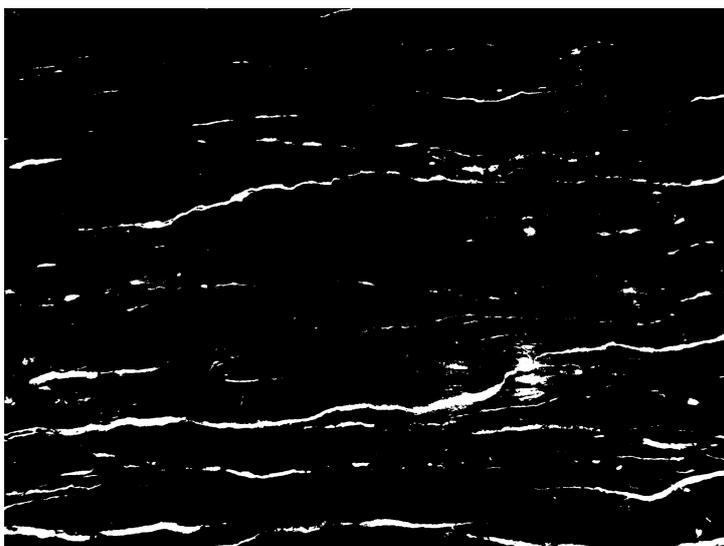
Les valeurs des modules transversaux calculés montrent une dispersion qui diminue avec l'augmentation de la longueur de l'image. Le module semble se rapprocher d'une valeur de 30 GPa. Ce calcul a été effectué que sur une zone d'un échantillon du Palais des Papes, afin de s'assurer de la représentativité de ce résultat des calculs complémentaires sur d'autres échantillons du Palais des Papes seraient nécessaires.

Les calculs effectués sur cet échantillon montrent, comme dans le cas de la corrosion formée sous courant imposé, une anisotropie du comportement mécanique élastique dû à la présence de fissures parallèles à l'armature. En conséquence, le module d'élasticité longitudinal estimé à 100 GPa est plus élevé que le module transversal estimé sur la zone

étudiée à 30 GPa. Le module d'élasticité est donc plus faible dans le sens de croissance des couches de produits de corrosion.



(a) matrice : $1,3 \times 1 \text{ mm}^2$.



(b) image traitée avec fissure : $4,47 \times 3,56 \text{ mm}^2$
correspondant à la première des 6 images composant
l'assemblage de la figure 4.11.

Figure 4.12 : Image ($1,3 \times 1 \text{ mm}^2$) de la « matrice » pour la première étape du calcul et image ($4,47 \times 3,56 \text{ mm}^2$) avec la matrice en noir et grandes fissures en blanc.

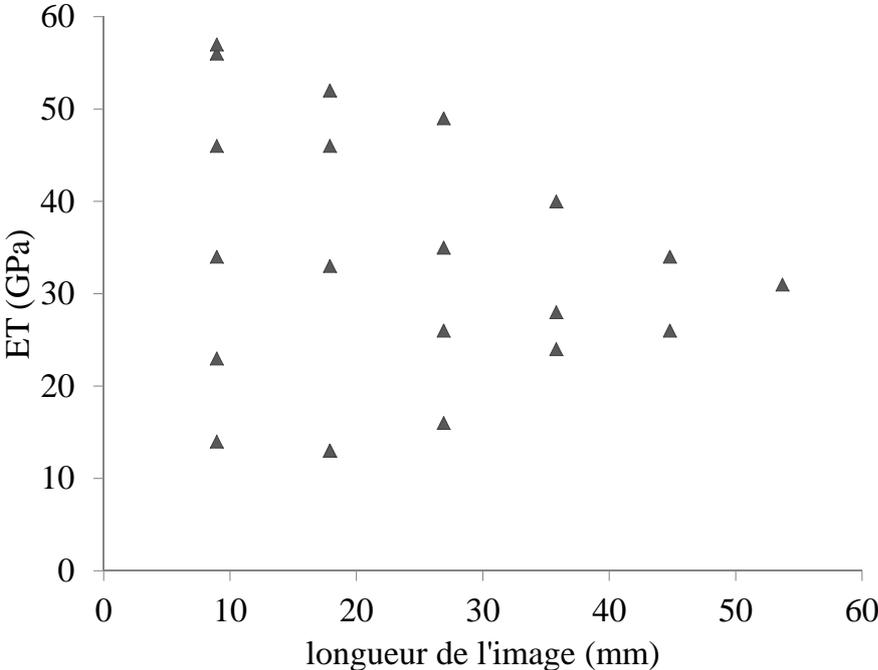


Figure 4.13 : Valeur du module transversal en fonction de la longueur de l'image.

7 Discussion

Le comportement mésoscopique a été estimé par des calculs d'homogénéisation pour les couches de produits de corrosion formées sous courant imposé et pour les couches de produits de corrosion formées en conditions naturelles sur plus de 650 ans. L'approche en déformations imposées utilisée permet d'estimer une borne supérieure du module d'élasticité mésoscopique.

Ces deux types d'échantillons présentent une orientation privilégiée due à la porosité présente sous forme de fissures parallèles à l'armature. On distingue alors le module transversal, dans la direction de croissance des couches de produits de corrosion depuis l'armature vers le béton, et le module longitudinal, dans la direction perpendiculaire (parallèle à l'axe central de l'armature). La présence de ces grandes fissures impose un module plus faible dans la direction transversale, sens de croissance des couches de produits de corrosion.

Les modules d'élasticité mésoscopiques des couches de produits de corrosion formées sous courant imposé sont plus faibles que ceux des couches de produits de corrosion formées sur le long terme en conditions naturelles. Effectivement, à l'échelle de la microstructure la moyenne des modules est plus faible dans le cas des couches de produits de corrosion formées sous courant imposé, et par ailleurs, la porosité est plus importante. Le tableau 4.3 synthétise les résultats obtenus sur ces deux types d'échantillons.

Tableau 4.3 : Estimation des modules effectifs transversaux et longitudinaux des couches de produits de corrosion formées sous courant imposé et sur le long terme en conditions naturelles.

Type de couches de produits de corrosion	Module transversal (GPa)	Module longitudinal (GPa)
formées sous courant imposé	~ 1	~ 30
formées en conditions naturelles (> 650 ans)	~ 30	~ 100

Ces valeurs de modules d'élasticité mésoscopiques sont à affiner, notamment par des calculs 2D incluant les grandes fissures, sur d'autres zones d'échantillon issu du Palais des

Papes.

La caractérisation des microstructures du corpus d'échantillons (chapitre 3) a amené l'hypothèse de l'évolution des propriétés mécaniques des produits de corrosion avec l'évolution des produits de corrosion formés ainsi que leur niveau de cristallisation. Cette évolution au niveau des caractéristiques de la microstructure entraîne une évolution du module d'élasticité mésoscopique pouvant être faible (inférieur à 1 GPa) pour des couches de produits de corrosion jeunes et mal cristallisées à 30 GPa pour des couches de produits de corrosion de plus de 650 ans. Cette hypothèse et les valeurs estimées demandent à être vérifiées en conduisant une étude systématique sur des couches de produits de corrosion, issues d'un même matériau de composition initiale déterminée et formées dans des conditions similaires, et d'âge variable.

Conclusions et perspectives

L'objectif premier de ce travail a été d'estimer le comportement mécanique élastique mésoscopique des couches de produits de corrosion se développant à l'interface béton/acier du béton armé. La démarche adoptée vise à étudier ce matériau poreux à l'échelle des constituants de la microstructure et à déterminer le comportement mésoscopique par des calculs d'homogénéisation en élasticité linéaire.

L'acquisition des données mécaniques telles que le module d'élasticité local et la dureté locale, a été réalisée par microindentation Vickers et quand le nombre de données le permettait, une analyse statistique par des modèles de mélanges gaussiens a été réalisée permettant de mettre en évidence les groupes se distinguant mécaniquement. L'utilisation d'un microspectromètre Raman a permis d'identifier les différents produits de corrosion présents sur les zones indentées. Ainsi, nous avons pu mettre en correspondance les propriétés mécaniques et les produits de corrosion identifiés. Le corpus étant composé d'échantillons de provenances et d'âges divers, leurs microstructures ont été comparées. Sur certains de ces échantillons, la morphologie de la microstructure a été étudiée. Des calculs d'homogénéisation en élasticité linéaire ont alors été réalisés. Nous avons choisi deux types d'approches, tout d'abord des calculs analytiques par des schémas autocohérents avec une représentation de la microstructure très simplifiée où seules les proportions des constituants et leurs propriétés mécaniques sont prises en compte, les inclusions étant alors considérées comme sphériques. La deuxième approche a consisté à réaliser des calculs par la méthode des éléments finis sur des images 2D maillées de la microstructure, provenant d'études au microscope optique.

Notre première contribution a consisté tout d'abord à déterminer les propriétés mécaniques locales des couches de produits de corrosion de différents types de produits corrosion et de différents âges. Les différents échantillons se distinguent par leur composition. Ainsi, les produits de corrosion créés en laboratoire sous courant imposé sont

essentiellement composés de ferrihydrite. L'échantillon provenant d'un bâtiment en béton armé d'une cinquantaine d'années est composé d'une matrice sombre constituée principalement de goethite, et de liserés clairs constitués majoritairement d'un mélange de ferrihydrite et maghémite. L'échantillon provenant du Palais de Papes, monument historique de plus de 650 ans, a une matrice sombre composée de goethite et des liserés clairs composés d'un mélange de magnétite et maghémite. Les échantillons corrodés en laboratoire en environnement salin montrent le même type d'organisation, l'échantillon de 14 ans a comme phase majoritaire la goethite, avec un mélange de maghémite et ferrihydrite et des traces d'akaganéite dû à la présence d'ions chlorure. L'échantillon de 25 ans montre une matrice sombre de goethite et des liserés composés de magnétite et maghémite.

L'étude des modules d'élasticité locaux par rapport aux produits de corrosion a mis en évidence le fait que la goethite, lorsqu'elle est présente, a un module stable autour de 90 à 95 GPa. Les liserés clairs quant à eux présentent une composition différente selon l'échantillon : ferrihydrite, maghémite/ferrihydrite ou magnétite/maghémite. Ces différences entraînent un changement de propriétés mécaniques locales. Ainsi, pour les couches de produits de corrosion formées sous courant imposé, essentiellement composées de ferrihydrite, la moyenne du module d'élasticité local est de 56 GPa. L'échantillon provenant d'un bâtiment en béton armé a des liserés composés d'un mélange de ferrihydrite et de maghémite avec un module de 113 GPa en moyenne. Enfin, les liserés de l'échantillon issu du Palais des Papes sont composés de magnétite/maghémite et ont un module d'élasticité autour de 140 GPa. En émettant l'hypothèse, qui serait à vérifier par de futures études, d'une évolution mécanique entraînée par l'évolution des composants des produits de corrosion de la ferrihydrite (56 GPa) vers différents groupes de phases, avec d'une part la goethite (92 à 95 GPa), la phase de maghémite/ferrihydrite (113 GPa) et la phase de magnétite/maghémite (139 GPa), on peut avancer l'idée que les modules d'élasticité locaux de la microstructure augmentent avec l'âge des couches de produits de corrosion. Les différentes conditions de corrosion du corpus d'échantillons étudié font que nous ne pouvons comparer directement les résultats des analyses physico-chimiques et mécaniques entre les différents échantillons. Nous ne pouvons donc pas conclure sur des valeurs précises du module d'élasticité en fonction de l'âge de l'échantillon. Cependant, l'étude sur les échantillons corrodés en milieu salin semble confirmer l'hypothèse d'augmentation du module d'élasticité avec l'âge des produits de corrosion.

Des essais mécaniques à l'échelle mésoscopique ont mis en évidence une différence de

valeur des modules d'élasticité des couches de produits de corrosion formées sous courant imposé et d'échantillons de couches de corrosion développées dans des conditions réelles et âgées de plus de 650 ans. Effectivement, les premières ont un module inférieur à 1 GPa alors que les archéomatériaux ont un module compris entre 20 et 70 GPa.

Des calculs d'homogénéisation en élasticité linéaire ont été réalisés sur les microstructures d'échantillons des couches de produits de corrosion issues du Palais des Papes ainsi que sur des couches de produits de corrosion formées sous courant imposé. Pour les deux types de couches de produits de corrosion, la porosité est orientée et se présente sous forme de microfissures parallèles à l'armature, ce qui implique un comportement mécanique anisotrope. Nous avons alors distingué les modules d'élasticité transversal et longitudinal. Les différences des microstructures des deux types d'échantillons entraînent des différences de comportement mésoscopique, ainsi le module transversal est de 6 GPa pour les couches de produits de corrosion formées sous courant imposé, et de 30 GPa pour la zone analysée sur l'échantillon issu du Palais des Papes. Le module longitudinal est de 32 GPa pour les couches de produits de corrosion formées sous courant imposé, et autour de 100 GPa pour l'échantillon issu du Palais des Papes.

Ainsi, si la ferrihydrite est le principal composant au jeune âge des couches de produits de corrosion au sein du béton armé, il est justifié d'utiliser un module d'élasticité proche de quelques GPa dans la direction de croissance des couches de produits de corrosion. Cependant, avec l'évolution des produits formés et leur degré de cristallisation, le module d'élasticité augmente et pour un échantillon de plus de 650 ans peut atteindre 30 GPa dans le sens de croissance des couches de produits de corrosion.

Ce travail a permis de valider une approche pour la caractérisation des propriétés élastiques de couches de produits de corrosion. Afin de préciser les résultats de notre étude, un grand nombre de grilles d'indentation devrait être réalisé pour alimenter l'analyse statistique pour les modules d'élasticité locaux. De plus, des calculs d'homogénéisation supplémentaires sur d'autres zones des échantillons sont nécessaires afin de préciser les valeurs de modules d'élasticité mésoscopiques. Afin de préciser l'évolution du module d'élasticité avec l'âge des couches de produits de corrosion, il serait intéressant de conduire une étude systématique sur des couches de produits de corrosion, issues d'un même matériau de composition initiale déterminée et formées dans des conditions similaires, et d'âge variable.

Les résultats obtenus sont très intéressants pour les modèles de béton armé corrodé

voulant prendre en compte le caractère expansif des produits de corrosion. Jusqu'à aujourd'hui, la plupart de ces modèles considéraient un module d'élasticité très faible équivalent à celui de l'eau ou bien provenant d'essais macroscopiques sur des échantillons créés en laboratoire de béton armé corrodé sous courant imposé, ce qui peut se justifier au jeune âge des couches de produits de corrosion. Pour un bâtiment en béton armé corrodé d'environ 50 ans, la microstructure montre des produits dont le module d'élasticité locale est déjà élevé, l'utilisation d'un module de quelques GPa est alors plus appropriée. Pour des échantillons de couches de produits de corrosion de plus de 650 ans, le module d'élasticité dans le sens de croissance des couches de produits de corrosion peut atteindre 30 GPa. Cette étude a permis de mettre en évidence une certaine évolution des propriétés mécaniques avec l'âge de l'échantillon, qu'il serait intéressant de prendre en compte dans les modèles de béton armé corrodé. Avec les essais et calculs réalisés à ce jour, nous pouvons proposer un scénario avec au début des produits de corrosion qui présentent un module d'élasticité faible, inférieur à 1 GPa, qui avec le temps pourrait évoluer jusqu'à 30 GPa. Cette notion d'évolution lente dans le temps amène à mon sens l'importance d'intégrer le fluage des constituants du béton armé dans la modélisation.

Annexe A

Interprétation des essais de microindentation

Principe L'essai d'indentation est couramment utilisé, tant à l'échelle macroscopique qu'aux échelles microscopique et nanoscopique, pour mesurer la dureté et les caractéristiques mécaniques élastiques des matériaux [Tabor, 1948]. Le principe de l'indentation est d'enfoncer un indenteur dur, dont les caractéristiques mécaniques et géométriques sont connues, sur la surface plane du matériau d'étude. Une fois le contact établi, le chargement (en force ou en déplacement) est appliqué perpendiculairement à la surface étudiée, et s'effectue progressivement jusqu'à atteindre le chargement maximum, puis le matériau est déchargé progressivement jusqu'à ce que la pointe de l'indenteur et le matériau d'étude ne soient plus en contact.

Lors de l'essai d'indentation instrumenté, la profondeur de pénétration h et la force P appliquée en pointe d'indenteur sont enregistrées pendant l'enfoncement et le retrait de la pointe, ce qui conduit au tracé d'une courbe de charge et de décharge ($P - h$). L'identification des propriétés matérielles repose ensuite entièrement sur l'analyse des données en décharge et la connaissance des caractéristiques mécaniques et géométriques de l'indenteur.

Les hypothèses fondamentales de l'analyse sont les suivantes [Bulychev et Alekhin, 1987] :

- la déformation au cours de la décharge est purement élastique ;
- les souplesses de l'échantillon et de l'indenteur peuvent être combinées comme des ressorts en série ;

- le contact peut être modélisé analytiquement comme le contact entre un indenteur rigide et de forme définie, et un domaine semi-infini élastique, homogène et isotrope.

En conséquence, l'analyse théorique de l'indentation élastique est décrite par le problème de Boussinesq et le problème de contact de Hertz [Johnson, 1985] : les contraintes de Boussinesq et les solutions en déplacement fournies pour un demi-plan chargé par un indenteur rigide axisymétrique ont été étendues aux indenteurs de géométries cylindriques et coniques et donnent une relation linéaire entre P et h . La solution de Hertz de deux surfaces sphériques avec des rayons différents permet d'évaluer la surface de contact. Sneddon donne des relations entre le chargement appliqué, les déplacements et la surface de contact pour tout indenteur qui peut être décrit comme un solide de révolution. Des données expérimentales ont montré que l'hypothèse de solution élastique permet d'obtenir des résultats cohérents à condition de déterminer avec précision la surface de contact.

Exploitation La figure A.1 représente une courbe typique d'évolution de la force normale P appliquée en fonction de l'enfoncement h de l'indenteur, au cours d'un essai de micro-indentation avec chargement puis déchargement. Sur la figure A.1 sont également représentées les différentes grandeurs qui interviennent dans l'exploitation de la courbe. La figure A.1 précise la signification des paramètres introduits.

L'essai d'indentation, qui contient beaucoup d'informations relatives au comportement en déformation du matériau, a été exploité pour déterminer la dureté ainsi que le module élastique. La méthode d'Oliver et Pharr [Oliver et Pharr, 1992], généralement utilisée pour l'analyse des données d'indentation, a été retenue pour l'analyse de la courbe d'indentation. Leur modèle définit la dureté H comme le rapport entre la force maximale appliquée P_{max} et l'aire de contact projetée A_c :

$$H = \frac{P_{max}}{A_c}. \quad (\text{A.1})$$

La forme de l'indenteur étant parfaitement connue, une fonction d'aire $A_c = f(h_c)$ est employée, qui relie la surface de contact projetée à la profondeur de contact entre l'indenteur et l'échantillon. La dureté Vickers H_v est obtenue à partir de P_{max} et de la surface développée A_d :

$$H_v = \frac{P_{max}}{A_d}, \quad (\text{A.2})$$

où :

$$A_d = \frac{d^2}{2 \cos(22^\circ)}, \quad (\text{A.3})$$

avec d qui désigne la diagonale de l’empreinte laissée par l’indenteur à la surface de l’échantillon,

$$d = \beta \frac{S}{E_r} \sqrt{\frac{\pi}{2}}. \quad (\text{A.4})$$

Le module élastique est calculé à partir des équations suivantes :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}}, \quad (\text{A.5})$$

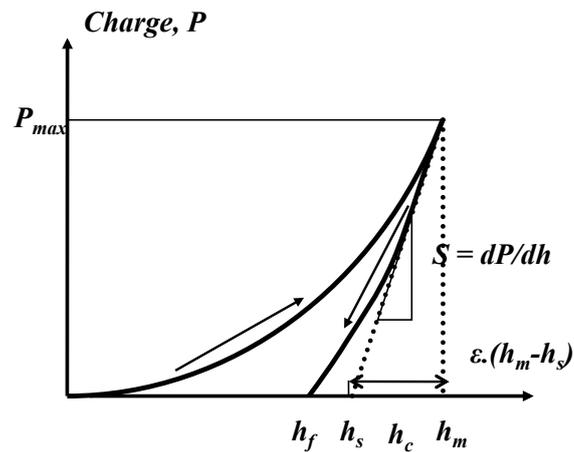
E_r désigne le module réduit, et S est la pente dP/dh mesurée au maximum d’enfoncement h_{max} au niveau de la partie en décharge de la courbe, qui peut être décrite par une relation en loi puissance,

$$P = A(h - h_f)^m. \quad (\text{A.6})$$

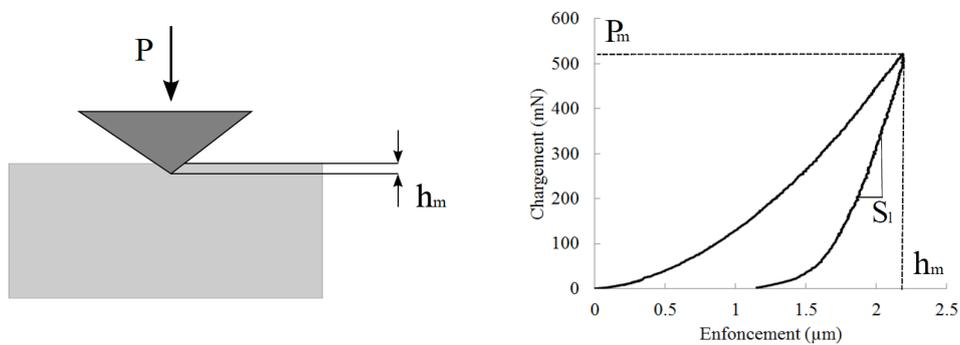
A et m sont des paramètres permettant l’ajustement à la courbe de décharge et h_f représente le déplacement résiduel après décharge complète. L’équation A.5 est tirée de la solution de Sneddon du problème de contact élastique d’un indenteur rigide comprimant un demi-plan élastique et isotrope. Bien que l’équation A.6 ait été originellement déduite d’indentation de matériaux élastiques par des cônes rigides, il a été montré ensuite que cette équation pouvait être utilisée pour décrire tout indenteur pouvant être décrit comme un solide de révolution et aussi pour l’indentation de matériaux élastoplastiques. Le module élastique s’écrit finalement :

$$E_r = \left[\frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \right]^{-1} \quad (\text{A.7})$$

Le dépouillement de l’essai a été validé et confirmé au cours du stage de Diop au CEA-LMT Cachan, nous ne détaillerons donc pas cette partie, et nous renvoyons au rapport de stage de Diop [Diop, 2008] pour des explications additionnelles.



(a) Courbe chargement - enfoncement de l'essai d'indentation.



(b) Schéma représentant la pointe de l'indenteur en contact avec la surface du solide et représentation d'une courbe chargement enfoncement résultant d'un essai d'indentation.

Figure A.1 : Représentation d'un essai d'indentation et courbe de chargement-enfoncement.

Annexe B

Cartographies de spectres Raman

Bâtiment en béton armé de 50 ans

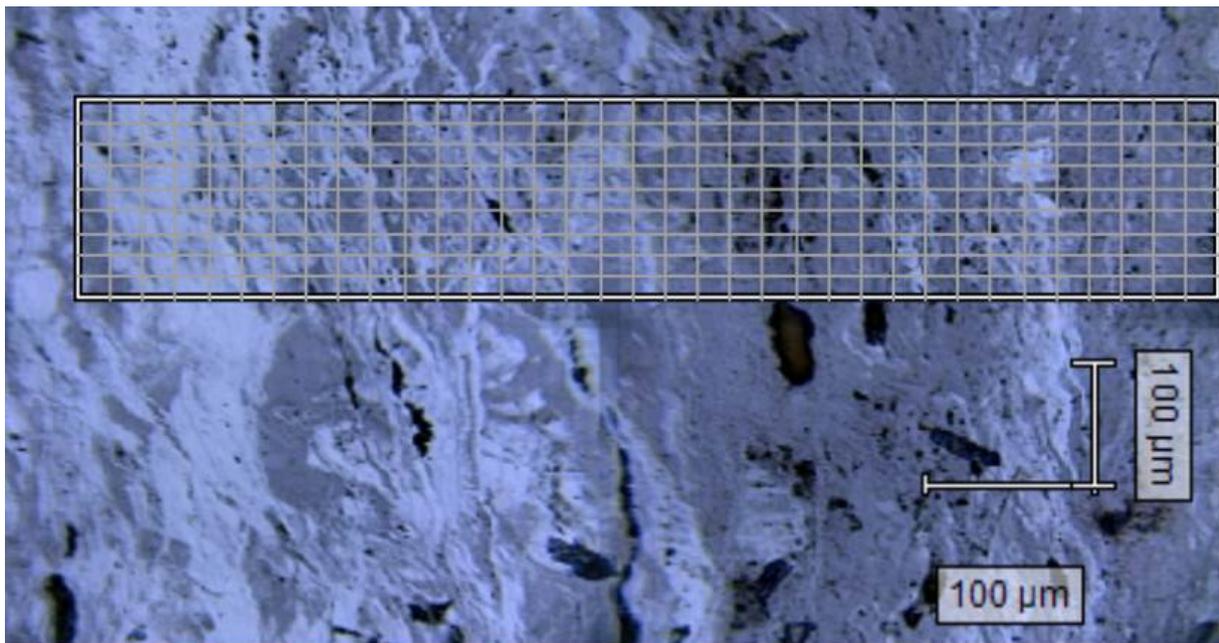
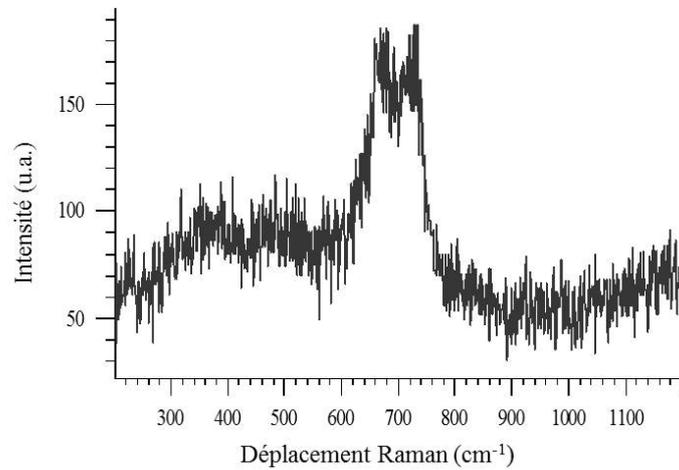
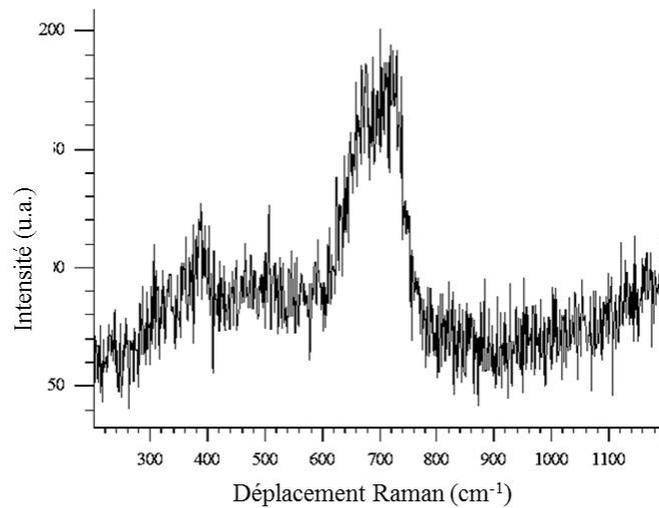


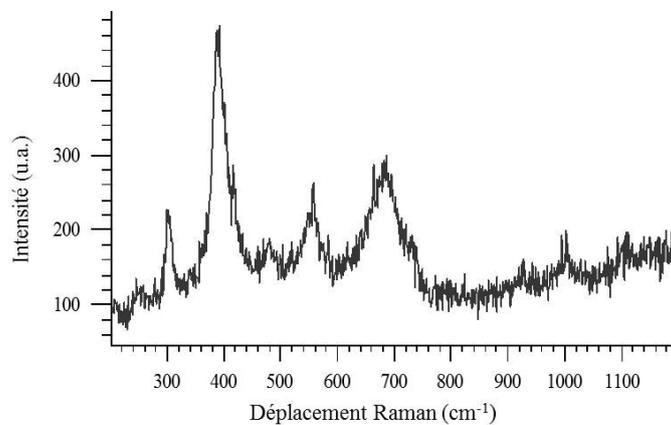
Figure B.1 : Cartographie Raman sur l'échantillon provenant d'un bâtiment en béton armé.



(a) Spectre sur une marbrure claire.



(b) Spectre sur une marbrure claire.



(c) Spectre sur la matrice sombre.

Figure B.2 : Exemple de spectres Raman obtenus sur l'échantillon de bâtiment en béton
Propriétés mécaniques des produits de corrosion d'armature armé.

Échantillon de produits de corrosion accélérées par courant imposé



Figure B.3 : Cartographie Raman sur l'échantillon de corrosion accélérée.

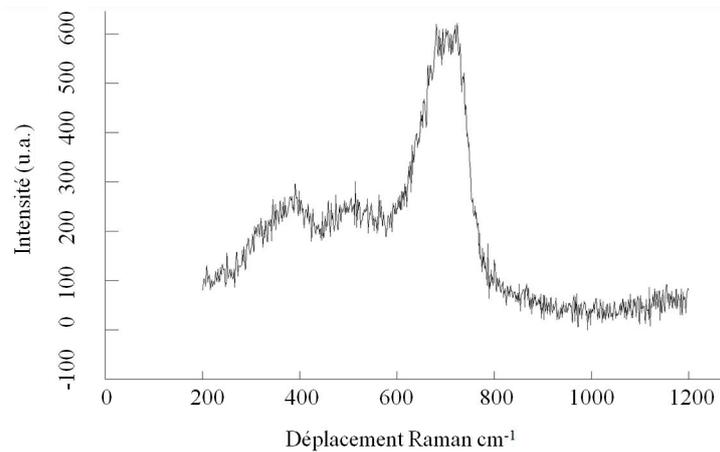


Figure B.4 : Exemple de spectres Raman obtenus sur l'échantillon de corrosion accélérée.

Échantillon LMDC14

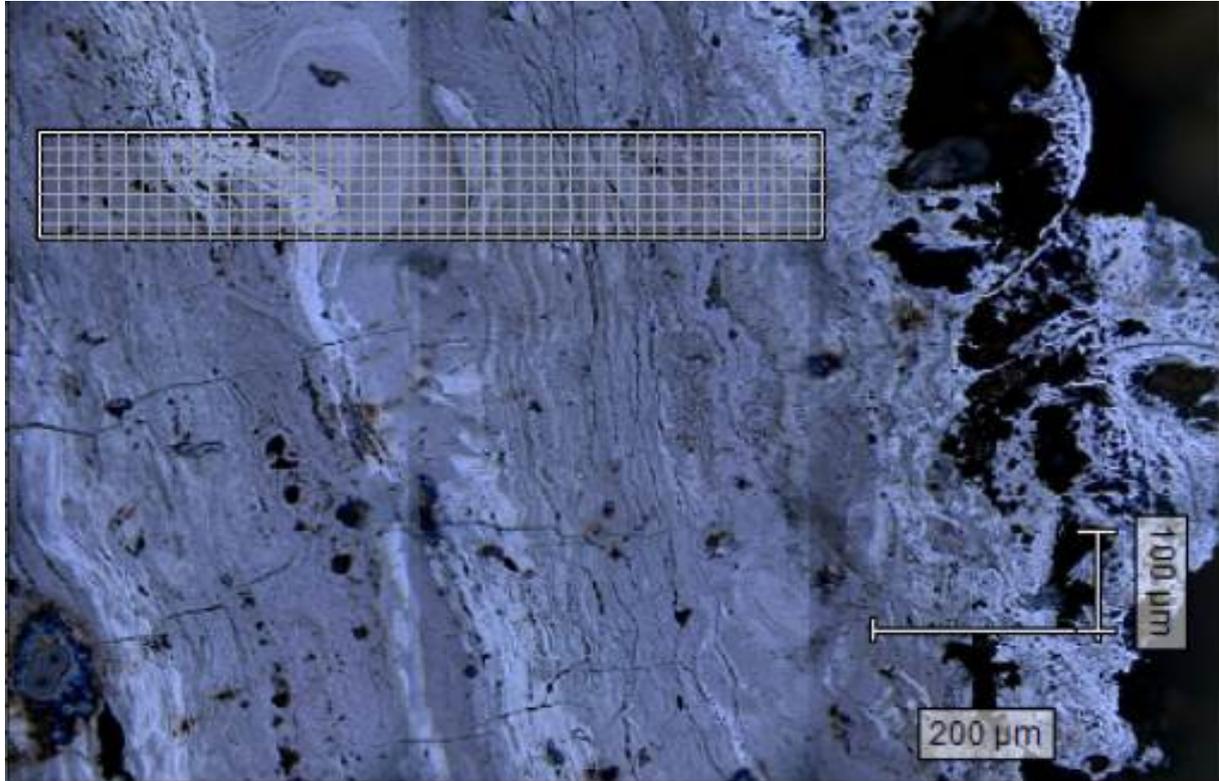
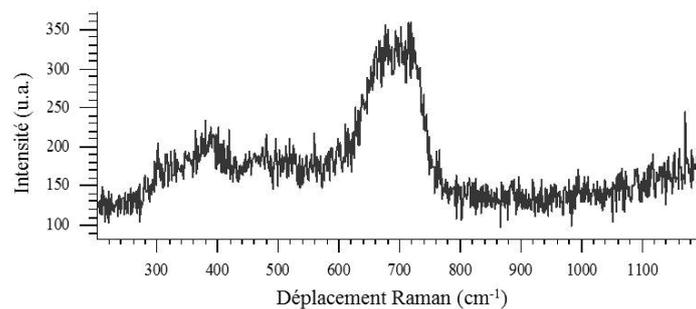
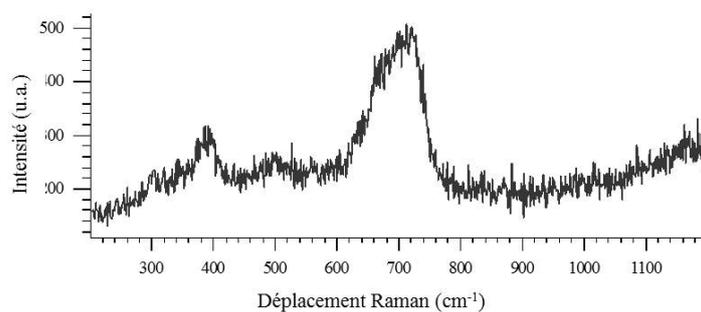


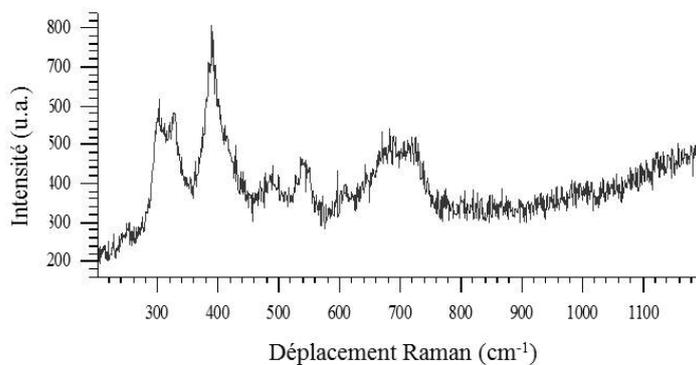
Figure B.5 : Cartographie Raman sur l'échantillon LMDC14.



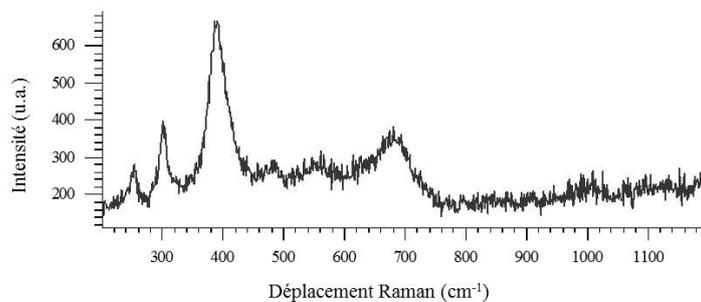
(a) Exemple de spectre type mélange maghémite/ferrhydrite.



(b) Exemple de spectre type mélange maghémite/ferrhydrite.



(c) Exemple de spectre contenant de l'akaganéite.



(d) Exemple de spectre de goethite.

Figure B.6 : Exemple de spectres Raman obtenus sur l'échantillon LMDC14.

Échantillon LMDC25

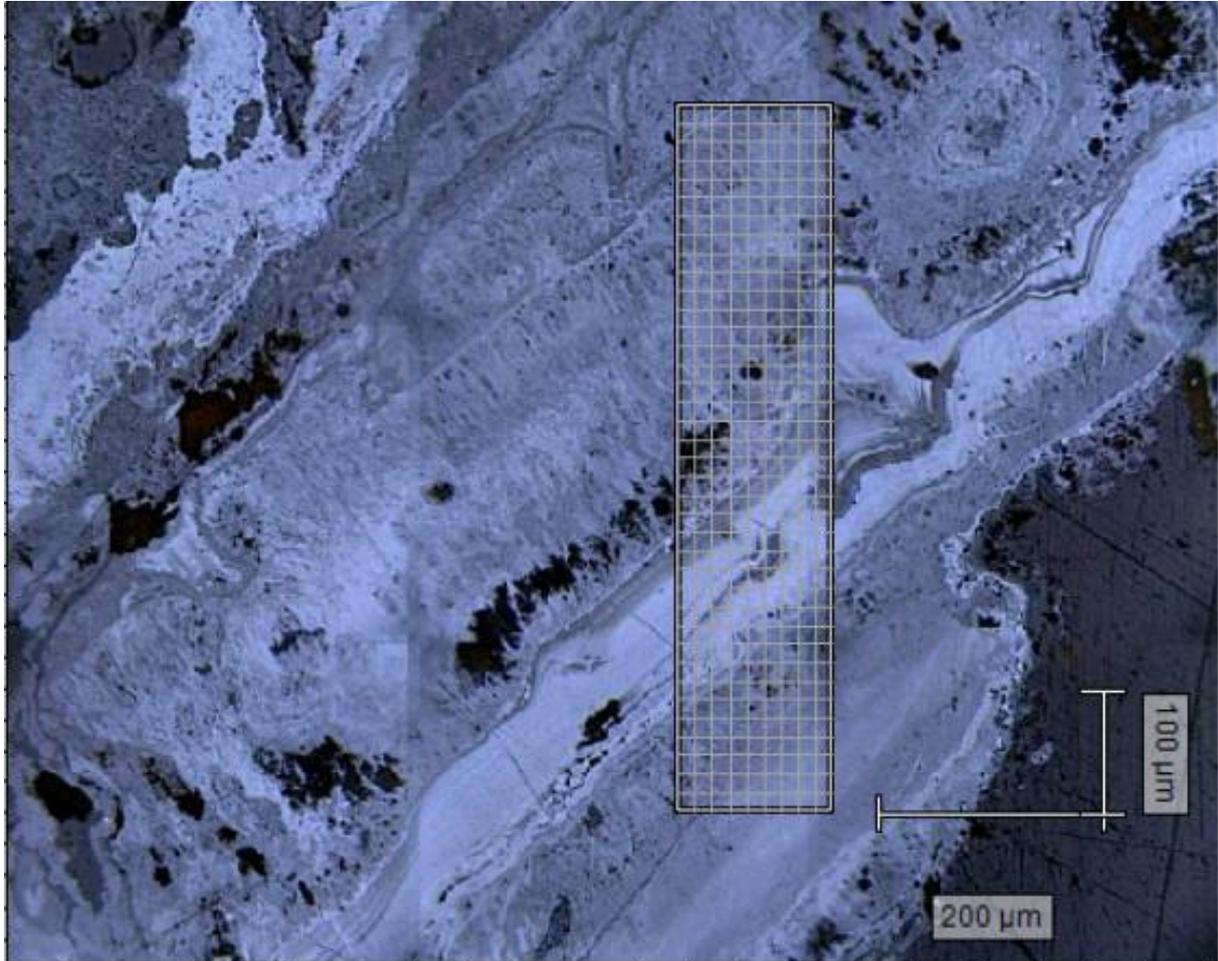
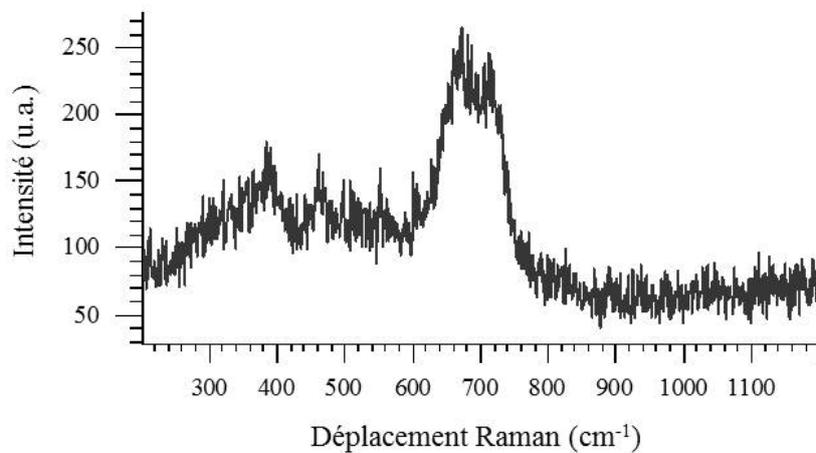
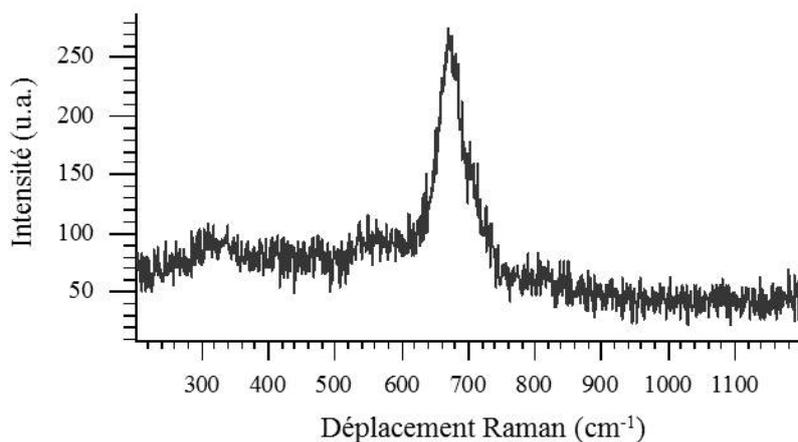


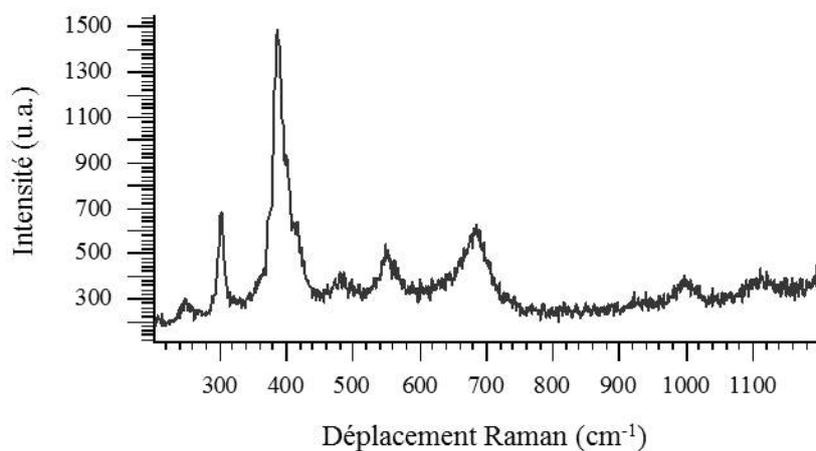
Figure B.7 : Cartographie Raman sur l'échantillon LMDC25.



(a) Exemple de spectre type mélange magnétite/maghémite.



(b) Exemple de spectre de magnétite.



(c) Exemple de spectre de goéthite.

Figure B.8 : Exemple de spectres Raman obtenus sur l'échantillon LMDC25.

Annexe C

Schémas autocohérent généralisé

Coefficients A, B et C présents dans les équations du schéma autocohérent généralisé sont détaillés dans cette annexe.

$$C = 3f_i(1 - f_i)^2h + (t\eta_m + pf_i + 1)(t + \eta_i + (t\eta_m - \eta_i)f_i^3),$$

$$B = -6f_i(1 - f_i)^2h + (t\eta_m + pf_i + 1)((\eta_m - 1)(t + \eta_i) - 2f_i^3(t\eta_m - \eta_i)) + pf_i(\eta_m + 1)(t + \eta_i + (t\eta_m - \eta_i)f_i^3),$$

$$A = 3f_i(1 - f_i)^2h + (t\eta_m + \eta_m\eta_i - (t\eta_m - \eta_i)f_i^3)(\eta_m cp - t\eta_m + 1).$$

Avec,

$$\eta_m = 3 - 4\nu_m ct\eta_i = 3 - 4\nu_i,$$

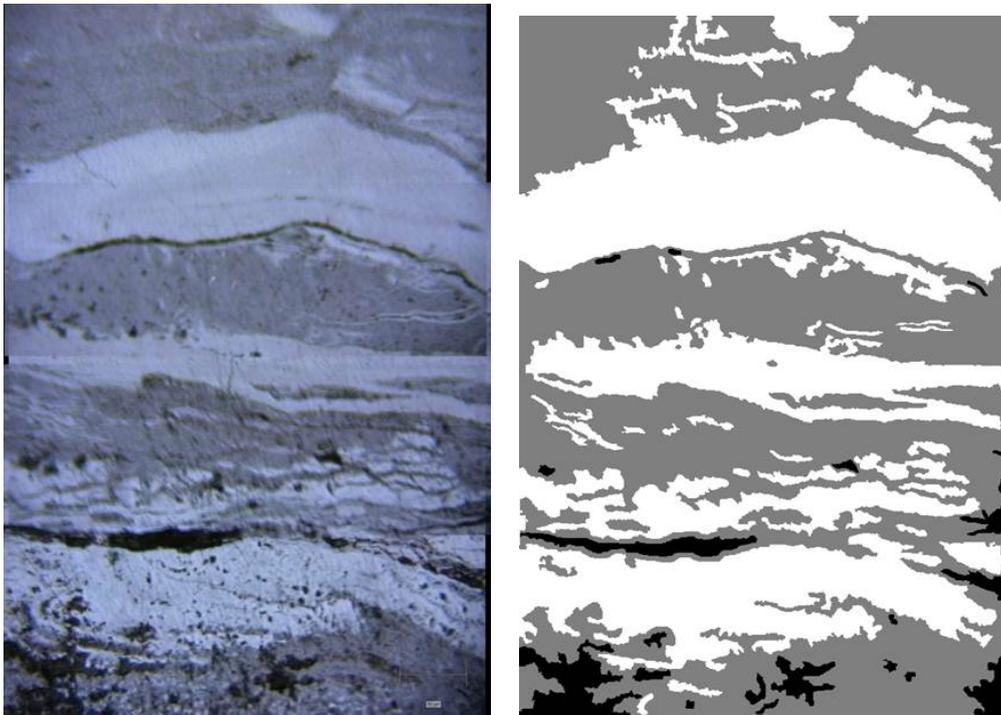
$$t = \frac{\mu^i}{\mu^m},$$

$$p = t - 1,$$

$$h = pt\eta_i.$$

Annexe D

Microstructures



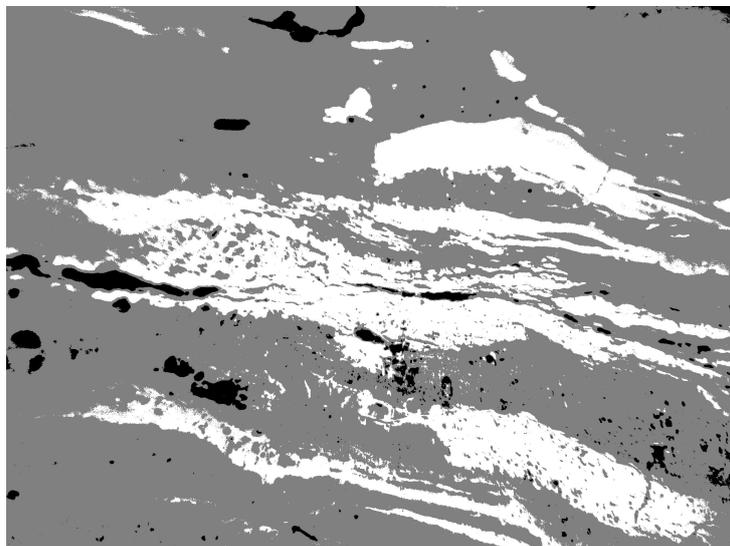
(a) Photo au microscope optique.

(b) Après seuillage Matlab.

Figure D.1 : Image 1 avant et après seuillage.



(a) Photo au microscope optique.

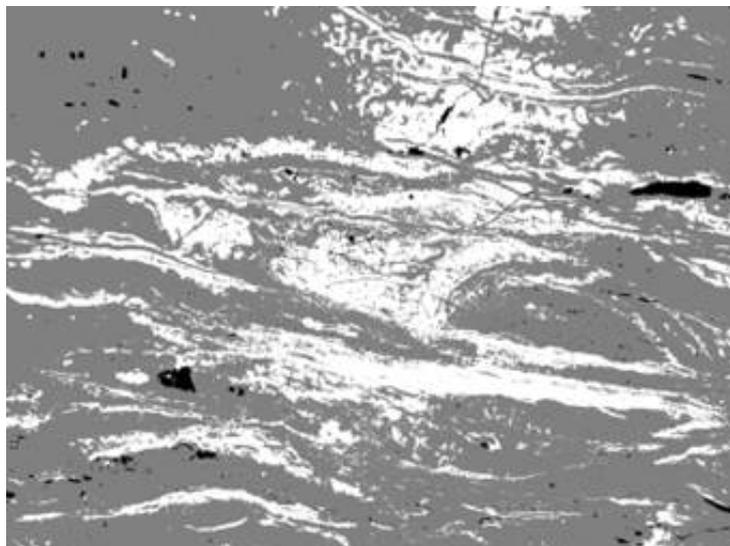


(b) Après seuillage Matlab.

Figure D.2 : Image 2 avant et après seuillage.

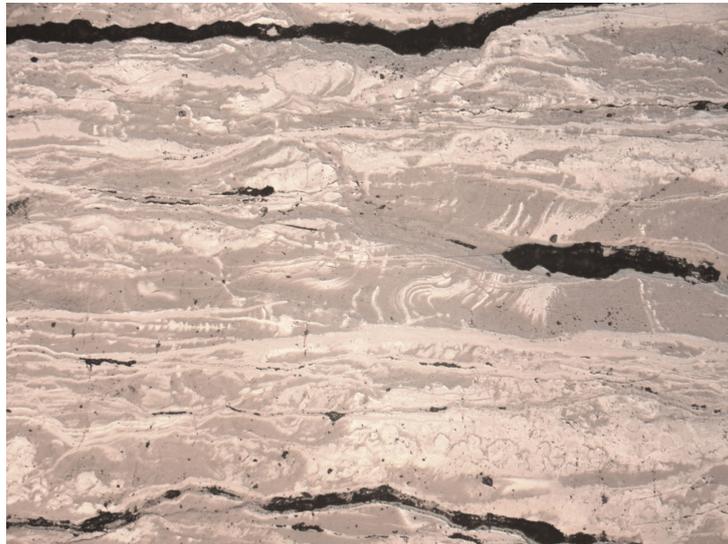


(a) Photo au microscope optique.

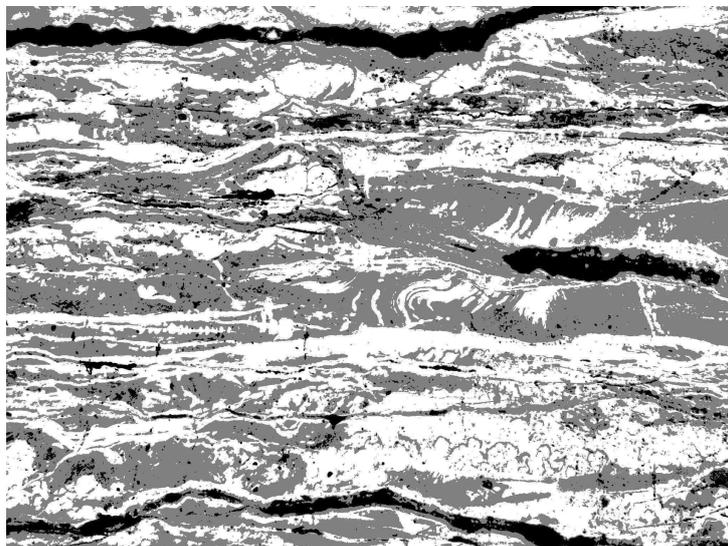


(b) Après seuillage Matlab.

Figure D.3 : Image 3 avant et après seuillage.

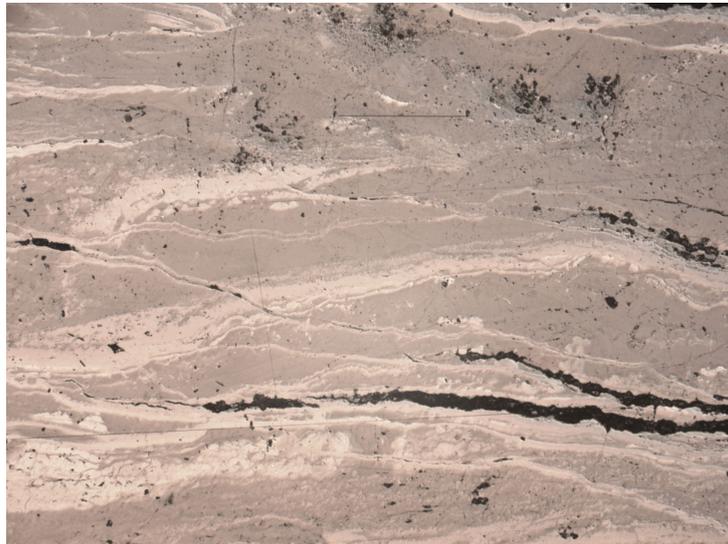


(a) Photo au microscope optique.

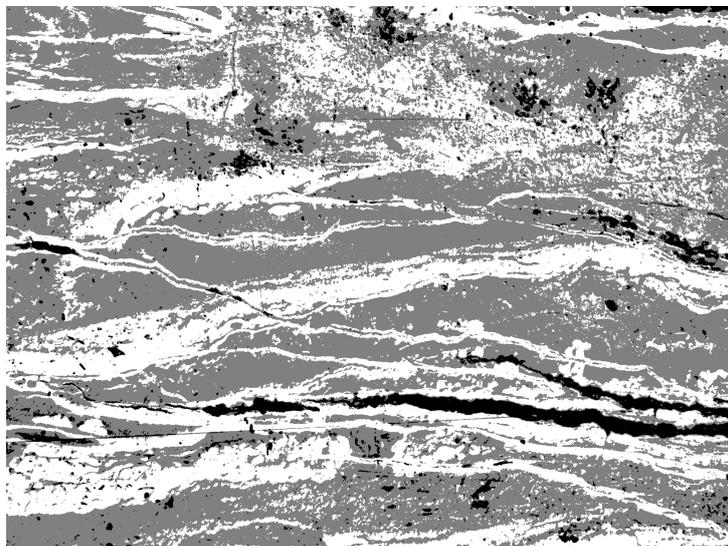


(b) Après seuillage Matlab.

Figure D.4 : Image 4 avant et après seuillage.



(a) Photo au microscope optique.



(b) Après seuillage Matlab.

Figure D.5 : Image 5 avant et après seuillage.

Annexe E

Article paru dans Corrosion Science



Micromechanical study of corrosion products layers. Part I: Experimental characterization

A. Dehoux^{a,b,*}, F. Bouchelaghem^a, Y. Berthaud^a, D. Neff^c, V. L'Hostis^d

^aUPMC Univ., Paris 06, LMT-Cachan (ENS Cachan/UMR8535/UPMC), France

^bAndra, Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs, 1-7 rue Jean Monnet, parc de la croix blanche, 92298 Chatenay Malabry Cedex, France

^cSIS2M/LAPA-Laboratoire Pierre Süe, UMR 9956 CNRS, CEA, Bt. 637, CEA Saclay, 91191 Gif/Yvette, France

^dDEN, DANS, DPC, SCCME, Laboratoire d'Étude du Comportement des Bétons et des Argiles, F-91191 Gif/Yvette, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 April 2011

Accepted 29 August 2011

Available online 3 September 2011

Keywords:

A. Steel reinforced concrete

B. Raman spectroscopy

C. Atmospheric corrosion

ABSTRACT

A micromechanical characterization had been performed on ancient artefacts corrosion products. The proposed experimental approach allies scanning electron microscopy observations, micro-indentation tests which allow the characterization of the local stiffness of elementary constituents, and finally Raman micro-spectroscopy tests which give access to the local crystallised phases of the samples. The experimental campaign contains a large series of tests, which give us the opportunity to interpret the dispersion of local stiffness measurements.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

1.1. Context of the study

Among the ageing factors of reinforced concrete structures, the corrosion of rebars manifests itself at the steel/concrete interface. During the active state of corrosion, the progressive development of swelling heterogeneous corrosion products implies a reduction in the effective cross-section that decreases the bearing capacity of the overall structure, while the mechanical stresses associated with swelling lead to the cracking of the concrete cover [1,2]. The occurrence of iron corrosion in concrete constitutes a real concern in the design of nuclear waste disposal power plants and facilities, which are intended to keep radioactive material from leaching in the surrounding environment. In this context, it may prove necessary to re-assess the structure behaviour, in order to identify the residual safety margin, as well as to propose repair solutions.

To account for corrosion in the computations of residual lifetime for existing concrete structures, current approaches consist mainly in macroscopic models which assume that the corrosion products appearing on site are saturated with water. Consequently, these models employ a very low value for the overall Young's modulus as compared to the virgin material [3,4]. On one hand several authors [5,6] have observed the speed of growing corrosion products through impressed current method in reinforced mortars.

Using an inverse analysis [5,6], have identified an elasticity or Young's modulus around 0.1 GPa. In these works [5,6], it is observed that the experiments are performed at the macroscopic scale on small concrete samples, and the elastic properties of the corrosion products are back-calculated by assuming an analogy between the overall swelling of the sample resulting from corrosion development and the thermal expansion coefficient present in the behaviour law of thermo-elasticity. On the other hand, Ouglova et al. [7] have measured the Young's modulus of lepidocrocite under oedometer testing conditions. The lepidocrocite was artificially created in the laboratory, and was dried before testing. From those tests, the Young's modulus of the micrometer powder was around 6 GPa, resulting in an intrinsic lepidocrocite Young's modulus calculated using Hertz's elastic contact law around 400 GPa. This last value is in agreement with Young moduli of mono- and polycrystals of ferrous oxides collected in reference books [8,9]. In [7], we also note that the mechanical properties of lepidocrocite are measured at the mesoscopic scale of a small amount of lepidocrocite powder, while the local properties have been identified by assuming that the Hertz elastic contact law is valid during mechanical loading under oedometer conditions.

To conclude this short bibliographical review, the mechanical properties of steel corrosion products seem to extend over several orders of magnitude, ranging from around 0.1 GPa in back-calculations at the macroscopic scale to 300 GPa for reference values of iron oxide crystals. However, the available bibliography does not display any data concerning the mechanical behaviour of corrosion products at the microscale level of a typical corrosion pattern composed of four successive layers: the uncorroded metal – the corrosion layer or dense product layer (DPL) – the transformed

* Corresponding author at: LMT-Cachan 61, Avenue du Président Wilson, 94230 Cachan, France. Tel.: +33 6 65 04 82 63.

E-mail address: dehoux@lmt.ens-cachan.fr (A. Dehoux).

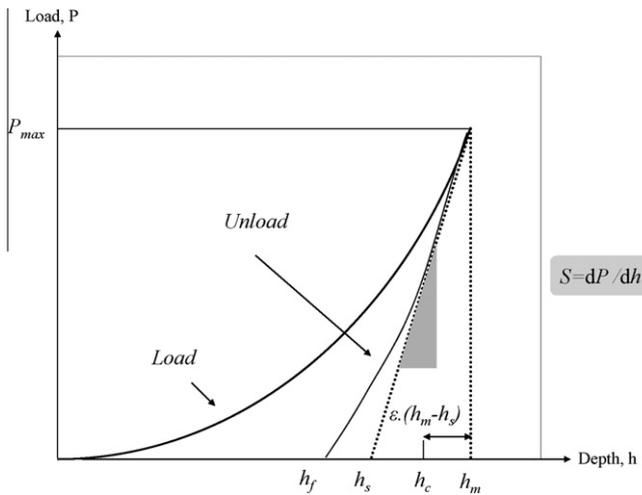


Fig. 1. Scheme of load-depth curve obtained by micro-indentation [18].

medium containing phases originating from both the DPL and the binder – the binder.

1.2. Aims

The aim of our study is to predict the long-term evolution of the mechanical performance of reinforced concrete repository works intended for long life nuclear wastes. Furthermore, in order to account for the part played by the corrosion products in the overall degradation of the observed mechanical behaviour, we must consider explicitly the development of corrosion at the interface between the uncorroded, remaining metal and the hydraulic binder. Consequently, the mechanical characterization of the DPL and the transformed medium at the microscale appears as a prerequisite for the micromechanical modelling, that should allow to relate the local behaviour of each constituent with the mechanical behaviour of corrosion products at the mesoscopic scale. To this aim, we consider first the heterogeneous DPL. More specifically, our study is focused on the long-term micromechanical characterization of the various corrosion products formed on steel rebars during the carbonation of reinforced concrete.

In order to relate the mesoscopic behaviour of corrosion layers to the local mechanical properties of a single heterogeneous corrosion layer, a thorough mechanical experimental campaign has been undertaken on archaeological analogues which serve as a reference for the study of long term natural corrosion [10–12]. These 660 years old samples have been undergoing corrosion developed under

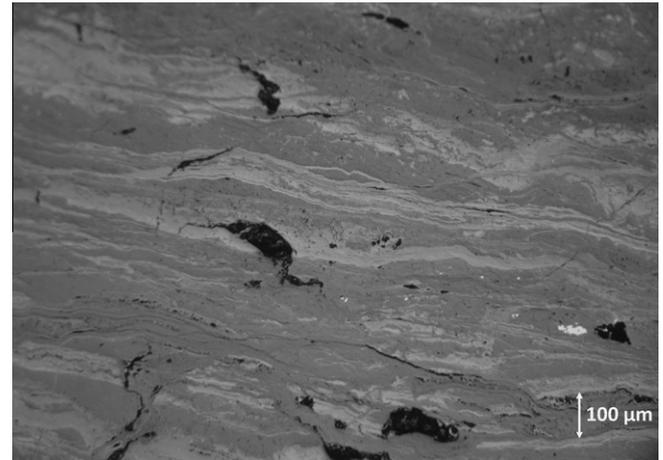


Fig. 3. Optical microscope view of the microstructure.



Fig. 4. Photo of the sample.

conditions similar to reinforced concrete structures on-site [13]. We have performed a large series of micro-indentation tests under varying loads, coupled with semi-quantitative analysis of Raman micro-spectrometry and Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS) coupled to Scanning Electron Microscopy (SEM) observations. Depth sensing indentation tests have enabled the local identification of the Young's modulus for the investigated areas, while using micro-spectrometry analysis and SEM-EDS, the structure of the DPL and the distribution of the various phases can be ascertained. All of these investigations, which were systematically conducted over the same areas of the studied samples, allow us to relate the local mechanical behaviour to the proportion of each local corrosion product. The extent and variety of the studied areas have led us to identify characteristic corrosion patterns, and to relate them to the measured ranges of variation of the elastic properties.

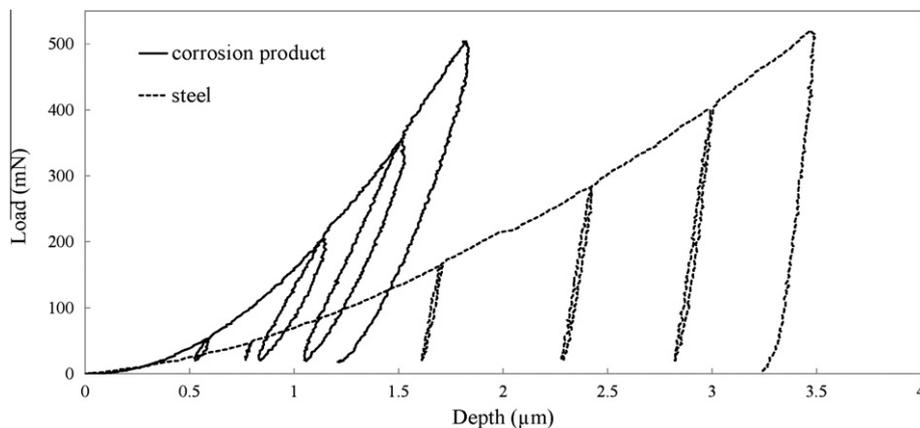


Fig. 2. Load-displacement curve obtained on steel and corrosion product. $P_{max} = 500$ mN.

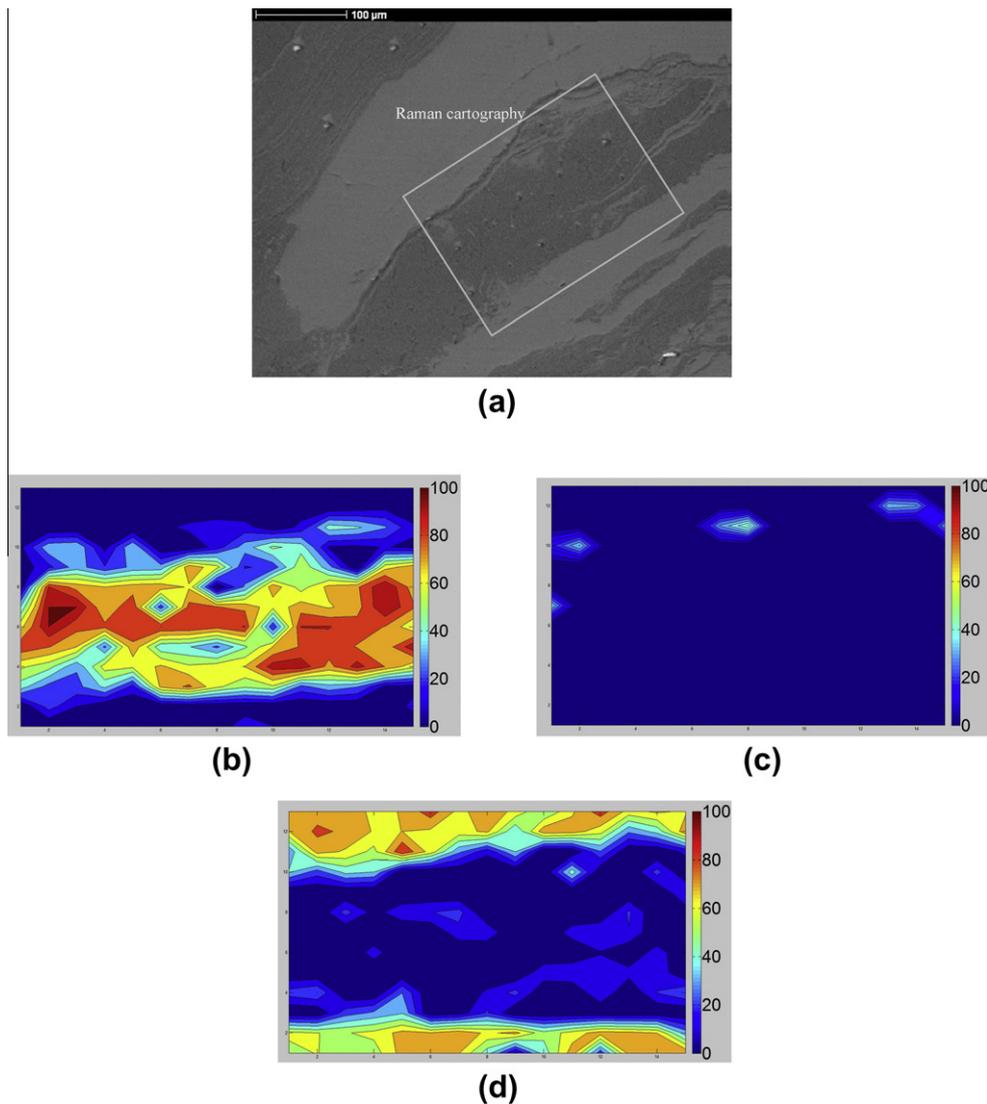


Fig. 5. Micro-Raman spectroscopy cartography and semi-quantitative analysis CorATmos. (a) SEM image. Analyzed area ($112 \times 96 \mu\text{m}$), 195 points, step $8 \mu\text{m}$. (b) Geothite distribution ($112 \times 96 \mu\text{m}$). (c) Lepidocrocite distribution ($112 \times 96 \mu\text{m}$). (d) Magnetite distribution ($112 \times 96 \mu\text{m}$).

2. Experimental methodology

2.1. Investigated materials

The samples originate from the Palais des Papes in Avignon, France. The construction of this monument begun in 1335 and ended 20 years later. The blades of old iron recovered from the steel rebars have been subjected to a natural long-term corrosion. The structure was composed of mortar and stones [13]. This kind of samples allows the morphological and mechanical study of corrosion layers formed under on-site conditions during about seven hundred years. This type of approach has been considerably developed and is now fully integrated into studies dedicated to the long-term corrosion behaviour in nuclear waste systems [14–16], their only limitation being that few informations are available concerning the ageing medium during the whole period of corrosion.

Regarding the preparation procedure, the samples were completely cast in epoxy resin at room temperature, cross-sectioned and polished to $3 \mu\text{m}$ with diamond paste and ethanol, before being cleaned in an ultrasonic bath, rinsed with ethanol and dried.

2.2. Characterization of the corrosion products by Raman micro-spectrometry

Several regions of the Palais des Papes samples have been characterized, using Raman and SEM EDS analysis. Raman measurements were performed with a micro-Raman spectrometer Renishaw Invia reflex. The laser has a wavelength of 532 nm and the applied power is less than $100 \mu\text{W}$ in order to prevent any possible sample degradation. The WIRE software allows automated control and acquisition of the different spectra. The selected samples were observed with a $50\times$ objective, the analyzed section covers a surface area of about $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$, while the depth of investigation is about $2 \mu\text{m}$. Reference spectra have been obtained in [17] for each individual phase of the corrosion products, on samples synthesized in the laboratory or on commercial powders. These reference spectra have been compared to the spectra recorded on our samples, in order to identify the available phases.

The analyzed samples generally display areas with a superposition of different phases. It must be emphasized that the study of mixtures is one of the main limitations of Raman analysis, as the

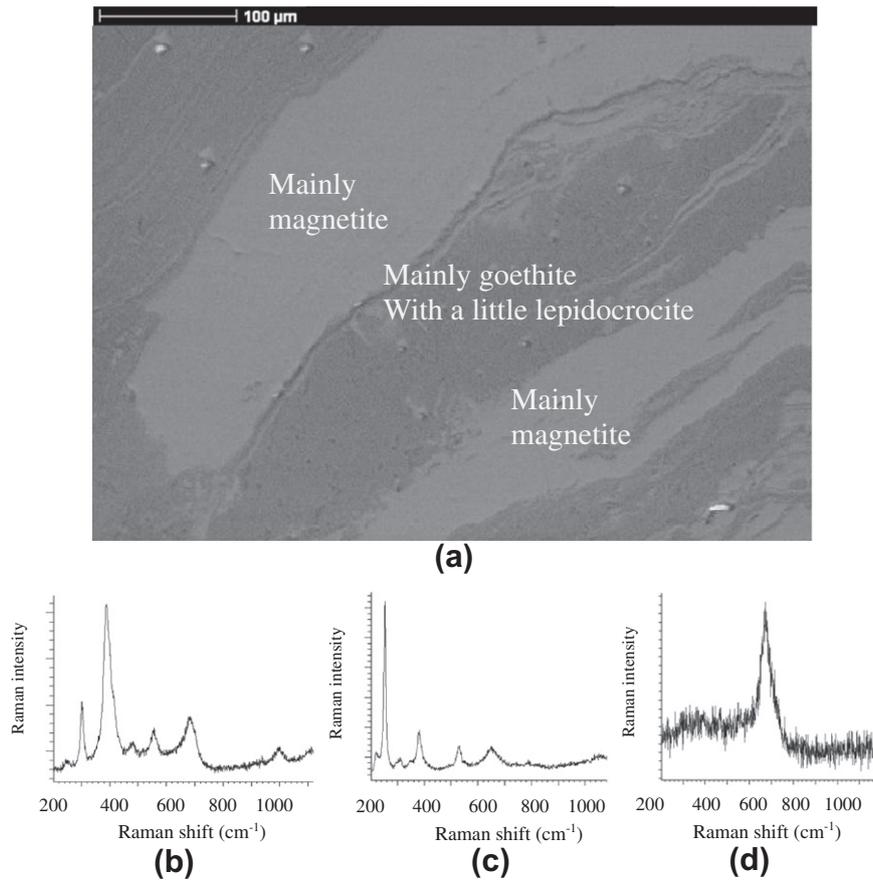


Fig. 6. Synthesis results of the micro-Raman spectroscopy cartography and semi-quantitative analysis CorATmos. (a) SEM image and main results. (b) Example of goethite spectrum. (c) Example of lepidocrocite spectrum. (d) Example of magnetite spectrum.

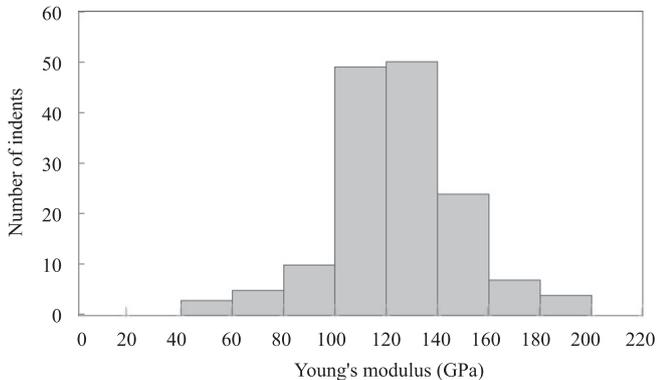


Fig. 7. Young's modulus obtained on 152 indentations points.

studied phases present different response intensities and overlapped peaks. The CorATmos software [14], which was employed during our experiments, overcomes this difficulty by using a semi-quantitative analysis, which involves adjusting each spectrum with a combination of reference spectra. In this way, semi-quantitative localization maps can be drawn for each phase.

2.3. Characterization of the mechanical properties at the micro-scale by instrumented Vickers micro-indentation

In order to identify the mechanical properties at the micro-scale, experiments were performed using a depth sensing micro-indentation apparatus, V-G 60 Micro Hardness Tester of CSM Instruments, available at the French *Commissariat à l'énergie*

atomique (CEA, France). Indentation tests were carried out under constant room temperature of 20 °C.

Quasi-static loadings comprised between 0.03 and 30 N can be applied by means of a Vickers diamond indenter/probe, with a load resolution of 0.3 mN and a resolution in displacement of 1 nm, and a microscope magnification of 5× or 50×. The load and depth (or relative displacement of the indenter) were continuously monitored during a programmed micro-indentation load cycling through differential capacitive sensors. The loading history, which may be monotonous, cyclic or variable, allows to perform creep, fatigue or fracture tests.

Under increasing loading, the impression produced consists of permanent or plastic deformations, and elastic deformations recoverable under unloading. Determination of the elastic recovery by analyzing the unloading data according to a model for the elastic contact problem leads to a solution for calculation of elastic or Young's modulus and also micro-hardness of the test area [18,19]. Details of the theoretical background and methodology for the elastic modulus determination can be found in [20] which presents the original Oliver and Pharr's method. The mechanical and geometrical characteristics of the indenter being perfectly known, the identification of the material properties is entirely based on an analysis of the unloading-depth curve, assuming that unloading proceeds from a purely Hertzian contact [20]. The most important part of the curve interpretation resides in the precise determination of the contact area between the indenter and the sample from the effective contact depth at the maximum load, and one of the main advantages of depth sensing is that it does not require the visual observation of the indent/impression.

To summarize, the specimen elastic modulus is determined using Eqs. (1), (2) and (4):

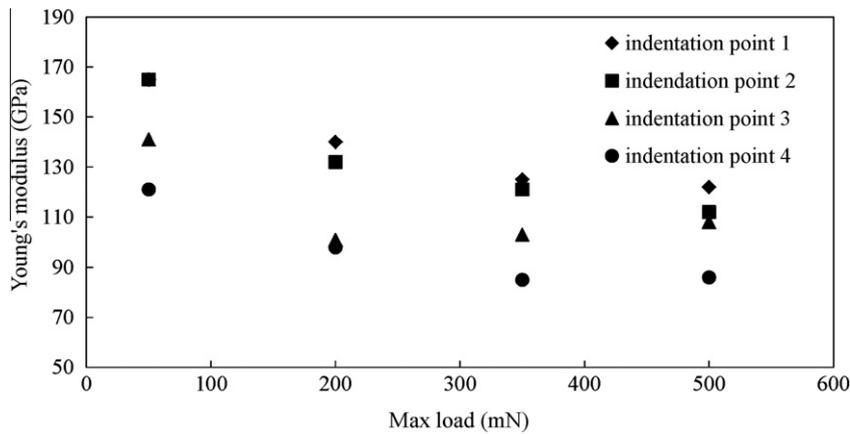


Fig. 8. The elastic modulus extracted from the analysis of the load–displacement curves as a function of the peak loads.

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (1)$$

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_p} \quad (2)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (3)$$

where S is the experimentally measured stiffness of the upper portion of the unloading data; E_r is a reduced elastic modulus defined in Eq. (2); A_p is the projected area of the elastic contact; E and ν are Young's modulus and Poisson's ratio for the specimen; and E_i and ν_i are the same parameters for the indenter. For the diamond indenter used in this study, $E_i = 1141$ GPa and $\nu_i = 0.07$. The relationship between the projected area A_p and the effective contact depth at the maximum load h_c , as shown in Fig. 1, has been determined by CSM Instruments using Atomic Force Microscopy techniques and calibration of an elastic modulus–plastic depth curve for an homogeneous material (copper):

$$A_p = C_0 h_c^2 + C_1 h_c \quad (4)$$

where the constants $C_0 = 24.5$ and $C_1 = 0.396 \mu\text{m}$.

3. Results

3.1. Characterization of the composition

As illustrated in Fig. 3, the microstructure displays a significant heterogeneity, we can clearly distinguish between light and dark areas, with intermediate shades of grey that indicate various degrees of mixing. Moreover, cracks of various sizes and aspect ratios are also present, they appear in black in the figure.

However, we notice that certain patterns seem to repeat themselves with a certain regularity, the structure of corrosion products appears to consist of a superposition of sheets of variable width, both under visual observation, Fig. 4, or using an optical microscope. This clearly shows that different scales of heterogeneities are present, and that the observed corrosion products really constitute a “multiscale” material.

3.2. Raman micro-spectrometry

Fig. 5 represents a typical map obtained by micro-Raman spectroscopy, which was treated with the CorATmos software to obtain semi-quantitative data. We obtain that the main phases composing our samples are goethite, magnetite and locally lepidocrocite. As illustrated in Fig. 6, we can distinguish between a dark matrix composed mainly of goethite with a little lepidocrocite, and

light-colored areas which include iron oxides (70–72 wt% of iron detected by EDS) as magnetite among other constituents like maghemite or ferrihydrite. Magnetite can sometimes be clearly identifiable, as we can see from the example spectrum in Fig. 6. In case of mix with the Raman micro-spectrometry technique, we can not distinguish it from iron oxides such as maghemite less crystallised or ferrihydrite, as shown in [12–14].

Areas of interest were detected with this preliminary study, which allows us to gather information on semi-quantitative analysis and the distribution of phases. This work is indispensable to correlate the micromechanical study with the localization of phases, and furthermore it will prove fundamental in a mechanical homogenization study in which the phases' distribution and the local properties are required as input data.

3.3. Characterization of the local mechanical properties

3.3.1. Vickers depth sensing micro-indentation

The micro-indentation tests reveal local elastic modulus values comprised between 50 and 200 GPa, the results are summarized in the histogram of Fig. 7.

It should be emphasized that these values are not influenced by any preferred orientation of crystallites. Indeed, a recent study [14] shows that typical grain sizes of goethite, of the type that may be encountered in archaeological corroded samples, have a diameter which is at most equal to 70 nm. This maximum diameter is nearly a hundred times smaller than the width of the impressions obtained by micro-indentation, which is about 8 μm . Consequently, we verify the separation of scales and micro-indentation tests are therefore performed at the micrometer scale of an assembly of several hundred grains. Moreover, indentation tests have been performed such as to be parallel to a layer, therefore limiting any possible influence of the other components. Finally, at the level of an indent, the material appears as nearly homogeneous.

First we compared the behaviour of pure steel and corrosion products. The steel considered here originates from steel–corrosion–concrete samples extracted from the Maison du Brésil in Paris. We realized indentation tests with progressive cycles, loading and unloading rates being taken equal to 1000 mN/min, while the maximum load is equal to 500 mN. From Fig. 2, we observe that the corrosion indentation curve exhibits large hysteresis loops and a softer behaviour as compared to the steel indentation curve. We also notice that under a given maximum applied load, plastic straining is more marked during steel indentation than for corrosion products.

In addition, creep tests and cyclic tests were carried out under varying loads. Cyclic testing on corrosion products, under increasing

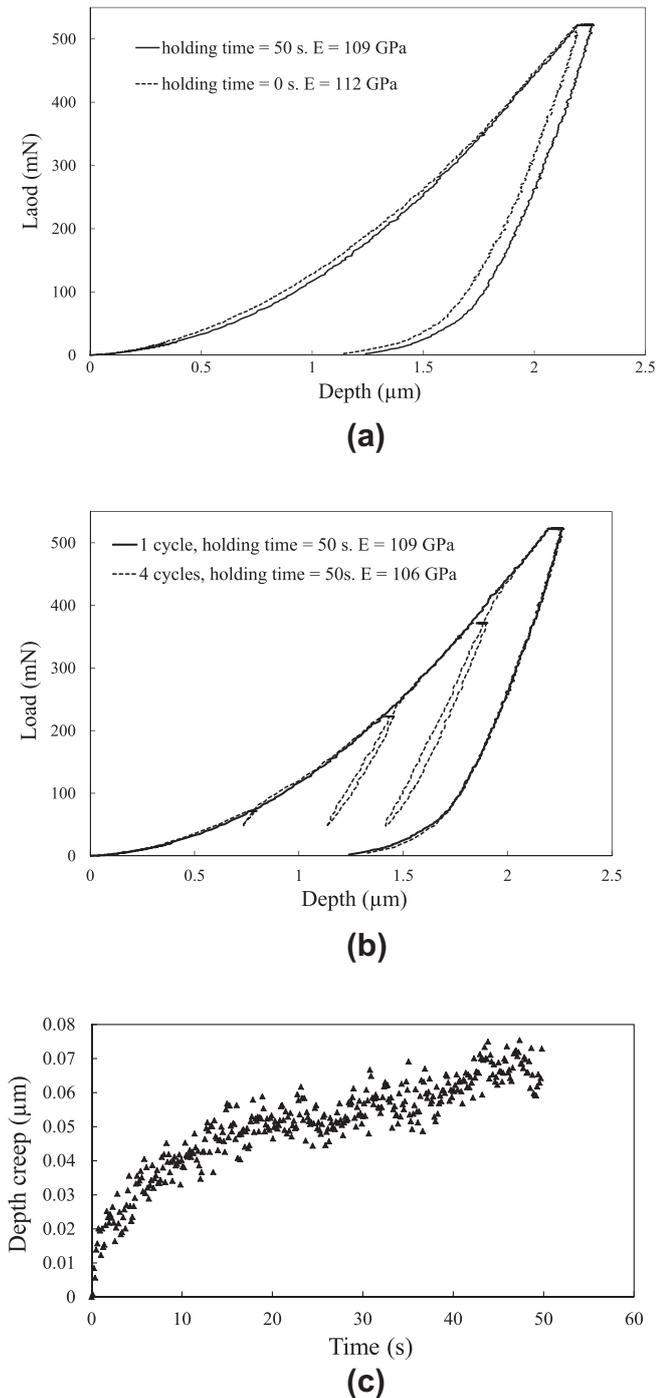


Fig. 9. Indentation creep tests on corrosion products. (a) Creep indentation tests with different holding time. $P_{\text{max}} = 500$ mN. (b) Creep indentation tests with and without cycles. $P_{\text{max}} = 500$ mN. (c) Incremental displacement Δh as a function of the duration of loading during a creep indentation test.

load, shows that the hardness and the elastic modulus depend on the applied load. This effect is not to be expected when indentation testing is performed on elastoplastic materials which are homogeneous at the indentation scale. The increase in hardness and Young's modulus with decreasing applied peak load originates from differences in indentation depth, therefore this effect is called indentation size effect (ISE) [21–23]. This could have several explanations, for example the heterogeneity of the microstructure or surface damage due to mechanical polishing. Fig. 8 illustrates this kind of behaviour, we clearly observe that the Young's modulus decreases with increasing

applied peak load. However, above 350 mN, we observe a load independent elastic modulus region. Hence, a load of 500 mN was used for most of our indentation tests, in order to ensure that the tests were conducted at loads greater than the transition load. Higher loading values were not employed because of the cracks that may appear on the sample surface.

The corrosion products behaviour may also be characterized by small creep effects. To investigate this aspect, we have represented in Fig. 9 indentation tests with a holding time taken to 0 s, 50 s and also cyclic tests with a holding time equal to 50 s. The depth is increasing when the load is kept constant but we clearly notice that there is no effect on the elastic response. The elastic modulus varies from 106 to 112 GPa, the difference is less than the error margin on the modulus during a typical indentation testing. Other authors [24] exhibit similar effects on dual-phase crystal of magnetite coexisting with hematite.

Fig. 10 illustrates typical load-depth indentation curves obtained in light-colored areas (points E2P4 and E2P8), as well as in the dark-colored matrix (points E2P3 and E2P2). These curves, which are qualitatively similar to the indentation curves on steel, are used to obtain the Young's modulus. We observe that the strain level corresponding to the peak load is lower in the light-colored areas, as compared to the dark-colored matrix, and this difference of behaviour is reflected on Young's modulus values. Indeed, we can notice on the optical microscope view (see Fig. 10) that there is a significant difference of elastic responses between dark and light areas highlighted by the Young's modulus value.

Finally, we correlate the semi-quantitative composition analysis with the mechanical behaviour obtained from depth-sensing indentation. Differences in the mechanical behaviour response are revealed when the phase percentage is higher than 85% (see Fig. 11). Otherwise the mixing between the various components is too important to conclude on the individual phase behaviour. We conclude that the dark-colored areas (mixture of goethite and lepidocrocite) present an elasticity modulus lower than 120 GPa, while the light-colored area systematically display an elasticity modulus higher 120 GPa.

4. Discussion

The determination of an elasticity modulus for each phase is a rather difficult task, because the phases are always present in various degrees of mixture, and furthermore their state of crystallization differs from one point to another. However, we can draw from our test campaign typical ranges of variation for the various components. The orders of magnitude of the elasticity moduli identified for lepidocrocite, goethite, magnetite, have been gathered in Table 1. To obtain the results given in Table 1, we have excluded the poorly crystallized areas, which present Young moduli around 50 GPa, as well as areas which contain steel (of Young's modulus ~ 200 GPa).

From the results given in Table 1, all of the available phases have an elastic modulus of the same order of magnitude. However, it may be noticed that lepidocrocite presents the lowest value of the elasticity modulus, while the highest values of the elasticity modulus are associated with magnetite. Among all the analyzed domains, we find a clear difference between the dark matrix' modulus and the Young's modulus of the light areas, which corroborates our previous observations on indentation curves (Fig. 10), and the results summarized in Fig. 7. The elastic modulus of the dark matrix, which rarely exceeds 110 GPa, is systematically lower than values identified in the light areas (120–160 GPa).

A study has been conducted by Chicot et al. [24] using micro-indentation testing on magnetite coexisting with hematite in a natural dual-phase crystal. Using Oliver and Pharr's technique and a

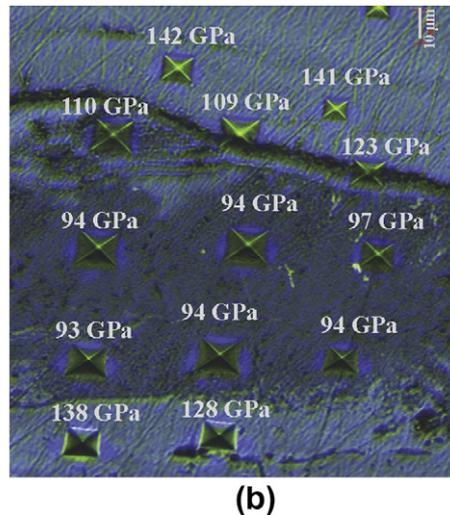
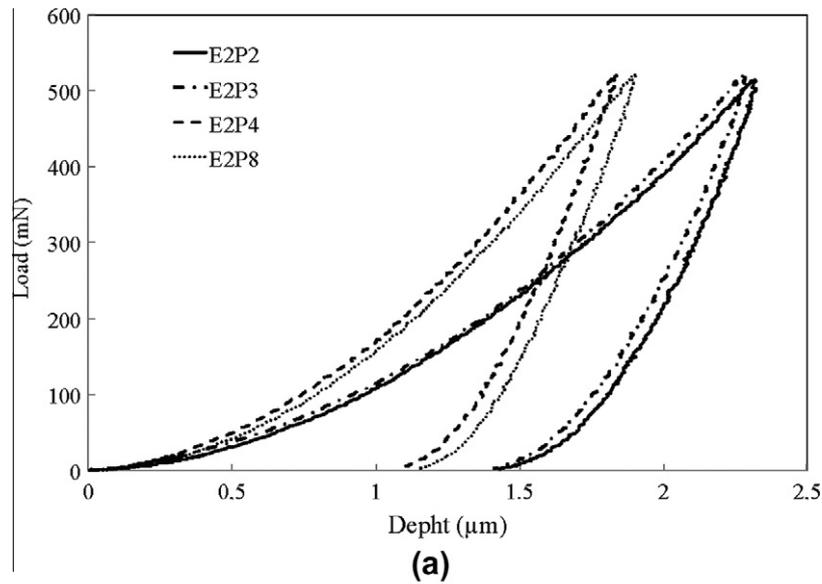


Fig. 10. Vickers indentation on corrosion samples of Palais des Papes. (a) Load–depth curve obtained by micro-indentation, light-colored areas (points E2P4, E2P8) and dark-colored areas (points E2P3, E2P2). (b) Optical microscope view of indents.

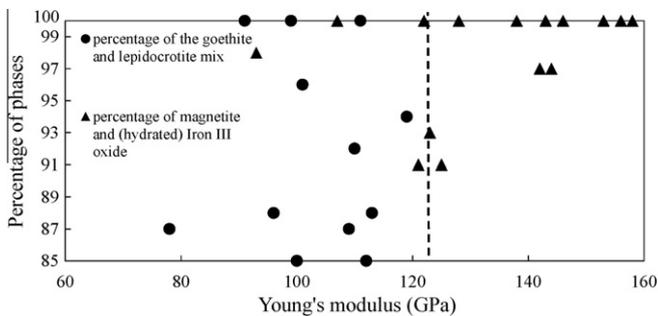


Fig. 11. Young's modulus as a function of components percentage when the percentage is higher than 85%.

Table 1
Elastic modulus of each phase.

Phases	Elastic modulus (GPa)
Lepidocrocite	78–99
Goethite	92–111
Magnetite among other constituents (maghemite/ferrihydrate)	107–158

in a significantly lower value of magnetite Young's modulus, the obtained value was 174.48 GPa. Other authors [25] have performed nano-indentation, with a maximum load taken to 0.5 mN on a bulk of magnetite crystal and using a Berkovich diamond indenter, that resulted in a Young's modulus equal to 174 GPa. The latter values are closer to the results obtained in the present study.

5. Conclusion

We conducted a micromechanical study on samples of corrosion products formed on ancient artefacts. From the literature review and the close observation of our samples, we have proposed

maximum load equal to 10,000 mN, [24] have found an elastic modulus for the magnetite between 223 and 348 GPa. The previous values compare well with elasticity moduli available in handbooks for magnetite [9,8]. Chicot et al. have also performed a molecular dynamics analysis of the elasticity of magnetite, which resulted

an extensive characterization of the structure of a typical layer of natural corrosion products.

The analysis of the tests results provided the following conclusions:

The main phases found are goethite, while magnetite is present in various states of mixing, including sometimes maghemite or ferrihydrite. Lepidocrocite inclusions may also be encountered punctually within the goethite matrix.

Regarding the relative phase proportions and arrangements, goethite seems to be predominant, with the following typical facies: a matrix of goethite with lepidocrocite inclusions, mottled with clear magnetite.

From the extensive indentation tests campaign conducted, we obtain that for samples corroded under natural conditions, the Young's moduli at the micrometric scale of the constitutive phases of the corrosion layers vary between 50 and 200 GPa.

In addition, creep tests and cyclic tests carried out under varying loads have shown that time dependent effects are negligible, and the unloading curve can be assumed to be elastic during the identification of the elastic modulus.

We have attempted to display representative features in the variations of the local elastic modulus, in relation with the local distribution of phases. The micromechanical properties depend on the local constituent. We showed that the dark-colored areas present an elasticity lower than 120 GPa while the lith-colored areas are characterized by an elastic stiffness modulus higher than 120 GPa.

This study is the first part of a more complete work which aims to characterize the mechanical properties at the scale of a sample. The characterization at the micro scale presented below is the basis of this work in which we used various homogenization techniques. The local values of the measured elastic moduli have been exploited in a homogenization study under linear elastic conditions [26], that requires the knowledge of the local distribution of phases together with their mechanical properties, in order to derive the mesoscopic mechanical behaviour at the level of several corrosion layers.

Acknowledgements

This study is part of a thesis funded by ANDRA, we thank in particular X. Bourbon. We also thank F. Datcharry (CEA-LECA) for his assistance during micro-indentation tests, E. Amblard (CEA-LECBA), A. Demoulin (CEA-LAPA) for their assistance regarding micro-spectrometry Raman test.

References

- [1] K. Tuutti, Corrosion of Steel in Concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982.
- [2] C.A. Apostolopoulos, D. Michalopoulos, P. Koutsoukos, The corrosion effects on the structural integrity of reinforcing steel, *Journal of Materials Engineering and Performance* 17 (2008) 506–516.
- [3] F.J. Molina, C. Alonso, C. Andrade, Cover cracking as a function of rebar corrosion: part 2 – numerical model, *Materials and Structures* 26 (1993) 532–548.
- [4] C. Andrade, C. Alonso, F.J. Molina, Cover cracking as a function of bar corrosion: part 1 - experimental test, *Materials and Structures* 26 (1993) 453–464.
- [5] Q.T. Nguyen, Études expérimentales et théoriques de l'effet de la corrosion sur la fissuration du béton et le comportement global des structures en béton armé, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2006 (in French).
- [6] S. Caré, Q.T. Nguyen, V. L'Hostis, Y. Berthaud, Mechanical properties of the rust layer induced by impressed current method in reinforced mortar, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 1079–1091.
- [7] A. Ouglova, Étude du comportement mécanique des structures en béton armé atteintes par la corrosion, Ph.D. thesis, École normale supérieure de Cachan, Paris, 2004 (in French).
- [8] B. Le Neindre, Coefficients d'élasticité, *Techniques de l'ingénieur*, 1991 (in French).
- [9] G.V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/PLENUM, 1973.
- [10] D. Neff, M. Saheb, J. Monnier, S. Perrin, M. Descostes, V. L'Hostis, D. Crusset, A. Millard, P. Dillmann, A review of the archaeological analogue approaches to predict the long-term corrosion behaviour of carbon steel overpack and reinforced concrete structures in the French disposal systems, *Journal of Nuclear Materials* 402 (2010) 196–205.
- [11] W. Miller, *Geological Disposal of Radioactive Wastes and Natural Analogues: Lessons from Nature and Archaeology*, Pergamon, 2000.
- [12] A. Demoulin, C. Trigance, D. Neff, E. Foy, P. Dillmann, V. L'Hostis, The evolution of the corrosion of iron in hydraulic binders analysed from 46-and 260-year-old buildings, *Corrosion Science* 52 (2010) 3168–3179.
- [13] W.J. Chitty, P. Dillmann, V. L'Hostis, C. Lombard, Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete – a study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts, *Corrosion Science* 47 (2005) 1555–1581.
- [14] J. Monnier, D. Neff, S. Reguer, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, E. Leroy, E. Foy, L. Legrand, I. Guillot, A corrosion study of the ferrous medieval reinforcement of the Amiens cathedral. Phase characterisation and localisation by various microprobes techniques, *Corrosion Science* 52 (2010) 695–710.
- [15] D. Feron, D. Crusset, J.M. Gras, D.D. Macdonald, Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems, *Science and Technology Series*, ANDRA, Chateaufort-Malabry, 2004.
- [16] H. Yoshikawa, E. Gunji, M. Tokuda, Long term stability of iron for more than 1500 years indicated by archaeological samples from the Yamato 6th tumulus, *Journal of Nuclear Materials* 379 (2008) 112–117.
- [17] D. Neff, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, S. Reguer, L. Legrand, Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study, *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (2006) 1228–1237.
- [18] *Handbook on Instrumented Indentation*, CSM Instruments SA, Switzerland, 2008.
- [19] A.R. Franco Jr., G. Pintaude, A. Sinatora, C.E. Pinedo, A.P. Tschiptschin, The use of a Vickers indenter in depth sensing indentation for measuring elastic modulus and Vickers hardness, *Materials Research* 7 (2004) 483–491.
- [20] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load displacement sensing indentation experiments, *Materials Research Society* 7 (1992) 1564–1583.
- [21] I. Manika, J. Maniks, Size effects in micro- and nanoscale indentation, *Acta Materialia* 54 (2006) 2049–2056.
- [22] Z.W. Wang, W.-Q. Jie, X.Q. Wang, Indentation size effect in microhardness measurements of $Hg_{1-x}Mn_xTe$, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) 762–766.
- [23] O. Uzun, U. Kölemen, S. Celebi, N. Güçlü, Modulus and hardness evaluation of polycrystalline superconductors by dynamic microindentation technique, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 969–977.
- [24] D. Chicot, F. Roudet, A. Zaoui, G. Louis, V. Lepage, Influence of visco-elasto-plastic properties of magnetite on the elastic modulus: multicyclic indentation and theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics* 119 (2010) 75–81.
- [25] M. Seo, M. Chiba, Nano-mechano-electrochemistry of passive metal surfaces, *Electrochemical Acta* 47 (2001) 319–325.
- [26] M. Bornert, T. Bretheau, P. Gilormini, *Homogénéisation en mécanique des matériaux*, Tome 1, Hermes Sciences Publication, Paris, 2001 (in French).

Bibliographie

- [Ahmad, 2003] AHMAD, S. (2003). Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - a review. *Cement and Concrete Composite*, 25:459–471.
- [Alonso *et al.*, 1998] ALONSO, C., ANDRADE, C., RODRIGUEZ, J. et DIEZ, J. (1998). Factors controlling cracking of concrete affected by reinforcement corrosion. *Materials and Structures*, 31:435–441.
- [ANDRA, 2005] ANDRA (2005). *Dossier 2005 HAVL Argile Synthèse - Évaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse*. Andra - Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs.
- [Andrade *et al.*, 1993] ANDRADE, C., ALONSO, C. et MOLINA, F. (1993). Cover cracking as a function of bar corrosion : part 1 - experimental test. *Materials and Structures*, 26:453–464.
- [Baroghel-Bouny *et al.*, 2008] BAROGHEL-BOUNY, V., CAPRA, B. et LAURENS, S. (2008). "La durabilité des armatures et du béton d'enrobage" dans *La durabilité des bétons*.
- [Benard, 1962] BENARD, J. (1962). *Oxydation des métaux*.
- [Besnard *et al.*, 2006] BESNARD, G., HILD, F. et ROUX, S. (2006). "Finite-element" displacement fields analysis from digital images : Application to portevin-le châtelier bands. *Experimental Mechanics*, 46:789–804.
- [Bhargava *et al.*, 2006] BHARGAVA, K., GHOSH, A., MORI, Y. et RAMANUJAM, S. (2006). Analytical model for time to cover cracking in rc structures due to rebar corrosion. *Nuclear Engineering and Design*, 236:1123–1139.

- [Bornert *et al.*, 2001] BORNERT, M., BRETHERAU, T. et GILORMINI, P. (2001). *Homogénéisation en mécanique des matériaux*, volume Tome 1. Hermès Sciences Publication, Paris.
- [Brabillat *et al.*, 1999] BRABILLAT, J., BOURGEARD, D., BUNTINX, G., DELHAYE, M. et DHAMELINCOURT, P. (1999). Spectrométrie raman. *Techniques de l'ingénieur*, P2865: 1–31.
- [Bulychev et Alekhin, 1987] BULYCHEV, S. et ALEKHIN, V. (1987). 53:76.
- [Caré *et al.*, 2008] CARÉ, S., NGUYEN, Q., L'HOSTIS, V. et BERTHAUD, Y. (2008). Mechanical properties of the rust layer induced by impressed current method in reinforced mortar. *Cement and Concrete Research*, 38:1079–1091.
- [Castel *et al.*, 2000] CASTEL, A., FRANÇOIS, R. et ARLIGUIE, G. (2000). Mechanical behaviour of corroded reinforced concrete beams - part 1 : Experimental study of corroded beams. *Materials and Structures*, 33:539–544.
- [Chaussadant, 1997] CHAUSSADANT, T. (1997). état des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé. Rapport technique, Rapport du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (Paris).
- [Chaussadent, 1994] CHAUSSADENT, T. (1994). Corrélation entre les produits de corrosion et les mécanismes initiateurs, aide au diagnostic. Rapport technique, Rapport LCPC.
- [Chicot *et al.*, 2011] CHICOT, D., MENDOZA, J., ZAOUI, A., LOUIS, G., LEPINGLE, V., ROUDET, F. et LESAGE, J. (2011). Mechanical properties of magnetite (Fe_3O_4), hematite (Fe_2O_3) and goethite (FeOOH) by instrumented indentation and molecular dynamics analysis. *Materials Chemistry and Physics*, 129:362–870.
- [Chicot *et al.*, 2010] CHICOT, D., ROUDET, F., ZAOUI, A., LOUIS, G. et LEPINGLE, V. (2010). Influence of visco-elasto-plastic properties of magnetite on the elastic modulus : Multicyclic indentation and theoretical studies. *Materials Chemistry and Physics*, 119: 75–81.
- [Chitty, 2006] CHITTY, W.-J. (2006). *Étude d'analogues archéologiques pour la prévision de la corrosion pluriséculaire des armatures du béton armé : caractérisation, mécanismes et modélisation*. Thèse de doctorat, université de Compiègne.
- [Chitty *et al.*, 2005] CHITTY, W.-J., DILLMANN, P., L'HOSTIS, V. et C. LOMBARD (2005). Long term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - a study

- of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts. *Corrosion Science*, 47:1555–1581.
- [Christensen et Lo, 1979] CHRISTENSEN, R. M. et LO, K. (1979). Solutions for effective shear properties in three sphere and cylinder models. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 27:315–330.
- [Christensen et Lo, 1986] CHRISTENSEN, R. M. et LO, K. (1986). Solutions for effective shear properties in three sphere and cylinder models (erratum). *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 34:639.
- [Cornell et Schwertmann, 2003] CORNELL, R. et SCHWERTMANN, U. (2003). *The iron oxides - Structure, Properties, Occurrences and Uses*. 2nd edition, Weinheim Wiley-VCH.
- [Dehoux, 2009] DEHOUX, A. (2009). Caractérisation de propriétés mécaniques des oxydes, et modélisation micromécanique. Mémoire de D.E.A., Rapport de stage M2 ENS Cachan-UPMC.
- [Dekoster et al., 2003] DEKOSTER, M., BUYLE-BODIN, F., MAUREL, O. et DELMAS, Y. (2003). Modelling of the flexural behaviour of RC beams subjected to localised and uniform corrosion. *Engineering Structures*, 25:1333–1341.
- [Demoulin et al., 2010] DEMOULIN, A., TRIGANCE, C., NEFF, D., FOY, E., DILLMANN, P. et L’HOSTIS, V. (2010). The evolution of the corrosion of iron in hydraulic binders analysed from 46 and 260-year-old buildings. *Corrosion Science*, 52:3168–3179.
- [Dillmann et al., 2004] DILLMANN, P., MAZAUDIER, F. et HOERLÉ, S. (2004). Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. i. rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion. *Corrosion Science*, 46:1401–1429.
- [Diop, 2008] DIOP, A. (2008). Caractérisation des propriétés mécaniques des oxydes de fer par des essais de micro-indentation. Mémoire de D.E.A., Rapport de stage M2 ENS Cachan-UPMC.
- [Duffo et al., 2004] DUFFO, G., MORRIS, W., RASPINI, I. et SARAGOVIC, C. (2004). A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years. *Corrosion Science*, 46:2143–2157.
- [Duyi, 2005] DUYI, Y. (2005). Investigation of cyclic deformation behavior in the surface layer of 18cr-8ni austenitic stainless steel based on vickers microhardness measurement. *Materials Chemistry and Physics*, 93:495–503.

- [Eberhart, 1989] EBERHART, J. P. (1989). *Analyse structurale et chimique des matériaux. Diffraction des rayons X, électrons et neutrons. Spectrométrie des rayons X, électrons et ions. Microscopie Electronique*. Science Sup. Dunod.
- [François, 2004] FRANÇOIS, M. (Avril 2004). Mesure des caractéristiques mécaniques de la rouille des fers du palais des papes. Rapport technique, Rapport LMT Cachan, Secteur Génie Civil et Environnement.
- [François, 1987] FRANÇOIS, R. (1987). *Béton armé : corrélation entre fissuration et corrosion*. Thèse de doctorat, université Paul Sabatier de Toulouse.
- [Gercek, 2007] GERCEK, H. (2007). Poisson's ratio values for rocks. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 44:1–13.
- [Gulikers, 2005] GULIKERS, J. (2005). Theoretical considerations on the supposed linear relationship between concrete resistivity and corrosion rate of steel reinforcement. *Materials and Corrosion*, 56:393–403.
- [Hill, 1965] HILL, R. (1965). A self-consistent mechanics of composite materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 30:213–222.
- [Houst, 1989] HOUST, F. (1989). Carbonatation du béton et corrosion des armatures. *Chantier/Suisse*, 15:569–574.
- [Houst et Wittmann, 2002] HOUST, F. et WITTMANN, F. (2002). Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation. *Cement and Concrete Research*, 32:1923–1930.
- [Howatson et al., 1991] HOWATSON, A., LUND, P. et TODD, J. (1991). *Engineering tables and data, 2nd ed.* London : Chapman and Hall.
- [Huet, 2005] HUET, B. (2005). *Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport*. Thèse de doctorat, université Lyon 1.
- [Isgor et Razaqpur, 2006] ISGOR, O. B. et RAZAQPUR, A. G. (2006). Modelling steel corrosion in concrete structures. *Materials and Structures*, 39:291–302.
- [Johnson, 1985] JOHNSON, K. (1985). *Contact mechanics*. Cambridge University Press.
- [Jung et al., 2003] JUNG, W., YOON, Y. et SOHN, Y. (2003). Predicting the remaining service life of land concrete by steel corrosion. *Cement and Concrete Research*, 33:663–677.

- [Kanit *et al.*, 2006] KANIT, T., N'GUYEN, F., FOREST, S., JEULIN, D., REED, M. et SINGLETON, S. (2006). Apparent and effective physical properties of heterogeneous materials : Representativity of samples of two materials from food industry. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 195:3960–3982.
- [Konin *et al.*, 1999] KONIN, A., FRANÇOIS, R. et ARLIGUIE, G. (1999). Durabilité des bhp armés soumis à l'action des chlorures, influence de la fissuration et de la microfissuration. *Annales du B.T.P.*, 3:17–29.
- [Kounde *et al.*, 1989] KOUNDE, B., RAHARINAIVO, A., OLOWE, A., REZEL, D., BAUER, P. et GENIN, J. (1989). Mossbauer characterization of the corrosion products of steels in civil works-suspension bridge and reinforced-concrete. *Hyperfine Interactions*, 46:421–428.
- [Krakowiak, 2011] KRAKOWIAK, K. (2011). *Assessment of the mechanical microstructure of masonry clay brick by nanoindentation*. Thèse de doctorat, universidade do Minho.
- [L'Hostis *et al.*, 2008a] L'HOSTIS, V., FOCT, F. et DILLMANN, P. (2008a). Corrosion behaviour of reinforced concrete : Laboratory experiments and archaeological analogues for long-term predictive modelling. *Journal of Nuclear Materials*, 379:124–132.
- [L'Hostis *et al.*, 2008b] L'HOSTIS, V., NEFF, D., BELLOT-GURLET, L. et DILLMANN, P. (2008b). Characterization of long-term corrosion of rebars embedded in concretes sampled on french historical buildings aged from 50 to 80 years. *Materials and Corrosion*, 59:1–6.
- [L'Hostis *et al.*, 2009] L'HOSTIS, V., RAHARINAIVO, A. et TACHÉ, G. (2009). Corrosion des armatures dans les bétons. *Techniques de l'ingénieur*, COR 407:1–17.
- [Liang *et al.*, 2005] LIANG, M., JIN, W., YANG, R. et HUANG, N. (2005). Predeterminate model of corrosion rate of steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, 35:1827–1833.
- [Liu et Weyers, 1998] LIU, T. et WEYERS, R. (1998). Modeling the dynamic corrosion process in chloride contaminated concrete structures. *Cement and Concrete Research*, 28:365–379.
- [Longuet *et al.*, 1973] LONGUET, P., BURGLEN, L. et ZELWER, A. (1973). La phase liquide du ciment hydraté. *Revue des Matériaux de Construction*, 676:35–41.
- [Manika et Maniks, 2006] MANIKA, I. et MANIKS, J. (2006). Size effects in micro- and nanoscale indentation. *Acta Materialia*, 54:2049–2056.

- [Mazaudier *et al.*, 2002] MAZAUDIER, F., SPALLA, O., GALLÉ, C., PIN, M., DILLMANN, P. et HOERLÉ, S. (2002). Etude de la porosité de différentes rouilles bibliographie et essais exploratoires de caractérisation. Rapport technique 6951, CEA/Saclay.
- [McLachlan et Pell, 2000] MCLACHLAN, G. et PELL, D. (2000). *Finite Mixture Models*. Wiley Series in Probability and Statistics, Wiley-Interscience Publication.
- [Millard *et al.*, 2004] MILLARD, A., LANCEL, M., BEDDIAR, K., BERTHAUD, Y., CARÉ, S. et L'HOSTIS, V. (2004). Modélisation de la fissuration du béton armé due à la corrosion des aciers, validation du modèle d'endommagement à partir de tests expérimentaux de corrosion/fissuration accélérés sur poutrelles métriques en béton armé. Rapport technique, CEA/DM2S.
- [Molina *et al.*, 1993] MOLINA, F., ALONSO, C. et ANDRADE, C. (1993). Cover cracking as a function of rebar corrosion : part 2 -numerical model. *Materials and Structures*, 26:532–548.
- [Monnier, 2008] MONNIER, J. (2008). *Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historique-caractérisation du système, mécanisme et apport à la modélisation*. Thèse de doctorat, Université Paris-Est.
- [Monnier *et al.*, 2010] MONNIER, J., NEFF, D., REGUER, S., DILLMANN, P., BELLOT-GURLET, L., LEROY, E., FOY, E., LEGRAND, L. et GUILLOT, I. (2010). A corrosion study of ferrous medieval reinforcement of the amiens cathedral. phase characterisation and localisation by various microprobes techniques. *Corrosion Science*, 52:695–710.
- [Neff *et al.*, 2006] NEFF, D., BELLOT-GURLET, L., DILLMANN, P., REGUER, S. et LEGRAND, L. (2006). Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37:1228–1237.
- [Neff *et al.*, 2005] NEFF, D., DILLMANN, P., BELLOT-GURLET, L. et BÉRANGER, G. (2005). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil : characterisation of the corrosion system. *Corrosion Science*, 47:515–535.
- [Neindre, 1991] NEINDRE, B. L. (1991). Coefficients d'élasticité. *Techniques de l'ingénieur*.
- [Nguyen, 2006] NGUYEN, Q. (2006). *Études expérimentales et théoriques de l'effet de la corrosion sur la fissuration du béton et le comportement global des structures en béton armé*. Thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie.

- [Nguyen *et al.*, 2007] NGUYEN, Q., CARÉ, S., MILLARD, A. et BERTHAUD, Y. (2007). Analyse de la fissuration du béton armé en corrosion accélérée. *Comptes Rendus Mécanique*, 335:99–104.
- [Oliver et Pharr, 1992] OLIVER, W. et PHARR, G. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load displacement sensing indentation experiments. *Materials Research Society*, 7:1564–1583.
- [Ouglova, 2004] OUGLOVA, A. (2004). *Étude du comportement mécanique des structures en béton armé atteintes par ma corrosion*. Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan.
- [Ouglova *et al.*, 2006] OUGLOVA, A., BERTHAUD, Y., FRANÇOIS, M. et FOCT, F. (2006). Mechanical properties of an iron oxide formed by corrosion in reinforced concrete structures. *Corrosion Science*, 48:3988–4000.
- [Page et Treadaway, 1982] PAGE, C. et TREADAWAY, K. (1982). Aspec of the electrochemistry of steel in concrete. *Nature*, 297:109–297.
- [Pantazopoulou et Papoulia, 2001] PANTAZOPOULOU, S. et PAPOULIA, K. (2001). Modeling cover-cracking due to reinforcement corrosion in rc structures. *Engineering Mechanics*, 127:342–351.
- [Papadaskis *et al.*, 1991] PAPADASKIS, V., VAYENAS, C. et FARDIS, M. (1991). Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *ACI materials journal*, 88:363–373.
- [Petre-Lazar, 2001] PETRE-LAZAR, I. (2001). *Évaluation du comportement en service des ouvrages en béton armé soumis à la corrosion des aciers*. Thèse de doctorat, université Laval.
- [Poupard *et al.*, 2006] POUPARD, O., L’HOSTIS, V., CATINAUD, S. et PETRE-LAZAR, I. (2006). Corrosion damage diagnosis of a reinforced concrete beam after 40 years natural exposure in marine environment. *Cement and concrete research*, 36:504–520.
- [Samsonov, 1973] SAMSONOV, G. (1973). *The oxydes handbook*.
- [Schmitt *et al.*, 2002] SCHMITT, N., BURR, A., BERTHAUD, Y. et POIRIER, J. (2002). Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics. *Mechanics of Materials*, 34:725–747.
- [Schwarz, 1978] SCHWARZ, G. (1978). Estimating the dimension of a model. *The Annals of Statistics*, 6:461–464.

- [Singh et Singh, 2012] SINGH, J. et SINGH, D. (2012). The nature of rusts and corrosion characteristics of low alloy and plain carbon steels in three kinds of concrete pore solution with salinity and different pH. *Corrosion Science*, 56:129–142.
- [Suda et al., 1993] SUDA, K., MISRA, S. et MOTOHASHI, K. (1993). Corrosion products of reinforcing bars embedded in concrete. *Corrosion Science*, 35:1543–1549.
- [Tabor, 1948] TABOR, D. (1948). A simple theory of static and dynamic hardness. *Proc. R. Soc. London*, 192:247–274.
- [Tamer et Soudki, 2003] TAMER, A. et SOUDKI, A. (2003). Effectiveness of impressed current technique to simulate corrosion of steel reinforced in concrete. *Journal of Material in Civil Engineering*, 15:41–47.
- [Trejo et Monteiro, 2005] TREJO, D. et MONTEIRO, P. (2005). Corrosion performance of conventional (ASTM A615) and low alloy (ASTM A706) reinforcing bars embedded in concrete and exposed to chloride environments. *Cement and Concrete Research*, 35:562–571.
- [Tuutti, 1982] TUUTTI, K. (1982). Corrosion of steel in concrete. *Swedish Cement and Concrete Research Institute*.
- [Ulm, 2011] ULM, F.-J. (Juillet 2011). Experimental and theoretical multiscale analysis of materials and structures. Rapport technique, Cours CISM, International Centre for Mechanical Sciences.
- [Uzun et al., 2005] UZUN, O., KÖLEMEN, U., CELEBI, S. et GÜÇLÜ, N. (2005). Modulus and hardness evaluation of polycrystalline superconductors by dynamic microindentation technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 25:969–977.
- [Verbeck, 1958] VERBECK, G. (1958). Carbonation of hydrated portland cement. *ASTM Special Publication*, 205:17–36.
- [Vidal et al., 2004] VIDAL, T., CASTEL, A. et FRANÇOIS, R. (2004). Analyzing crack width to predict corrosion in reinforced concrete. *Cement and Concrete Research*, 34:165–174.
- [Vidal et al., 2007] VIDAL, T., CASTEL, A. et FRANÇOIS, R. (2007). Corrosion process and structural performance of a 17 year old reinforced concrete beam stored in chloride environment. *Cement and Concrete Research*, 37:1551–1561.

- [Vu et Stewart, 2000] VU, K. et STEWART, M. (2000). Structural reliability of concrete bridges including improved chloride-induced corrosion models. *Structural Safety*, 22: 313–333.
- [Vu *et al.*, 2007] VU, N., CASTEL, A. et FRANÇOIS, R. (2007). Modélisation par macro-éléments. *Benchmark des poutres de la Rance*, pages 141–161.
- [Wang *et al.*, 2009] WANG, Z.-W., JIE, W.-Q. et WANG, X.-Q. (2009). Indentation size effect in microhardness measurements of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19:762–766.
- [Yoon *et al.*, 2007] YOON, I., LU, O. et PARK, K. (2007). Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete. *Atmospheric Environment Journal*, 41:7274–7285.
- [Zaoui, 2000] ZAOUI, A. (2000). *Matériaux hétérogènes et composites*. École polytechnique.
- [Zaoui, 2002] ZAOUI, A. (2002). Continuum micromechanics : Survey. *Journal of Engineering Mechanics*, 128:808–816.
- [Zhang, 2008] ZHANG, R. (2008). *Phase d'initiation et propagation de la corrosion dans les structures en béton armé et leurs conséquences sur la durée de vie*. Thèse de doctorat, INSA Toulouse.
- [Zhao *et al.*, 2012] ZHAO, Y., DAI, H., REN, H. et JIN, W. (2012). Experimental study of the modulus of steel corrosion in concrete port. *Corrosion Science*, 56:17–25.