HAL
open science

Évaluation de l'efficacité inhibitrice de Na3PO4 contre la corrosion des armatures du béton : Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion

Haifa Nahali

To cite this version:

Haifa Nahali. Évaluation de l'efficacité inhibitrice de Na3PO4 contre la corrosion des armatures du béton : Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion. Matériaux. INSA de Lyon; Université de Tunis El Manar, 2015. Français. NNT : 2015ISAL0025 . tel-01221822

HAL Id: tel-01221822

https://theses.hal.science/tel-01221822v1

Submitted on 28 Oct 2015

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.

N° d'ordre 2015-ISAL-0025
Année 2015

Thèse

Evaluation de l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 contre la corrosion des armatures du béton. Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon
Pour obtenir
Le grade de docteur
École doctorale materiaux de Lyon

Par
Haifa NAHALI

Soutenue le 25 Mars 2015 devant la Commission d'examen

Jury MM.

Président	Mohamed Kadri YOUNES Professeur FST-Tunisie
Rapporteur	Ismail KHATTECH Professeur FST-Tunisie
Rapporteur	Juan CREUS Professeur Université de la Rochelle-France
Examinateur	Patrice BERÇOT Maître de Conférences-HDR ENSMM-France
Directeur de thèse	Leila DHOUIBI Professeur IPEIT-Tunisie
Directeur de thèse	Hassane IDRISSI Maître de Conférences-HDR INSA Lyon-France
Invité	EL-Mustafa REZRAZI Maître de Conférences IUT-France

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** **http://www.edchimie-lyon.fr** Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage 04 72 43 80 46 Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	**ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **http://edeea.ec-lyon.fr** Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	**EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION** **http://e2m2.universite-lyon.fr** Sec : Safia AIT CHALAL Bat Darwin - UCB Lyon 1 04.72.43.28.91 Insa : H. CHARLES Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@ univ-lyon1.fr
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE** **http://www.ediss-lyon.fr** Sec : Safia AIT CHALAL Hôpital Louis Pradel - Bron 04 72 68 49 09 Insa : M. LAGARDE Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES** **http://infomaths.univ-lyon1.fr** Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	**MATERIAUX DE LYON** **http://ed34.universite-lyon.fr** Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 Ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	**MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE** **http://mega.universite-lyon.fr** Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	**ScSo*** **http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/** Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dédicace

A mes chers parents

A mes deux chères sœurs

A mon cher frère

A tous mes cher(e)s ami(e)s

A tous ceux que j'aime

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'Unité de Recherche Mécanique-Energétique (Equipe COPROMET) de l'ENIT et le laboratoire MATEIS (Matériaux, Science et Ingénierie), équipe CorrIS à INSA de Lyon.

*Je tiens tout d'abord à remercier les professeurs **Bernard Normand** et **Ezzeddine Triki**, responsables des deux équipes de recherche, qui m'ont permis de réaliser mon travail dans les meilleures conditions.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Hassane Idrissi** (MCF-HDR), mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée depuis ma première année de thèse. Je le remercie pour son soutien et son encadrement scientifique nécessaire à l'accomplissement de ce travail, pour sa disponibilité ainsi que pour son enthousiasme.*

*Je suis particulièrement reconnaissante à Madame **Leila Dhouibi** (Professeur à l'IPEIT), ma directrice de thèse, pour sa compétence scientifique, son aide continue, ces précieux conseils et sa gentillesse. Je tiens à lui exprimer mon respect et mes vifs remerciements.*

*Que Monsieur **Mohamed kadri Younes**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, qui m'a fait le grand honneur d'accepter la présidence de Jury, trouve ici l'expression de mes remerciements distingués.*

*Je tiens à remercier cordialement Messieurs **Juan Creus**, Professeur à l'université de la Rochelle, et **Ismail Khattech**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, qui m'ont fait l'honneur d'analyser ce travail et d'en être les rapporteurs.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

*Ma sincère gratitude va à Monsieur **Patrice Bercot**, Maître de Conférences Habilité à Diriger des Recherches, à l'université de Besançon, pour avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à Monsieur **EL-Mustafa Rezrazi**, Maître de Conférences, à l'université de Besançon, pour avoir accepté d'examiner ce travail avec diligence et d'être membre de Jury.*

*Je tiens à remercier sincèrement **Robert di Folco** et **Robert Diemiaszonek** pour leur aide technique durant la réalisation de ce travail.*

*Je suis reconnaissante à Madame **Jalila Second** qui, par son dynamisme, sa gentillesse et son aide a permis de débloquer tous les verrous du système administratif.*

*Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude aux personnels permanents de l'équipe CorrIS : **Jean-Pierre Millet, Philippe Steyer, Nicolas Mary, Benoit Ter-Ovanessian et Marion Frégonèse** pour leur sympathie et leur soutien tout au long de mes années de thèse.*

*J'aimerai également adresser un grand merci à deux personnes qui ont toujours été à mes côtés, **Aurelien Etiemble** et **Mihai Apreutesei**. Merci à eux pour leurs soutiens, qu'il soit scientifique, technique, informatique ou moral, pour leurs encouragements, pour leurs conseils qu'ils n'ont cessé de me prodiguer et pour leur bonne humeur permanente très appréciable lors du marathon final. Merci à vous.*

*Je n'oublie pas non plus tous mes autres collègues de l'équipe CorrIS, doctorants et post doctorants : **Yingying, Clément, Vincent, Alix, Fethi, José, Malo et Junlei**, avec qui j'ai passé des moments agréables, soit dans les salles de manip soit dans la ville. Merci à eux pour l'ambiance amicale et pour l'aide qu'ils m'ont apportée à tout moment.*

*Que les membres de mon laboratoire de Tunis, **Olfa, Ilhem, Wafa, Manel, Rania, Hela, Imen et Rabia** reçoivent l'expression de ma*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

sympathie pour l'ambiance agréable qu'elles ont créée au sein de notre unité.

Merci à mes parents, mes deux sœurs et mon frère pour leur encouragement. Merci maman, merci papa pour ces années passées à m'élever, m'éduquer et m'aimer. Merci à mes amis que ce soit en Tunisie ou en France.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

SOMMAIRE

Introduction générale……...1

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

I. Introduction 6
II. Les mécanismes de corrosion des armatures dans le béton 6
II. 1. Nature électrochimique de la corrosion 6
II. 2. Les constituants du béton armé et processus d'hydratation 8
II. 2. 1. Les constituants du béton 8
II. 2. 2. Produits d'hydratation du ciment 9
II. 2. 3. Armature du béton 10
II. 3. Composition du béton 11
II. 4. Propriétés physiques du béton 12
II. 4. 1. Résistivité 12
II. 4. 2. Perméabilité 13
II. 4. 3. Porosité 13
II. 5. Milieux simulant le béton 14
II. 6. Processus et mode de corrosion du béton armé 16
II. 7. Passivation de l'armature 18
II. 7. 1. Introduction 18
II. 7. 2. Domaine de stabilité du film passif 18
II. 7. 3. Structure du film passif 19
II. 7. 4. Interface acier-béton 20
II. 8. Les facteurs de la corrosion du béton armé 20
II. 8. 1. La composition du béton 21
II. 8. 2. Humidité du béton 21
II. 8. 3. Effet de la température 22
II. 8. 4. Les additions et les adjuvants 23
II. 8. 5. Le rapport E/C 24
II. 8. 6. La carbonatation du béton : Mécanisme, profondeur de carbonatation 24
II. 8. 7. Les ions chlorure dans le béton 26
II. 8. 7. 1. Chlorure libres et chlorure liés 27
II. 8. 7. 2. Mécanisme de corrosion de l'acier par les chlorures. 28
III. Diffusion des chlorures dans le béton 30
III. 1. Introduction 30
III. 2. Modèle de diffusion des chlorure 30
III. 3. Rapport critique de l'amorçage de la corrosion des aciers en milieu simulant le béton 32
III. 4. Rapport critique d'amorçage de la corrosion dans le béton durci 33
III. 5. Nature des produits de corrosion 35

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. Inhibition de la corrosion des armatures du béton 37
IV. 1. Les inhibiteurs de corrosion....37
IV. 2. Les inhibiteurs minéraux 37
IV. 3. Les inhibiteurs organiques....37
IV. 4. Critère d'efficacité 38
IV. 5. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton : Synthèse bibliographique....39
IV. 6. Les inhibiteurs modifiant le rapport critique [Cl^-]/[OH^-] d'initiation de la corrosion 41
IV. 7. Inhibition de la corrosion par les phosphates....43
IV. 7. 1. Nature du film passivant en présence des Phosphates 43
IV. 7. 2. Action préventive 44
IV. 7. 3. Action curative 45
IV. 7. 4. Prétraitement des armatures 46
V. Principaux objectifs de la thèse....47
VI. Références bibliographiques 48

CHAPITRE II

Conditions expérimentales mises en œuvre et techniques d'étude

I. Introduction....63
II. Description des matériaux et des milieux d'étude....63
II. 1. Milieu simulant le béton 63
II. 1. 1. Acier, électrode de travail....63
II. 1. 2. Cellule électrochimique, solution aqueuse de synthèse 64
II. 1. 3. Technique d'inhibition par le phosphate de sodium 64
II. 1. 4. Procédé d'étude de la corrosion....65
II. 2. Matrice cimentaire : Mortier 65
II. 2. 1. Caractérisation des éprouvettes en mortier....65
II. 2. 1. 1. Electrode de travail : armature 65
II. 2. 1. 2. Matériaux....66
II. 2. 1. 3. Confection des éprouvettes 66
II. 2. 1. 4. Cellule électrochimique 67
III. Les méthodes de suivi de la corrosion et d'évaluation de l'efficacité de l'inhibition 68
III .1. Méthodes électrochimiques 69
III. 1. 1. Mesure du potentiel d'abandon au cours du temps : E_{OCP} = f(t)....69
III. 1. 1. 1. Définition....69
III. 1. 1. 2. Principe....69
III. 1. 1. 3. Courbes types E_{OCP} = f(t)....69
III .1. 1. 4. Potentiel de corrosion des éprouvettes en mortier 70
III. 1. 2. Courbes de polarisation aller-retour....71
III. 1. 2. 1. But....71
III. 1. 2. 2. Principe théorique 71
III. 1. 3. Résistance de polarisation 75
III. 1. 4. Courbes chronoampérométrique i = f(t)....75
III. 1. 5. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. 75
III. 1. 5. 1. Généralité 75

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. 1. 5. 2. Circuit électrique équivalent 77
III. 1. 5. 3. Description des spectres d'impédance du système Métal-Film-Electrolyte 80
III. 1. 5. 4. Description des spectres d'impédance du système acier-mortier 82
III. 2. Emission acoustique 84
III. 2. 1. Introduction 84
III. 2. 2. Historique 85
III. 2. 3. Domaines d'application 85
III. 2. 4. Sources d'émission acoustique associées à l'endommagement des métaux 86
III. 2. 5. Relation entre une source d'EA et un signal 86
III. 2. 6. Chaîne d'acquisition acoustique 87
III. 2. 7. Paramètres d'acquisition 88
III. 3. Autres méthodes 90
III. 3. 1. Cellule de diffusion 90
III. 3. 2. Dosages des chlorures dans le compartiment test 91
III. 3. 2. 1. Principe de la technique 92
III. 3. 2. 2. Procédure expérimentale 92
III. 3. 2. 3. Détermination de la teneur en Cl^- dans le mortier 92
III. 3. 2. 3. 1. Démarche expérimentale d'extraction des chlorures libres 92
III. 3. 2. 3. 2. Dosage des chlorures libre par précipitation : méthode de Mohr 93
III. 3. 2. 3. 3. Dispositif expérimental 94
III. 3. 2. 3. 4. Partie calcul 94
III. 3. 4. Mesure des caractéristiques mécanique du béton: module d'élasticité, résistance à la compression, résistance à la traction. 94
III. 3. 4. 1. Module d'élasticité 95
III. 3. 4. 1. 1. Principe 95
III. 3. 4. 1. 2. Méthode 96
III. 3. 4. 1. 3. Instrumentation 97
III. 3. 4. 2. Résistance à la traction 98
III. 3. 4. 3. Résistance à la compression 98
III. 3. 5. Techniques d'analyses 100
III. 3. 5. 1. Microscope Electronique à balayage (MEB) 100
III. 3. 5. 2. Diffraction des Rayon X (DRX) 101
IV. Références biobibliographiques : 104

CHAPITRE III

Etude et caractérisation de l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 en milieu simulant le béton

I. Introduction 109
II. Etude et caractérisation de la couche de phosphate formée en milieu alcalin 109
II. 1. Comportement électrochimique 109
II. 2. Caractérisation analytique 113
II. 3. Activité acoustique 115
II. 3. 1. Effet de la teneur de Na_3PO_4 sur l'évolution de l'émission acoustique 115
III. Comportement électrochimique de l'acier prétraité en milieu simulant le béton chloruré 117
IV. Evaluation du seuil critique d'amorçage de la corrosion de l'acier prétraité 121

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. 1. Evolution de la résistance de polarisation et du potentiel de corrosion 121
IV. 2. Diagrammes d'impédance électrochimique 122
IV. 3. Analyse de la surface par MEB 124
IV. 4. Courbes de polarisation cyclique 126
V. Corrélation de l'émission acoustique avec les courbes de polarisation 130
VI. Conclusion 136
VII. Référence bibliographiques: 138

CHAPITRE IV

Etude de la diffusion des chlorures dans le mortier : Evaluation de la période critique d'initiation à la corrosion et de la vitesse de diffusion

I. Introduction 140
II. Détermination de la période critique à partir des courbes $E_{ocp} = f(t)$ 140
III. Comportement électrochimique de l'acier à différents stades de corrosion 142
IV. Calcul du coefficient de diffusion des chlorure à différents stade de corrosion de l'acier 150
IV. 1. Mesure des profils de concentration 150
IV. 2. Calcul du coefficient de diffusion apparent des chlorure : $D_{app.mortier}$ 151
V. Conclusion 153
VI. Références bibliographiques: 155

CHAPITRE V

Effet de Na_3PO_4 sur les propriétés mécaniques du béton et sur le comportement à la corrosion des armatures

I. Introduction 158
II. Effet de Na_3PO_4 sur la morphologie et sur les propriétés mécaniques du mortier 158
II. 1. Caractérisation morphologique et structurale du mortier 158
II. 2. Propriétés mécaniques 164
II. 2. 1. Mesure du module d'élasticité 164
II. 2. 2. Essai de résistances à la flexion et à la compression 165
III. Influence de Na_3PO_4 sur le comportement à la corrosion des armatures enrobées de mortier 166
III. 1. Etude en polarisation anodique de l'armature 166
III. 1. 1. Mesure du potentiel de corrosion (E_{corr}) 166
III. 1. 2. Enregistrement des voltamogrammes I = f(E) 167

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. 1. 3. Courbes chronoampérométriques I = f(t) 170
III. 1. 4. Diagrammes d'impédance électrochimique 172
III. 1. 5. Détection de la corrosion par émission acoustique 177
III. 1. 6. Inspection visuelle 186
III. 1. 7. Mesure de la teneur des chlorure libres 187
III. 2. Etude sans polarisation anodique 188
III. 2. 1. Suivi du potentiel de corrosion (E_{corr}) au cours du temps 188
III. 2. 2. Suivi de l'impédance électrochimique au cours du temps 189
IV. Conclusion 191
V. Références bibliographiques : 192

Conclusion générale 196

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1 : Procédé de fabrication du ciment et du béton……..... **8**

Figure I. 2 : Interaction entre la composition de béton, la structure des pores de béton, les conditions environnementales, les propriétés de béton et le modèle de paramètres résultant…… **12**

Figure I. 3 : Diagramme de TUUTTI présentant les étapes de dégradation d'une armature du béton armé en milieu atmosphérique (t_d date de dépassivation, t_f date d'apparition de la première fissure)…… **17**

Figure I. 4 : Aspect des piqûres de corrosion induite par l'attaque de l'acier immergé dans la solution 510^{-3}M $Ca(OH)_2$ + 510^{-2}M NaCl……..... **17**

Figure I. 5 : Diagramme potentiel – pH théorique du système Fe – H_2O à 25°C , Droite (a): réduction de l'oxygène : $O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- = 4\ OH^-$, Droite (b): réduction de H^+ :$2H^+ + 2e^- = H_2$……..... **18**

Figure I. 6 : Vitesse de corrosion de l'acier en fonction de pH de la solution interstitielle du béton…..... **25**

Figure I. 7 : Observation au MEB de chloro aluminate de calcium hydraté à 1300°C…… **28**

Figure I. 8 : Mécanisme de dégradation des armatures dans le béton en présence des ions Cl^- …… **30**

Figure I. 9 : Courbe de polarisation d'un acier au carbone à pH 12.7 dans des solutions saturées en $Ca(OH)_2$ contaminées par plusieurs concentrations en Cl^-……..... **32**

Figure I. 10 : Influence du pourcentage de chlorures introduits dans le béton [E/C = 0, 60] sur le courant de corrosion - après 100 jours (courbe 1) - après 1 an (courbe 2)…… **33**

Figure I. 11 : Produits de corrosion du fer dans un milieu selon le rapport $[Cl^-]$ / $[OH^-]$. (G : goetite (α-FeOOH) ; L : lépidocrocite (γ-FeOOH) ; A : akaganéite (β-FeOOH) ; M : magnétite(Fe_3O_4))……..... **36**

Figure I. 12 : Diagrammes d'impédance obtenus pour les échantillons immergés dans la solution contenant 2 g / l de NaCl avec 1% d'inhibiteur (a), et les spectres XPS de l'ionisation N 1s. (b)…… **42**

Figure I. 13 : (a) Milieu simulant le béton+ Cl^- + PO_4^{3-} telle que $[PO_4^{3-}]$ / $[Cl^-]$ = 1, (b) Milieu simulant le béton+ Cl^- telle que $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ = 3…… **43**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre II

Figure II. 1 : Schéma de l'électrode de travail…… **63**

Figure II. 2 : Cellule de travail utilisée pour l'étude en milieu simulant le béton…… **64**

Figure II. 3 : Schéma de l'éprouvette en mortier armé……. **66**

Figure II. 4 : Cellule de travail utilisée pour l'étude en mortier…… **68**

Figure II. 5 : Courbes théoriques $E_{OCP} = f(t)$…… **70**

Figure II. 6 : Représentation schématique d'une courbe de la corrosion par piqûre…… **72**

Figure II. 7 : Représentation schématique d'une courbe courant - potentiel caractéristique d'une cinétique d'activation pure (cordonnées semi-logarithmique)…… **73**

Figure II. 8 : Courbe de polarisation anodique (A) et cathodique (B) : (a): sans inhibiteur, (b): avec un inhibiteur de corrosion anodique qui inhibe la réaction anodique, (b'): avec un inhibiteur de corrosion cathodique qui inhibe la réaction cathodique…….... **74**

Figure II. 9 : Schéma de principe de l'impédance électrochimique…… **76**

Figure II. 10 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist d'un système contrôlé par une cinétique d'activation……... **77**

Figure II. 11 : Circuit électrique équivalent (CEE) de RANDLES…… **78**

Figure II. 12 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'un processus de transfert de charge couplé au phénomène de diffusion……. **79**

Figure II. 13: Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser le diagramme d'impédance de la figure II. 6. Z_D : Impédance de diffusion caractérisée par la constante de temps de diffusion (τ_d) et par la résistance de diffusion (R_d)…… **79**

Figure II. 14 : Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser pour un film protecteur idéal…….... **80**

Figure II. 15 : Circuit électrique équivalent décrivant une interface métal-revêtement- électrolyte……. **80**

Figure II. 16 : Diagramme d'impédance électrochimique décrivant une interface métal-revêtement-électrolyte……... **81**

Figure II. 17 : Circuit considéré par Dawson et al…… **82**

Figure II. 18 : Circuit électrique équivalent proposé par Wenger et al……. **83**

Figure II. 19 : Circuit électrique équivalent proposé par Andrade et al. afin de modéliser l'interface acier-béton. CPE est l'élément de constante de phase……... **83**

Figure II. 20 : Circuit électrique équivalent proposé par Vedalakshmi et al. correspondant à la corrosion passive ou uniforme. CPE est l'élément de constante de phase…… **84**

Figure II. 21 : Circuit électrique équivalent proposé par Vedalakshmi et al. correspondant à la propagation de la corrosion…… **84**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure II. 22 : Sources potentielles d'EA dans les phénomènes de corrosion…….. **86**

Figure II. 23 : Chaîne classique d'acquisition des signaux d'émission acoustique……... **87**

Figure II. 24 : Paramètres d'émission acoustique représentés…….. **89**

Figure II. 25 : Dispositif expérimental utilisé……... **90**

Figure II. 26 : Cellule de diffusion utilisée…… **91**

Figure II. 27 : Montage expérimental utilisé pour la titration des chlorures…… **94**

Figure II. 28 : Schéma de dispositif expérimental pour l'essai de flexion à 3 points……... **96**

Figure II. 29 : Schéma de l'essai de flexion à 3 points…….. **98**

Figure II. 30 : Dispositif de rupture……... **99**

Figure II. 31 : Schéma de l'essai de la résistance à la compression…….. **99**

Figure II. 32 : Principe de fonctionnement du Microscope Electronique à Balayage (MEB) couplé à l'analyse EDX…… **101**

Figure II. 33 : Loi de Bragg donnant les directions où les interfaces sont constructrices……. **102**

Chapitre III

Figure III. 1 : Evolution du potentiel de circuit ouvert (E_{OCP}) (a) et de la résistance de polarisation (R_p) (b) durant 7h d'immersion dans les solutions : (S_{0p}) : 0,2% $Ca(OH)_2$, (S_{1p}) : S_{0p} + 1% Na_3PO_4, $12H_2O$, (S_{3p}) S_{0p} + 3% Na_3PO_4, $12H_2O$ et (S_{5p}) : S_{0p} + 5% Na_3PO_4, $12H_2O$…… **110**

Figure III. 2 : Diagrammes d'impédance (plan Nyquist) d'une électrode en acier, après 7h d'immersion dans les solutions : (S_{0p}) : 0,2% $Ca(OH)_2$, (S_{1p}) : S_{0p} + 1% Na_3PO_4, $12H_2O$, (S_{3p}) : S_{0p} + 3% Na_3PO_4, $12H_2O$ et (S_{5p}) : S_{0p} + 5% Na_3PO_4, $12H_2O$……... **111**

Figure III. 3 : Circuit électrique équivalent (CEE) utilisé pour la modélisation de l'ensemble des diagrammes d'impédance de la figure III. 2……..... **112**

Figure III. 4 : Micrographie MEB (a), analyse EDX (b) et DRX (c) d'une électrode en acier après 7h de traitement dans la solution S_{5p} (0,2% $Ca(OH)_2$ + 5% Na_3PO_4, 12 H_2O…….. **114**

Figure III. 5 : Evolution de l'activité acoustique d'une électrode en acier, durant 7h d'immersion dans les solutions : a : S_{0p} (0,2% $Ca(OH)_2$), b : S_{1p} (S_{0p} + 1% Na_3PO_4, $12H_2O$), c : S_{3p} (S_{0p} + 3% Na_3PO_4, $12H_2O$) et d : S_{5p} (S_{0p} + 5% Na_3PO_4, $12H_2O$)……..... **115**

Figure III. 6 : Représentation en 3D des paramètres acoustiques (Nb de coups, amplitude et énergie absolu) enregistrés durant 7h de l'acier traité dans les solutions : a : S_{0p} (0,2% $Ca(OH)_2$), b : S_{1p} (S_{0p} + 1% Na_3PO_4, $12H_2O$), c : S_{3p} (S_{0p} + 3% Na_3PO_4, $12H_2O$) et d : S_{5p} (S_{0p} + 5% Na_3PO_4, $12H_2O$)……..... **116**

Figure III. 7 : Courbes E_{corr} = f (t) et R_p = f (t) enregistrées dans les milieux : $S_{0P}R_1$ avec l'acier préalablement traité dans la solution S_{0P} (Motif : triangle), S_{5P} R_1 avec l'acier préalablement traité dans la solution S_{5P} (Motif : cercle)……..... **117**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure III. 8 : Courbes de polarisation cyclique enregistrées dans les milieux :(a) :S_{0P} et (b): ($S_{0p}R_1$) avec l'acier préalablement traité dans la solution $S_{0P.}$, (c) :S_{5P} et (d): ($S_{5p}R_1$) avec l'acier préalablement traité dans la solution S_{5P}..... **119**

Figure III. 9 : Micrographies MEB des électrodes ayant subies la polarisation cyclique, dans les solutions : a : (S_{0P}+Cl^-) et b : (S_{5P}+Cl^-)..... **120**

Figure III. 10 : Histogrammes E_{corr} = f (t) et R_p = f (t) de l'acier préalablement traité dans la solution S_{5P}, après 7h d'immersion dans le milieu S_{5P} + Cl^- avec 5 ≤ R≤ 20, de l'acier préalablement traité dans la solution S_{5p}..... **121**

Figure III. 11 : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist et Bode) de l'acier préalablement traité dans la solution S_{5P} et après 7h d'immersion dans le milieu S_{5P}+ Cl^- avec 5≤ R≤20..... **123**

Figure III. 12 : Micrographie MEB de l'électrode en acier prétraité pendant 7h dans la solution S_{5P} et après 7h d'immersion dans la même solution contenant les ions chlorure, R = 15..... **124**

Figure III. 13 : Micrographie MEB (a) et analyse EDX (b) de la surface de l'électrode en acier prétraité pendant 7h dans la solution S_{5P} et après 7h d'immersion dans la même solution contenant les ions chlorure, R = 20..... **125**

Figure III. 14 : Courbes de polarisation cyclique de l'acier préalablement traité (dans la solution S_{5P}) et enregistrées après 7h d'immersion dans le milieu S_{5P} + Cl^- avec 5 ≤ R ≤ 15 : (a) : R=5, (b) : 5< R ≤ 15..... **126**

Figure III. 15 : Micrographies MEB (a) et analyse EDX (b) de la surface de l'acier préalablement traité (dans la solution S_{5P}) et ayant subi la polarisation dans le milieu S_{5P} + Cl^- avec R = 15. **127**

Figure III. 16 : Courbes de polarisation cyclique de l'acier préalablement traité (dans la solution S_{5P}) et enregistrées après 7h d'immersion dans le milieu S_{5P} + Cl^- avec 15 < R ≤ 20 : (a) : R = 16, (b) : R =20..... **128**

Figure III. 17 : Micrographies MEB de la surface de l'acier préalablement traité (dans la solution S_{5P}) et ayant subi la polarisation dans le milieu S_{5P} + Cl^- avec R = 20..... **129**

Figure III. 18 : Corrélation de courbe de polarisation et l'activité acoustique de l'acier immergé dans la solution S_{5P}..... **130**

Figure III. 19 : Evolution des paramètres acoustiques de l'électrode d'acier immergé dans la solution S_{5P}: (a) amplitude en fonction du temps, (b) énergie absolue en fonction du temps, (c) nombre de coups en fonction du temps..... **131**

Figure III. 20 : Corrélation de courbe de polarisation et l'activité acoustique de l'acier immergé dans la solution S_{5P}+Cl^- (0 < R ≤ 15)..... **132**

Figure III. 21 : Corrélation de courbe de polarisation et l'activité acoustique de l'acier immergé dans la solution S_{5P}+Cl^- (15 < R ≤ 20)..... **133**

Figure III. 22 : Evolution des paramètres acoustiques de l'électrode d'acier immergé dans la solution S_{5P}+Cl- (15 < R ≤ 20) : (a) amplitude en fonction du temps, (b) énergie absolue en fonction du temps, (c) nombre de coups en fonction du temps..... **134**

Figure III. 23 : Formes d'ondes et leurs densités spectrales enregistrées lors de la corrosion de d'acier

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

immergé dans la solution S_{5P}+Cl- (15 < R ≤ 20) (a) : dégagement des bulles gazeuses, (b): formation des micro-fissures, (c): formation des macro-fissures ……. **135**

Chapitre IV

Figure IV. 1 : Courbe E_{ocp} = f (t) de l'acier immergé dans le compartiment test de la cellule de diffusion. (A) : Mortier « témoin » encastré dans la cellule. (B) : Mortier adjuvanté par Na_3PO_4 et encastré dans la cellule…… **141**

Figure IV. 2a : Evolution des diagrammes d'impédance électrochimique « Nyquist », de l'acier immergé dans le compartiment test de la cellule de diffusion contenant le mortier témoin et le mortier malaxé avec Na_3PO_4……. **143**

Figure IV. 2b : Evolution des diagrammes d'impédance électrochimique « Nyquist », de l'acier immergé dans le compartiment test de la cellule de diffusion contenant le mortier malaxé avec Na_3PO_4……... **144**

Figure IV. 3 : Circuit électrique équivalent (CEE) utilisé pour la modélisation de l'ensemble des diagrammes d'impédance de la figure IV. 2a et IV. 2b……. **145**

Figure IV. 4 : Evolution des résistances R_f (A) et R_{tc} (B), de l'acier immergé dans le compartiment test des deux cellules de diffusion…….. **146**

Figure IV. 5 : Les différentes sections de l'éprouvette de mortier et localisation des régions A et B analysées……. **148**

Figure IV. 6 : Micrographie MEB du mortier témoin ayant séjourné 100 jours dans la cellule de diffusion……. **148**

Figure IV. 7: Micrographie MEB du mortier contenant 5% Na_3PO_4 ayant séjourné 180 jours dans la cellule de diffusion…… **149**

Figure IV. 8: Variation de la concentration des ions chlorures diffusés dans le compartiment test des cellules de diffusion……... **150**

Chapitre V

Figure V. 1 : Micrographie MEB (a), analyse EDS (b) et DRX (c) du mortier témoin après 28 jours de cure…… **159**

Figure V. 2 : Micrographies MEB (a), analyses EDX (b) et RDX (c) du mortier contenant 5% Na_3PO_4 après 28 jours de cure……... **161**

Figure V. 3 : Micrographie MEB (a), analyse EDX (b) et DRX (c) du mortier contenant 5% Na_3PO_4+3% NaCl, après 28 jours de cure……. **163**

Figure V. 4 : Evolution au cours de la période de cure du module élastique du mortier, témoin, mortier avec Na_3PO_4 et du mortier avec Na_3PO_4 + NaCl…… **164**

Figure V. 5 : Courbes de polarisation, enregistrées dans la solution 3% NaCl, de l'armature enrobée de mortier : témoin (E_pT) (a), malaxé avec Na_3PO_4 (E_p5P) (b) ou malaxé avec Na_3PO_4 + NaCl (E_p5PCl) (c)……... **168**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure V. 6 : Courbes I = f (t) relatives aux éprouvettes E_pT, E_p5P et E_p5PCl, enregistrées à $E_{imposé}$ = 1000 mV/ECS dans la solution 3% NaCl durant les cycles C_1, C_2 et C_3…….... **171**

Figure V. 7: Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist et Bode), de l'éprouvette témoin (E_pT), enregistrés dans une solution à 3% NaCl aux cycles C_0 et C_1…… **174**

Figure V. 8: Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist et Bode), de l'éprouvette en mortier armé malaxée avec Na_3PO_4 (E_p5P), enregistrés dans une solution à 3% NaCl aux cycles C_0, C_1 et C_2……... **175**

Figure V. 9: Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist et Bode), de l'éprouvette en mortier armé malaxé avec Na_3PO_4+NaCl (E_p5PCl), enregistrés dans une solution à 3% NaCl aux cycles C_0 et C_1…… **176**

Figure V. 10: Circuit électrique équivalent (CEE) utilisé pour la modélisation de l'ensemble des diagrammes d'impédance……... **177**

Figure V. 11: Corrélation entre la courbe de polarisation linéaire et l'émission acoustique enregistrée lors de cycle :(a)- C_1 du mortier témoin (E_pT), (b)- C_2 du mortier malaxé avec Na_3PO_4 (E_p5P), (c)- C_1 du mortier malaxé avec Na_3PO_4+NaCl (E_p5PCl)…….. **180**

Figure V. 12: Evolution des paramètres acoustiques enregistrés lors de cycle C_1 de l'armature enrobée de mortier témoin (E_pT). (a) amplitude en fonction du temps, (b) énergie absolue en fonction du temps, (c) nombre de coups en fonction du temps……... **181**

Figure V. 13: Evolution des paramètres acoustiques enregistrés lors de cycle C_2 de l'armature enrobée de mortier contenant 5% Na_3PO_4 (E_p5P). (a) amplitude en fonction du temps, (b) énergie absolue en fonction du temps, (c) nombre de coups en fonction du temps…. **182**

Figure V. 14: Evolution des paramètres acoustiques enregistrés lors de cycle C_1, de l'armature enrobée de mortier contenant 5% Na_3PO_4+ 3% NaCl (E_p5PCl). (a) amplitude en fonction du temps, (b) énergie absolue en fonction du temps, (c) nombre de coups en fonction du temps…….. **183**

Figure V. 15: Formes d'ondes enregistrées pendant la phase I des différents types de mortier……. **184**

Figure V. 16: Formes d'ondes enregistrées pendant les phases II et III des différents types de mortier. **185**

Figure V. 17: Observations de la surface d'acier enrobé du mortier témoin (EpT) (a, b), de mortier malaxé avec l'inhibiteur Na_3PO_4 (E_p5P) (c) mortier adjuvanté avec Na_3PO_4 + NaCl (E_p5PCl) (d) à la fin des cycles C_1 (a, b et d) et cycle C_2 (c)…… **187**

Figure V. 18: Effet de Na_3PO_4 sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier enrobé de mortier (malaxé sans et avec l'additif Na_3PO_4, $12H_2O$) et soumis à une immersion continue dans un milieu à 3% NaCl…….. **188**

Figure V. 19: Evolution au cours du temps d'immersion dans le milieu 3 % NaCl, des spectres d'impédance électrochimique des systèmes acier/mortier et acier/mortier+Na_3PO_4, a) t=1jour, b) t =20 jours, c) t =50 jours, d) t = 90 jours…… **190**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 : Les composés usuels anhydres d'un ciment Portland……..... **9**

Tableau I. 2 : Les hydrates usuels du ciment……..... **10**

Tableau I. 3 : Probabilité de corrosion en fonction de la valeur de la résistivité……..... **13**

Tableau I. 4 : Etat de corrosion d'armature selon le pH du béton…….. **24**

Tableau I. 5 : Dépendance entre l'humidité relative, la carbonatation du béton et la vitesse de corrosion…….. **26**

Tableau I. 6 : Teneur critiques en ions chlorures déterminés dans le cas des solutions, du mortier, du béton ou des structures exposées soit au laboratoire soit à l'extérieur……..... **35**

Chapitre II

Tableau II. 1 : Composition pondérale de l'acier utilisé…….. **63**

Tableau II. 2 : Solutions de traitement et leurs abréviations…… **65**

Tableau II. 3 : Solutions d'étude de la corrosion et leurs abréviations…… **65**

Tableau II. 4 : Composition chimique du ciment CPII-32,5 utilisé dans la préparation des éprouvettes en mortier…….. **66**

Tableau II. 5 : Types des éprouvettes préparées et leurs abréviations…….. **67**

Tableau II. 6 : Probabilité de corrosion et potentiel de l'électrode des structures en béton armé selon la norme ASTM C 876…….. **71**

Chapitre III

Tableau III. 1 : Valeurs de R_f et de R_t déterminées à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance de la figure III. 2…… **112**

Tableau III. 2 : Composition (% en poids) déterminée par analyse EDX de l'électrode d'acier immergé dans la solution S_{5P} + Cl^-…… **120**

Tableau III. 3 : Valeurs des paramètres électrochimiques extrapolés à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance de la figure III. 11……..... **124**

Tableau III. 4 : Composition (% en poids) déterminée par analyse EDX de la surface de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

l'électrode d'acier prétraité 7h d'immersion dans la solution S_{5P} et après 7h d'immersion dans la même solution contenant les ions chlorure, R = 20……. **125**

Tableau III. 5 : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation (P.C) de la figure III. 14a, b…… **127**

Tableau III. 6 : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation (P.C) de la figure III. 16a et b……. **129**

Tableau III. 7 : Composition (% en poids) déterminée par analyse EDX de la surface de l'acier préalablement traité (dans la solution S_{5P}) et ayant subi la polarisation dans le milieu S_{5P} + Cl^- avec R = 20……... **129**

Tableau III. 8 : Paramètres acoustiques des signaux enregistrés lors de l'augmentation de la densité de courant, de l'électrode d'acier immergé dans la solution S_{5P}+Cl- (15 <R ≤ 20)…….. **134**

Chapitre IV

Tableau IV. 1 : Evolution au cours du temps des différents paramètres de circuit électrique décrivant le comportement électrochimique de l'acier immergé dans la cellule contenant le mortier témoin……... **145**

Tableau IV. 2 : Evolution au cours du temps des différents paramètres de circuit électrique décrivant le comportement électrochimique de l'acier immergé dans la cellule contenant le mortier confectionné avec Na_3PO_4…… **146**

Tableau IV. 3 : Composition de la section A et B du mortier ayant séjourné 100 jours dans la cellule de diffusion……. **149**

Tableau IV. 4 : Composition de la section A et B du mortier contenant 5% Na_3PO_4 ayant séjourné 180 jours dans la cellule de diffusion…….. **149**

Tableau IV. 5 : Valeurs du coefficient de diffusion apparent $D_{app\cdot mortier}$ …… **152**

Chapitre V

Tableau V. 1 : Valeurs des résistances à la flexion et à la compression à 28 jours de cure du mortier malaxé ou non avec Na_3PO_4…… **165**

Tableau V. 2 : Valeurs de E_{corr} obtenues lors de chaque cycle de mesures pour l'ensemble des éprouvettes testées……... **167**

Tableau V. 3 : Valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation cyclique illustrées sur les figures V. 5a…… **168**

Tableau V. 4 : Valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation cyclique illustrées sur les figures V. 5b…… **169**

Tableau V. 5 : Valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation cyclique illustrées sur les figures V. 5c…… **169**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau V. 6 : Evolution en fonction de nombre de cycle des différents paramètres déterminés à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance de la figure V. 7…….. **175**

Tableau V. 7: Valeurs des paramètres électrochimiques extrapolés à partir de l'ajustement de diagrammes d'impédance de la figure V. 8……. **176**

Tableau V. 8: Valeurs des paramètres électrochimiques extrapolés à partir de l'ajustement de diagrammes d'impédance de la figure V. 9……. **177**

Tableau V. 9: Paramètres acoustiques des signaux enregistrés lors du cycle C_1 de l'armature enrobée de mortier témoin (E_pT), du cycle C_2 de l'armature enrobée de mortier adjuvanté de phosphate (E_p5P) et du cycle C_1 de l'armature enrobée de mortier adjuvanté de phophate et de chlorure (E_p5PCl)……. **184**

Tableau V. 10: Evolution au cours du temps de la résistance de polarisation (R_p) et de la résistance de l'électrolyte dans les pores du béton (R_e) des systèmes acier/mortier et acier/mortier+Na_3PO_4..... **191**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Liste des symboles & abréviation

Symboles Latins

Symboles	Signification	Unités
C_d	Capacité de la double couche	$F.cm^{-2}$
C_f	Capacité diélectrique du film	$F.cm^{-2}$
$D_{app.mortier}$	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
e	Epaisseur du film	cm
E	Module de Young dynamique	Pa
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V
E_{OCP}	Potentiel en circuit ouvert	V
E_{rep}	Potentiel de repassivation	V
E_{piq}	Potentiel de piqûration	V
F	Constante de Faraday	$C.mol^{-1}$
f_f	Fréquence de résonance fondamentale en flexion	Hz
I_{pass}	Courant de passivation	$A.cm^{-2}$
I_{piq}	Courant de piqûration	$A.cm^{-2}$
j	Densité de courant globale correspondant à la surtension	$A.cm^{-2}$
j_{corr}	Densité de courant de corrosion	$A.cm^{-2}$
L	Longueur	mm
m	Masse	g
n	Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction anodique	-
n'	Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction cathodique	-
R	Constante de gaz	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_d	Résistance de diffusion	$\Omega.cm^2$
R_e	Résistance de l'électrolyte	$\Omega.cm^2$
R_f	Résistance ionique du film	$\Omega.cm^2$
R_i	Résistance du film inorganique adhérent	$\Omega.cm^2$
R_m	Résistance du mortier	$\Omega.cm^2$
R_p	Résistance de polarisation	$\Omega.cm^2$
R_t	Résistance de transfert de charge	$\Omega.cm^2$
S	Surface de l'échantillon en contact avec l'électrolyte	cm^2
T	Température	K
t	Hauteur	mm
T_1	Facteur de correction qui tient compte avec le rapport L/t et le coefficient de Poisson.	-
Z_w	Impédance de diffusion de Warburg	Ω

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Symboles Grecs

Symboles	Signification	Unités
α	coefficient de transfert à l'anode	-
β	coefficient de transfert à la cathode	-
δ	Epaisseur du film	cm
ε_0	Constante diélectrique du vide	$F.cm^{-1}$
ε_f	Constant diélectrique relatif au film	$F.cm^{-1}$
η	surtension de la corrosion	V
ω	Pulsation de perturbation de l'impédance	$Rad.s^{-1}$
φ	déphasage entre la perturbation en potentiel et la réponse en courant	-

Abréviations

AH_3	L'hydroxyde d'aluminium
B	$CaHPO_4.\ H_2O$
BF	basses fréquences
$[Cl^-]$ / $[OH^-]$	[chlorure] / [hydroxyde]
R	$[Cl^-]$ / $[OH^-]$
C/S	Ciment / Sable
C_2AH_8	Aluminate bicalcique hydraté
C_2ASH_8	Alumino-silicate de calcium hydraté
C_2S	Silicate dicalcique
C_3A	Aluminate tricalcique
C_3AH_6	Aluminate tricalcique hydraté
$C_3A.CS.H_{12}$	Monosulfo-aluminate de calcium hydraté
$C_3A.3CS.H_{32}$	Ettringite
C_3S	Silicate tricalcique
C_4AH_{13}	Aluminate tétracalcique hydraté
C_4AF	Ferro-aluminate tétracalcique
C	Calcite
CH	Portlandite
CAH	$CaAL_2O_4$
$CaHPO_4$, $2H_2O$	Brushite
$Ca_3H_2(P_2O_7)_2$, H_2O	Acide pyrophosphate hydraté
CEE	Circuit électrique équivalent
CIA	Chloroapatite
CPA	Ciment Portland
CPE	Constante d'éléments de phase nommée
C-S-H	Silicate de calcium hydrate
DRX	Diffraction des Rayons X
$E_{(a\ /\ c)}$	$E_{(anode\ /\ cathode)}$
$E_{(c\ /\ a)}$	$E_{(cathode\ /\ anode)}$
E/C	Eau/Ciment
E	Ettringite
EA	Emission Acoustique
ECS	Electrode au Calomel Saturé
EDX	Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
HF	Hautes fréquences

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

HR	Humidité Relative
$I_{a/c}$	$I_{ande/cathode}$
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
P	Na_3PO_4, 12 H_2O
Q	Quartz
SH_2	Acide silicique
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
W	Impédance de Warbourg
E_pT (lot 1)	Mortier témoin
E_p5P (lot 2)	5% Na_3PO_4
E_p5PCl (lot 3)	5% Na_3PO_4+ 3% NaCl
S_{0p}	0, 2% $Ca(OH)_2$
S_{1p}	S_{0p}+1% Na_3PO_4, 12 H_20
S_{3p}	S_{0p}+3% 1% Na_3PO_4, 12 H_20
S_{5p}	S_{0p}+5% 1% Na_3PO_4, 12 H_20
$S_{0p}R_0$	S_{0p}, R=0
$S_{5p}R_0$	S_{5p}, R=0
$S_{5p}R_1$	S_{5p}+Cl^-, R=1
$S_{5p}R_5$	S_{5p}+Cl^-, R=5
$S_{5p}R_{10}$	S_{5p}+Cl^-, R=10
$S_{5p}R_{15}$	S_{5p}+Cl^-, R=15
$S_{5p}R_{16}$	S_{5p}+Cl^-, R=16
$S_{5p}R_{20}$	S_{5p}+Cl^-, R=20

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les phénomènes de dégradation et d'endommagement des ouvrages en béton armé dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, à laquelle est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées….

La durabilité du béton est un fait reconnue et attestée par la pérennité des ouvrages exposés à des conditions climatiques ou environnementales les plus variées. Les ouvrages usuels résistent, au fil des années, aux multiples agressions physico-chimiques, auxquels ils sont soumis. Néanmoins, il arrive que des défauts de conception, de mise en œuvre ou des causes accidentelles, soient à l'origine de désordre et la notion de durabilité est donc indissociable de celle de la qualité. Dans le cas des constructions en béton armé, la durabilité de l'ouvrage (Structures civiles et/ou nucléaires : bâtiments, ponts, ouvrages d'art, réacteurs et conteneurs de déchets nucléaires, ...) dépend essentiellement de la tenue des armatures à la corrosion.

Le béton d'enrobage, ou le mortier autour d'une armature, offre aux aciers une double protection contre la corrosion. En premier lieu, il agit comme une barrière physique qui limite la pénétration d'agents agressifs et l'accès de l'oxygène jusqu'à l'armature. Ensuite, grâce à la composition de la solution interstitielle et à son pH élevé, compris entre 12 et 13, le béton offre une protection chimique contre la corrosion. En effet, à ce niveau de pH, les aciers d'armature ne se corrodent pas car ils sont recouverts d'un film passif d'épaisseur comprise entre 10^{-2} et 10^{-1}µm, appelé «couche passive », le plus souvent formé de Fe_3O_4-γ Fe_2O_3. Cependant, la porosité du béton est à l'origine de la diminution de sa capacité à isoler l'acier des substances agressives du milieu extérieur. Ainsi, en présence d'eau et d'oxygène, le film passif est détruit par différents agents tels que les chlorures et le dioxyde de carbone. La corrosion est alors possible ; il y a réduction des sections de l'acier et formation de rouille dont le volume est au moins deux fois supérieur à celui de l'acier perdu. L'accumulation de ces produits de corrosion conduit au gonflement et à la déformation de l'enrobage, qui finit par fissurer le béton ou par provoquer son éclatement.

La recherche de la plus longue durée de service possible est, donc, étroitement liée à la prévention du béton armé, contre la corrosion. Ce but acquiert, de nos jours, un intérêt croissant à cause de la hausse vertigineuse du prix de l'acier.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

La lutte contre la corrosion du béton armé peut être envisagée par plusieurs techniques telles que l'emploi des inhibiteurs de corrosion. La recherche des produits efficaces, la sélection des modes d'emploi adéquats et l'optimisation des quantités d'inhibiteurs à appliquer sont, actuellement, des sujets de recherche de plus en plus traités afin de limiter les coûts d'entretien et de réparation.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés, à l'évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur à base de phosphate, (Na_3PO_4) contre la corrosion des armatures du béton, moyennant plusieurs techniques électrochimiques et analytiques. L'accent a été mis sur l'apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion ainsi que sur la technique de cellule de diffusion pour la mesure du coefficient de diffusion des chlorure dans le mortier adjuvanté ou non de phosphate.

Le présent mémoire est composé de cinq chapitres répartis comme suit :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique exhaustive concernant principalement :

- La corrosion de l'acier dans un milieu alcalin simulant la solution interstitielle du mortier chloruré, et dans le mortier lui-même.
- Les moyens de protection contre la corrosion des armatures et particulièrement l'utilisation des inhibiteurs à base de phosphate.

Le second chapitre expose les différentes techniques mises en œuvre dans ce travail, ainsi que les conditions expérimentales.

L'objectif principal du troisième chapitre est d'étudier l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 en milieu simulant le béton chloruré. L'accent est mis sur l'effet de cet inhibiteur sur le rapport ou sur le seuil critique $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ d'amorçage de la corrosion localisée de l'armature.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'efficacité de Na_3PO_4 en relation avec la diffusion des chlorures. Le modèle de cellule diffusion a été utilisé. Des techniques analytiques ont été associées aux techniques électrochimiques afin de souligner l'intérêt de l'emploi de l'inhibiteur Na_3PO_4.

Quant au cinquième chapitre, il a été consacré dans une première partie, à l'étude de l'effet de l'adjuvant Na_3PO_4 sur le comportement mécanique et morphologique du mortier et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

dans une seconde partie, à l'évaluation de l'efficacité de ce phosphate vis-à-vis de la corrosion du mortier armé en milieu chloruré.

Ce travail se terminepar une conclusion générale et des perspectives de l'étude.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

I. Introduction 6
II. Les mécanismes de corrosion des armatures dans le béton 6
II. 1. Nature électrochimique de la corrosion 6
II. 2. Les constituants du béton armé et processus d'hydratation 8
II. 2. 1. Les constituants du béton 8
II. 2. 2. Produits d'hydratation du ciment 9
II. 2. 3. Armature du béton 10
II. 3. Composition du béton 11
II. 4. Propriétés physiques du béton 12
II. 4. 1. Résistivité 12
II. 4. 2. Perméabilité 13
II. 4. 3. Porosité 13
II. 5. Milieux simulant le béton 14
II. 6. Processus et mode de corrosion du béton armé 16
II. 7. Passivation de l'armature 18
II. 7. 1. Introduction 18
II. 7. 2. Domaine de stabilité du film passif 18
II. 7. 3. Structure du film passif 19
II. 7. 4. Interface acier-béton 20
II. 8. Les facteurs de la corrosion du béton armé 20
II. 8. 1. La composition du béton 21
II. 8. 2. Humidité du béton 21
II. 8. 3. Effet de la température 22
II. 8. 4. Les additions et les adjuvants 23
II. 8. 5. Le rapport E/C 24
II. 8. 6. La carbonatation du béton : Mécanisme, profondeur de carbonatation 24
II. 8. 7. Les ions chlorure dans le béton 26
II. 8. 7. 1. Chlorure libres et chlorure liés 27
II. 8. 7. 2. Mécanisme de corrosion de l'acier par les chlorures. 28
III. Diffusion des chlorures dans le béton 30
III. 1. Introduction 30
III. 2. Modèle de diffusion des chlorure 30
III. 3. Rapport critique de l'amorçage de la corrosion des aciers en milieu simulant le béton 32
III. 4. Rapport critique d'amorçage de la corrosion dans le béton durci 33
III. 5. Nature des produits de corrosion 35
IV. Inhibition de la corrosion des armatures du béton 37
IV. 1. Les inhibiteurs de corrosion 37
IV. 2. Les inhibiteurs minéraux 37
IV. 3. Les inhibiteurs organiques 37
IV. 4. Critère d'efficacité 38
IV. 5. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton : Synthèse bibliographique 39
IV. 6. Les inhibiteurs modifiant le rapport critique $[Cl^-]/[OH^-]$ d'initiation de la corrosion 41

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. 7. Inhibition de la corrosion par les phosphates 43
IV. 7. 1. Nature du film passivant en présence des Phosphates..... 43
IV. 7. 2. Action préventive 44
IV. 7. 3. Action curative 45
IV. 7. 4. Prétraitement des armatures 46
V. Principaux objectifs de la thèse 47
VI. Références bibliographiques 48

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. Introduction

La durée de vie d'un ouvrage en béton armé peut se définir par le temps durant lequel son utilisation se fait en toute sécurité. Cette durée de vie est influencée par de nombreux paramètres tels que la qualité des matériaux utilisés, la durabilité de leur assemblage et l'évolution de leur environnement. Les dégradations observées peuvent être la conséquence de l'alcali réaction, de défauts d'homogénéité, mais sont principalement le résultat de la corrosion des armatures qui représente 80 % des dommages. Afin d'étudier et, éventuellement, d'éviter cette corrosion, il est nécessaire de connaître les causes et les mécanismes de ce phénomène afin d'y remédier.

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique qui met l'accent, principalement sur le mécanisme de corrosion des armatures en milieu alcalin chloruré, la diffusion des ions chlorure dans le béton et l'inhibition de la corrosion par les phosphates.

II. Les mécanismes de corrosion des armatures dans le béton

Dans cette partie, nous allons présenter un bilan général des connaissances sur le mécanisme de corrosion des armatures dans le béton **[DUV 92]**.

Le béton, du fait de sa forte alcalinité, apporte aux armatures une excellente protection face à la corrosion. Dans ces conditions de pH, l'acier est protégé grâce à la formation d'un film extrêmement mince et adhérent, nommé film passif, pouvant être constitué de divers oxydes **[AVI 94, GON 96, NOF 01, MAS 02]**. En présence d'eau et d'oxygène, ce film est détruit par différents agents tels que les chlorures, les sulfates et le gaz carbonique. Le métal est alors dépassivé et la corrosion devient possible avec formation de nouveaux oxydes, dont le volume est au moins deux fois supérieur à celui du fer initial. Ceci conduit à la fissuration du béton et l'accélération de corrosion.

II. 1. Nature électrochimique de la corrosion

La corrosion des armatures en acier dans le béton est un processus électrochimique qui implique l'existence d'une anode, d'une cathode et d'un milieu électrolytique pour constituer une pile électrochimique. La création de ces piles sur l'armature conduit à la dissolution du métal dans les zones anodiques (zones de dissolution) selon la réaction d'oxydation :

$$Fe = Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad \textbf{(Eq I. 1)}$$

$$E_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0{,}44 + \frac{0{,}06}{2}\log[Fe^{2+}]\,Volt \qquad \textbf{(Eq I. 2)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les électrons libérés par la réaction anodique sont consommés à la cathode par la réaction cathodique:

- En milieu aéré neutre *:* réaction de l'oxygène dissous

$$O_2 + 2H_2O + 4\,e^- = 4\,OH^- \quad \textbf{(Eq I. 3)}$$

$$E_{(O_2/OH^-)} = 1,23 - 0,06\,pHVolt \quad \textbf{(Eq I. 4)}$$

- En milieu désaéré neutre : réaction de réduction de l'eau

$$2H_2O + 2\,e^- = H_2 + 2OH^- \quad \textbf{(Eq I. 5)}$$

$$E°_{(H_2O/OH^-)} = -0,03\,logP_{H_2} - 0,06\,pH \quad Volt \quad avec\ pH_2 = 1atm \quad \textbf{(Eq I.6)}$$

- En milieu aéré acide: réaction de l'oxygène

$$H_2O = \frac{1}{2}O_2 + 2\,H^+ + 2e^- \quad \textbf{(Eq I. 7)}$$

- En milieu désaéré acide: la réduction des ions H^+

$$2H^+ + 2\,e^- = H_2 \quad \textbf{(Eq I. 8)}$$

$$E_{(H^+/H_2)} = -0,06\,pH \quad Volt \quad \textbf{(Eq I. 9)}$$

Ensuite, les ions ferreux réagissent avec les ions OH^- pour former l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$.

$$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \quad Ks = [Fe^{2+}][OH^-]^2 \quad \textbf{(Eq I. 10)}$$

Les réactions se poursuivent :

$$Fe + H_2O = FeOH^+ + H^+ + 2e^- \quad \textbf{(Eq I. 11)}$$

$$Fe + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \quad \textbf{(Eq I. 12)}$$

$$2Fe + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \quad \textbf{(Eq I. 13)}$$

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^- \quad \textbf{(Eq I. 14)}$$

$$Fe_3O_4 + 5H_20 = 3Fe(OH)_3 + H^+ + e^- \quad \textbf{(Eq I. 15)}$$

Puis une oxydation lente conduit aux oxydes hydratés : γ-FeOOH (lépidocrocite) qui représente la rouille fraîchement formée, α-FeOOH (goetite) qui présente la rouille vieillie et la magnétite Fe_3O_4. La rouille formée sur les armatures est un mélange de ces trois constituants, en proportion variables dépendant de nombreux facteurs comme l'âge bu béton et la nature du milieu environnant. La quantité de magnétite est toujours petite.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Drazic et al **[DRA 82]** ont montré que la dissolution anodique d'un métal aura lieu à des potentiels inférieurs à celui correspondant à la formation du film passif sur la surface de l'électrode. Le mécanisme proposé pour la dissolution en milieu alcalin est le suivant :

$$Fe + OH^- = FeOH_{ads} + e^- \quad \textbf{(Eq I. 16)}$$

$$FeOH_{ads} + OH^- = FeO_{ads} + H_2O + e^- \quad \textbf{(Eq I. 17)}$$

$$FeO_{ads} + OH^- = HFe\,O_2^- \quad \textbf{(Eq I. 18)}$$

$$HFeO_2^- + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^- \quad \textbf{(Eq I. 19)}$$

II. 2. Les constituants du béton armé et processus d'hydratation

II. 2. 1. Les constituants du béton

Le béton est un matériau obtenu après malaxage de ciment, d'eau, de granulats (sable, gravier, caillou, etc.) et éventuellement d'adjuvants dans des proportions bien déterminées et en fonction des caractéristiques voulues. L'ensemble doit être homogène. Les étapes de la fabrication du béton sont résumées dans la **Figure I. 1**.

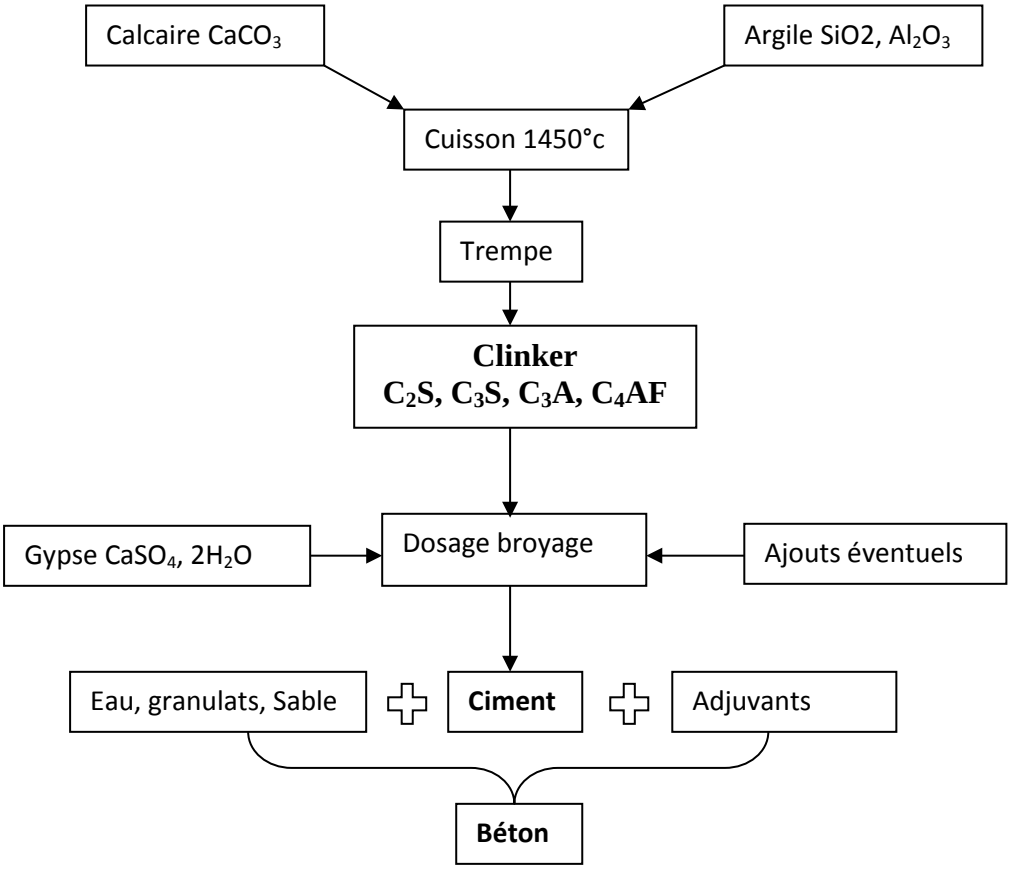


Figure I. 1 *: Procédé de fabrication du ciment et du béton.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Parmi la grande variété de ciments, un des plus couramment utilisé est le ciment Portland composé de clinker, de gypse (5%) et éventuellement d'ajouts (< 5%). Le clinker est obtenu par calcination vers 1450°C d'un mélange de calcaire et d'argile en proportion moyenne 80% - 20%. **Le tableau I. 1** donne les composés usuels anhydres d'un ciment Portland **[NOR 12]**.

Tableau I. 1 *: Les composés usuels anhydres d'un ciment Portland* **[NOR 12]**.

Le nom des composés anhydres	Dénomination	%
Silicate tricalcique : $3CaO.\ SiO_2$	C_3S	(60-65%)
Silicate dicalcique : $2CaO.SiO_2$	C_2S	(20-25%)
Aluminate tricalcique : $3CaO.Al_2O_3$	C_3A	(5-10%)
Ferro-aluminate tétracalcique: $4CaO.Al_2O_3.Al_2O_3$, Fe_2O_3	C_4AF	(5-10%)

L'eau est (avec le ciment) l'ingrédient le plus important du béton. Elle assure au béton ses propriétés rhéologiques ; elle intervient dans ses réactions d'hydratation et par suite dans ses propriétés mécaniques **[BAR 94]**.

Les granulats, appelés aussi agrégats sont des éléments inertes composés de roches carbonatés ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$) ou siliceuses (SiO_2). Ils sont ajoutés au liant hydraulique pour former une pierre artificielle. Ils constituent le squelette du béton, lui conférant sa compacité et participant à sa résistance mécanique.

II. 2. 2. Produits d'hydratation du ciment

Au cours de son hydratation**,** le ciment réagit chimiquement avec l'eau. Les espèces du ciment, légèrement solubles, passent en solution pour donner : $Ca^{2+,}$ K^+, Na^+, OH^-, $SiO_4H_2^{2-}$, $SiO_4H_3^-$, $Si_2O_7H_4^{2-}$, $Al(OH)_4^-$, AlO_2^-,SO_4^{2-} etc.**[LON 73-A, LON 73-B]**.

Ces ions se transforment en hydrates lorsque leur produit de solubilité est dépassé. Le **tableau I. 2** rassemble les hydrates usuels du ciment **[NOR 12]**.

.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

***Tableau I. 2** : Les hydrates usuels du ciment* **[NOR 12]**.

Nom de l'hydrate	Nomination ou formule chimique
Silicate de calcium hydraté	C-S-H
Portlandite	$Ca(OH)_2$ ou CH
L'hydroxyde d'aluminium	$2Al(OH)_3$ ou AH_3
L'acide silicique (ou silice hydraté)	$Si(OH)_4$ ou SH_2
Aluminate bicalcique hydraté	C_2AH_8
Aluminate tétracalcique hydraté	C_4AH_{13}
Aluminate tricalcique hydraté	C_3AH_6
La géhlénite hydratée ou alumino-silicate de calcium hydraté	C_2ASH_8
Ettringite	$C_3A.3CS.H_{32}$
Monosulfo-aluminate de calcium hydraté	$C_3A.CS.H_{12}$

Les produits d'hydratation majeurs sont les silicates de calcium hydratés C-S-H et la portlandite ou hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ ou CH **[GHO 80, STR 80, MON 88]**.

Les quantités de C-S-H et de $Ca(OH)_2$ formées dépendent essentiellement du rapport eau/ciment noté E/C et du temps d'hydratation. Une pâte de ciment durcie ordinaire contient 50 à 70% de C-S-H et 25 à 27% de $Ca(OH)_2$.

Les C-S-H constituent la phase hydratée la plus importante dans la pâte de ciment durci dont vont dépendre les principales propriétés mécaniques du matériau. La portlandite, est le composé responsable de la forte alcalinité du béton ($12,4 < pH_{béton} < 13,5$). Cette basicité va assurer la passivation des armatures en acier du béton armé. Toutefois, la portlandite présente un effet néfaste sur les propriétés physiques de la pâte de ciment, puisqu'elle est plus soluble que le gel C-S-H. La portlandite impose un pH de 12,5 à la solution interstitielle. Lorsque cette phase est totalement solubilisée, ce sont les C-S-H qui fixent le pH ($10,5 < pH < 12,5$). C'est donc la phase la plus soluble qui impose le pH jusqu'à sa dissolution totale. D'autre part, la composition chimique de la solution dépend également du type de ciment employé et de l'âge du béton **[DIM 75, BYF 86]**.

II. 2. 3. Armature du béton

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le béton est résistant à la compression mais possède une faible résistance à la traction. Pour améliorer cette propriété mécanique, on dispose dans les parties tendues des armatures généralement en acier lisse, ou des treillis soudés fils lisses, ou des aciers à hautes adhérence. L'adhérence entre l'acier et le béton est nécessaire. Celle-ci est fonction de la forme des armatures, de leur surface, de la rugosité de l'acier et de la résistance du béton. La quantité d'armatures et leur disposition, dictées par la répartition des contraintes, résultent de calculs qui font appel aux lois de comportement des matériaux.

Vis-à-vis de la corrosion, l'acier inoxydable est plus résistant qu'un acier ordinaire **[MCD 95]**. Toutefois, son coût élevé limite son utilisation. C'est pourquoi, dans la plupart des constructions en béton armé, les constructeurs font plutôt appel à l'acier ordinaire malgré sa durée de vie limitée.

II. 3. Composition du béton

Le béton enrobant l'acier est un matériau poreux constitué de trois phases : solide, liquide et gazeuse. La phase solide est constituée de granulats et de la pâte de ciment. D'une façon générale, lors de sa prise, le ciment réagit avec les granulats ou les armatures. Les produits de ces réactions se trouvent dans une mince zone de quelques microns d'épaisseur, près de l'interface. La phase liquide dans le béton provient de l'excédent d'eau de gâchage. D'après les travaux de Powers et al **[POW 47]** cette phase se présente sous quatre formes : l'eau liée chimiquement, l'eau adsorbée à la surface des gels de C-S-H, l'eau inter-feuillet et l'eau contenue dans les pores capillaires. Cette dernière forme la solution interstitielle du béton. Elle est thermodynamiquement en équilibre avec la phase solide et fortement chargée en ions. La composition chimique de cette solution dépend principalement de la nature du ciment, du temps de vieillissement du béton et de son environnement extérieur. Pour un béton jeune, sain et de bonne qualité, cette solution de pH basique assure la passivation de l'armature et la protège contre la corrosion. Lorsque des agents extérieurs pénètrent dans le béton, la composition chimique de la solution interstitielle change et influe considérablement sur la tenue à la corrosion de l'acier. La phase gazeuse est contenue dans la porosité. C'est l'air contenu dans la porosité connectée qui favorise la pénétration des agents agressifs vers les aciers. Cette pénétration s'accompagne de l'acidité de la solution interstitielle et de la dépassivation de l'acier. P Schiessl et S Lay **[SCH 05]** ont proposé un model **(Figure I. 2)** montrant l'interaction entre la composition de béton, la structure des pores de béton, les conditions environnementales, les propriétés de béton et le modèle de paramètres résultant.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

La composition de béton et les conditions de durcissement déterminent la structure des pores du béton. Cette dernière est décrite par le volume total de pores, la distribution de taille des pores, la connectivité des pores et la distribution de la solution interstitielle. Cette structure des pores, détermine les propriétés du béton par rapport à la pénétration des agents agressifs (chlorure, CO_2). La résistance à la pénétration de ces agents est régie par la perméabilité et la capacité de pénétration des substances à l'intérieur de la structure poreuse.

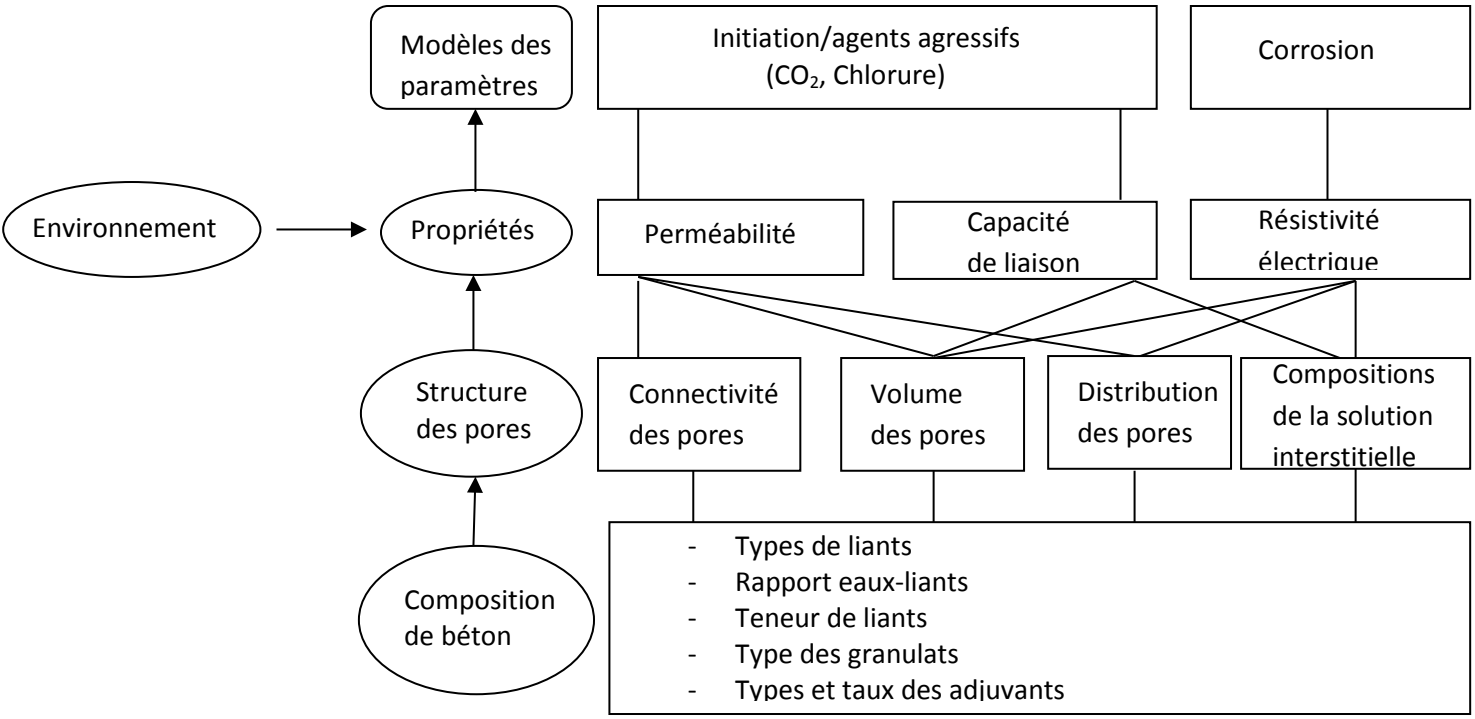


Figure I. 2: *Interaction entre la composition de béton, la structure des pores de béton, les conditions environnementales, les propriétés de béton et le modèle de paramètres résultant* ***[SCH 05].***

II. 4. Propriétés physiques du béton

Les principaux facteurs responsables de la corrosion d'acier par les chlorures sont reliés aux propriétés physico-chimiques de l'enrobage du béton.

II. 4. 1. Résistivité

La résistivité électrique affecte de manière significative la corrosion des armatures puisqu'il existe une relation entre la corrosivité et la résistivité du béton. La résistivité du béton dépend de la composition de la solution interstitielle, de la microstructure du béton

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

(taille et distribution des pores), de l'humidité et de la teneur en sels ainsi que de la température **[VAS 89]**.

La corrosion des armatures a lieu pour une résistivité inférieure à 5kΩ.cm. Il s'est avéré que, lorsque la quantité d'eau dans le béton augmente, la résistance de l'électrolyte diminue et la corrosion est alors possible.

Le tableau I. 3 présente la corrélation établie entre la résistivité mesurée du béton et la probabilité de corrosion des armatures.

Tableau I. 3 : *Probabilité de corrosion en fonction de la valeur de la résistivité* ***[VAS 89].***

Résistivité du béton (kΩ.cm)	Probabilité de corrosion
< 5	Corrosion quasi-certaine
5-12	Corrosion probable
>12	Corrosion improbable

II. 4. 2. Perméabilité

La perméabilité du béton est une caractéristique physique fondamentale jouant un rôle déterminant dans le processus de corrosion des armatures et la résistance à la diffusion des eaux. Plus précisément, la diffusion est contrôlée par la porosité capillaire déterminée par les pores capillaires représentés par les espaces entre les divers constituants solides dans la pâte de ciment hydratée **[SUG 96].**

Le béton est un matériau hétérogène dont les constituants (granulats, pâte de ciment) ont des perméabilités différentes ainsi que la zone qui se forme entre eux, appelée auréole de transition. Celle-ci est plus perméable que le reste de la matrice cimentaire mais son influence sur la perméabilité d'un béton dépend surtout du degré d'interconnexion de ces zones d'interface.

L'utilisation de la mesure de la perméabilité est largement répandue en tant qu'indicateur de durabilité du béton.

II. 4. 3. Porosité

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Une des caractéristiques les plus importantes du béton est sa porosité. Elle caractérise l'importance des vides qu'il contient. Elle est définie par le rapport entre le volume des pores V_p, et le volume total V_t.

$$\emptyset = \frac{V_p}{V_t} = \frac{V_p}{V_p + V_s} \qquad \textbf{(Eq I. 20)}$$

où Vs est le volume des grains solides.

La porosité comprend tous les pores du matériau, elle est généralement supérieure à 10% pour un béton courant. Elle dépend de plusieurs facteurs : le rapport E/C (Eau sur Ciment), la compacité du béton frais, le volume pâte/granulats et la porosité des granulats. Généralement, on distingue trois types de pores :

- Les pores interconnectés : ils forment un espace connecté dans le milieu poreux et participent au transport de matière à travers le matériau.

- Les pores aveugles ou bras morts : ils sont interconnectés d'un seul côté et peuvent être accessibles à un fluide extérieur mais ils ne participent pas au transport de matière.

- Les pores isolés : ils ne communiquent pas avec le milieu extérieur.

La porosité ouverte, aussi appelée « porosité accessible », rassemble les pores interconnectés et aveugles. Dans le cas du béton, on néglige la proportion volumique de pores isolés, la porosité accessible est considérée comme égale à la porosité totale.

La distribution des pores dans un béton couvre un large spectre de taille de pores : capillaires, internes aux hydrates, bulles d'air et fissures. Dans le cas du béton, deux familles de taille de pores sont à considérer :

- les pores capillaires,
- les pores internes aux hydrates.

Les pores capillaires représentent les espaces inter granulaires et sont directement liés au rapport E/C du mélange de la pâte de ciment. Les pores internes aux hydrates, inter et intra cristallites (ou espaces inter-feuillets) sont nettement plus petits que les précédents et sont intrinsèques à la formation des hydrates et indépendants du rapport E/C. Cette porosité peut être observée à l'aide de l'absorption gazeuse **[BAR 94]**.

II. 5. Milieux simulant le béton

Un milieu simulant le béton doit être représentatif. Il doit posséder les mêmes propriétés que la solution interstitielle du béton particulièrement, le pH, la température et la teneur des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

espèces agressives (Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}). Les solutions les plus utilisées dans la littérature **[ABD 10, ALO 89, HU 10, JAM 03, REF 06]**, pour reproduire de façon simplifiée les caractéristiques chimiques d'un béton sain ou carbonaté sont :

- solution alcaline pour le béton sain : $Ca(OH)_2$ à saturation sans et avec NaOH ou KOH,
- filtrat de ciment.
- solution à base de carbonate : $NaHCO_3$, Na_2CO_3 pour un béton carbonaté.

Différents ajouts d'espèces sont souvent considérés pour être plus représentatif du milieu considéré :

- les chlorures sous forme de NaCl ou $CaCl_2$: Des auteurs **[FON 87, BAK 00]** ont utilisé les solutions alcalines avec ajout des chlorures afin d'étudier le mécanisme de dépassivation,
- les silicates sous forme de Na_2SiO_3,
- les sulfates sous forme de Na_2SO_4.

Les solutions à base de carbonates sont toujours préparées en système fermé. Deux types de solutions à base de carbonate sont réalisés **[CAS 86, HAR 02]** :

- Les solutions à pH constant mais à force ionique variable. Dans ces conditions le rapport HCO_3^-/CO_3^{2-} est constant mais la somme des carbonates en solution (ΣHCO_3^-) est variable.
- Inversement, les solutions à pH variable mais à force ionique constante. Dans ce cas le rapport HCO_3^-/CO_3^{2-} est variable mais la somme des carbonates en solution (ΣHCO_3^-) est constante.

Il est important de noter que plusieurs auteurs ont utilisé les solutions alcalines avec ajout de chlorures afin d'élucider le mécanisme de dépassivation. En revanche, peu d'auteurs ont utilisé des solutions de carbonate tamponnées pour étudier l'évolution des zones d'activité et de passivité des armatures en acier dans le béton armé **[BER 96, CHA 96]**. Néanmoins ces solutions tamponnées ont été largement utilisées pour étudier de manière simplifiée la corrosion des aciers dans les saumures **[KHA 02]**, la corrosion des aciers doux en milieu géologique dans le contexte du stockage des déchets nucléaires **[DEO 04]** ou bien pour la synthèse des produits de corrosion intermédiaires du fer (rouille verte chlorurée, sulfatée ou carbonatée) et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques **[LEG 01].**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

II. 6. Processus et mode de corrosion du béton armé

Le béton est un matériau poreux et réactif, susceptible de se dégrader physiquement et chimiquement en contact avec son environnement. En milieu atmosphérique, cette réactivité peut conduire par exemple à la réduction de section des armatures du béton armé, à la perte d'adhérence entre matériau métallique et milieu cimentaire ou bien à l'apparition de fissures dans l'enrobage cimentaire.

Selon TUUTTI **[TUU 82],** l'évolution de la corrosion des armatures du béton armé s'effectue généralement en deux phases (**Figure I. 3**) :

1- La première phase comporte deux étapes. La 1ère où l'armature est dite « à l'état passif ». Pendant cette période, les caractéristiques chimiques du milieu cimentaire au voisinage de l'armature ne sont pas modifiées et la vitesse de corrosion reste négligeable. La solution alcaline dans les pores du béton, produit une oxydation rapide en surface de l'acier pour former une couche protectrice appelée film passif **[GHO 09, XIN 11]**. Ce phénomène n'arrête pas la réaction de corrosion, mais limite considérablement sa progression à un taux de quelques microns par année. Durant la 2ème étape, les espèces néfastes vis-à-vis de la corrosion (chlorures, CO_2…) pénètrent dans le béton et leur teneur au niveau de l'acier atteint un seuil suffisant pour entrainer sa dépassivation. Cette étape est appelée « phase d'initiation du processus de corrosion ».

2- La deuxième phase correspond à la propagation de la corrosion et l'armature est dite « à l'état actif ». Pendant cette période, qui commence au point (t_d) et se termine au temps t_f, les produits de corrosion s'accumulent à la surface de l'acier. La formation de ces composés d'oxydation expansifs va alors entrainer un gonflement qui finira par provoquer la fissuration de l'enrobage de béton. Ceci va conduire à une accélération de la corrosion en créant de nouveaux chemins préférentiels pour les agents agressifs **[TOV 01]**.

Un deuxième processus de corrosion a été proposé par Andrade et al **[AND 14]**, concernant les ouvrages de stockage des déchets radioactifs (traits pointillés de la **Figure I. 3)**. Selon ces auteurs, durant le $t_{½}$ (durée de demi-vie) les produits de corrosion s'accumulent progressivement à la surface de l'acier entraînant un endommagement mécanique non négligeable du béton et par suite la corrosion se propage.

Les deux types de corrosion les plus rencontrés dans le béton armé sont la corrosion uniforme et la corrosion localisée par piqûre. Le premier type de corrosion intervient si la zone de réaction cathodique est loin de celle de dissolution et si les zones cathodiques et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

anodiques sont très petites régulièrement alternées. Lorsque les zones anodiques sont petites et se trouvent dans les endroits fixes, il apparaît de petites cuvettes ou piqûres de corrosion : c'est la corrosion par piqûre **(Figure I. 4)** **[ABD 09].**

Les trois grands facteurs responsables de la dégradation par ce type de corrosion **[LON 05]** sont :

- Une diminution de la teneur en oxygène.

- Une acidification locale de la solution.

- Une densité de courant d'électrolyse qui atteint de fortes valeurs en raison de la petite surface anodique.

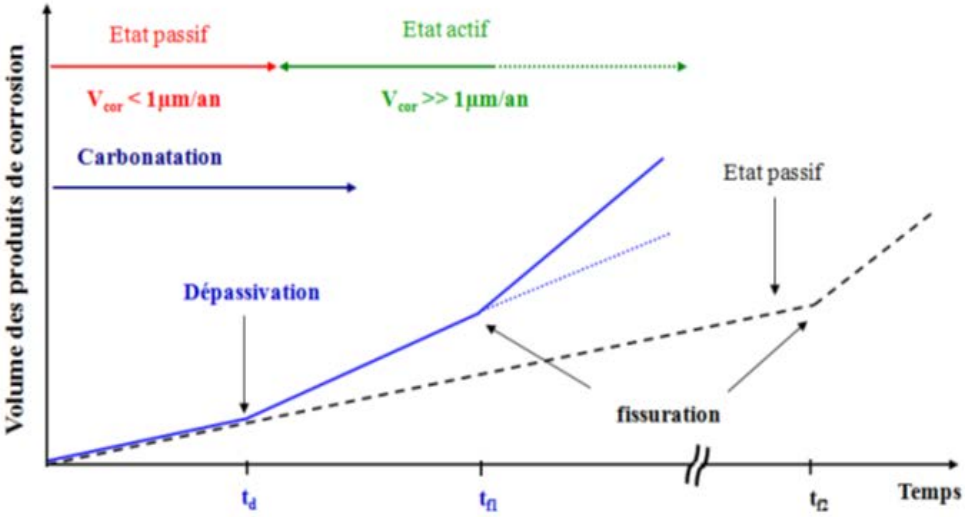


Figure I. 3 *: Diagramme de TUUTTI présentant les étapes de dégradation d'une armature du béton armé en* milieu atmosphérique *(t_d date de dépassivation, t_f date d'apparition de la première fissure)* **[TUU 82].**

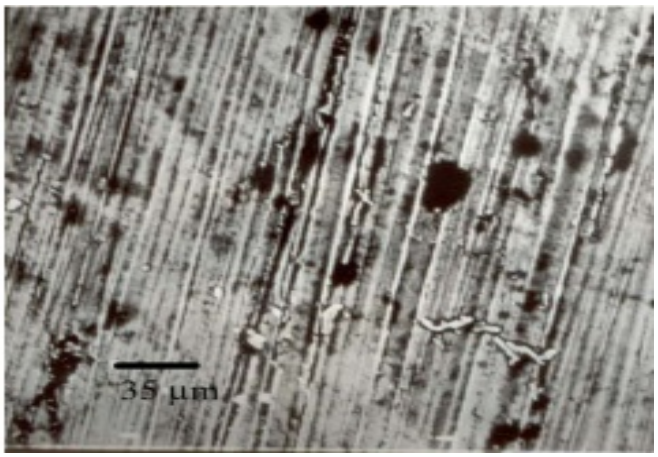


Figure I. 4*: Aspect des piqûres de corrosion induite par l'attaque de l'acier immergé dans la solution 510^{-3}M $Ca(OH)_2$ + 510^{-2}M NaCl* ***[ABD 09].***

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

II. 7. Passivation de l'armature

II. 7. 1. Introduction

Le phénomène de passivité d'un métal peut être défini par l'absence d'oxydation du métal due à la formation par voie chimique ou électrochimique de couches d'oxydes capables de protéger le métal de façon durable. Durant l'hydratation du ciment, l'armature en acier se recouvre d'un film d'oxyde très fin (le film de passivation) qui protège l'acier contre la corrosion. Beaucoup d'études ont été menées pour identifier la nature exacte (composition chimique, structure, morphologie) de ce film passif. Toutefois, il paraît que la structure et la composition de la couche n'ont pas un caractère définitif mais sont susceptibles d'évoluer lors de toute modification du milieu. L'épaisseur du film passivant est, suivant le cas, de l'ordre de 10 à 100 Å.

II. 7. 2. Domaine de stabilité du film passif

Le diagramme de Pourbaix du fer à T= 25°, permet de limiter le domaine de passivité du fer en fonction du pH du milieu et du potentiel du métal comme le montre la **figure I. 5**.

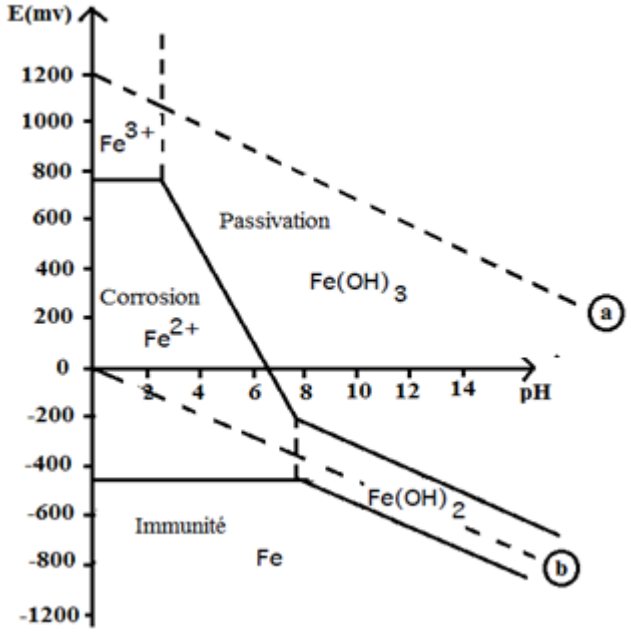


Figure I. 5: *Diagramme potentiel – pH théorique du système Fe – H_2O à 25°C* ***[POU 75]***

Droite (a) : réduction de l'oxygène : $O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- = 4\,OH^-$

Droite (b) : réduction de H^+ : $2H^+ + 2e^- = H_2$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

La passivité du fer est assurée dans un large intervalle de potentiel et à partir de pH égal à 8. Elle est très aisée pour des pH situés entre 10 et 12. La passivation résulte de la formation d'oxyde et/ou d'hydroxyde de fer comme $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$. Ces composés protègent le métal de la corrosion et réduisent considérablement la vitesse de dissolution métallique. Pour pH < 8, la corrosion du fer conduit aux espèces ioniques Fe^{2+} et Fe^{3+}.

II. 7. 3. Structure du film passif

La nature exacte des couches passives est encore relativement mal connue. Différentes études ont été réalisées sur des aciers en absence de matrice cimentaire, pour caractériser la composition du film d'oxydes qui passive la surface de l'armature. Des essais à partir de la spectrométrie AUGER (analyse superficielle des premières couches atomiques) ont pu mettre en évidence la présence, dans cette couche, d'oxygène sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde. Le film semble être principalement composé d'oxyde ferrique (γ-Fe_2O_3) et de magnétite (Fe_3O_4) **[AND 95]**.

Selon certains auteurs **[DHU 92, ETT 02]**, ce film est formé de la ferrite de calcium hydraté (4CaO, Fe_2O_3, $13H_2O$) par l'action de la chaux sur l'oxyde de fer. Tant que la présence de la chaux maintient la basicité de la solution interstitielle entourant l'armature, celle-ci demeure protégée. Ainsi la protection est due essentiellement au pH élevé du milieu interstitiel, lequel offre à l'acier les conditions thermodynamiques favorables à sa passivation **(Figure I. 6)**.

Selon d'autres études **[POU 75, RAH 86, AMA 99, BRE 87]**, le mécanisme de passivation dépend de la nature du milieu. Ainsi la présence d'une phase liquide riche en oxygène dissous dans les pores et les microfissures permet de déplacer le potentiel des armatures vers des valeurs anodiques (entre -0,3 et 0,2V/ECS). Ces conditions favorisent la formation au niveau de la surface métallique d'un film constitué d'un oxyde protecteur qui est le Fe_2O_3 et / ou FeOOH selon l'équation de la réaction suivante :

$$Fe + 3OH^- = FeOOH + H_2O + 3e^- \qquad \textbf{(Eq I. 21)}$$

Cette oxydation s'accompagne de la réduction de l'oxygène dissous :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^- \qquad \textbf{(Eq I. 22)}$$

D'autres chercheurs **[BRE 87]**, ont indiqué qu'en milieu interstitiel faiblement oxygéné, le potentiel de l'armature tend vers des valeurs plus cathodiques (≈-900 mV/ECS). La

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

passivation résulte de la formation d'un film de magnétite suivant l'équation de la réaction suivante :

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^- \quad \textbf{(Eq I. 23)}$$

Cette oxydation s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène :

$$8H^+ + 8e^- = 4H_2 \quad \textbf{(Eq I. 24)}$$

Enfin, d'autres auteurs **[REM 08]** stipulent que la passivation des armatures de béton dépend de plusieurs facteurs tels que : nature et composition du béton, température, rapport E/C, rapport [Cl^-]/ [OH^-], etc.

II. 7. 4. Interface acier-béton

Durant l'hydratation du ciment, des interactions importantes ont lieu entre l'acier, le film passif et les composés de ciment. Les produits de ces réactions forment l'interface acier-béton. Cette interface n'est pas pathologique et participe même à la tenue mécanique du béton armé et ralenti la pénétration d'agents agressifs **[GAR 98]**. Elle est de quelques microns d'épaisseur et renfermant plusieurs couches. Selon Raharinaivo **[RAH 86-A]**, l'interface acier –béton renferme trois couches superposées :

- La première est une couche de béton non perturbée par la présence du métal.
- La deuxième est plus épaisse. Elle est constituée de rouille formé sur l'acier lors de son stockage et de portlandite.
- La troisième couche est celle responsable de la passivation de l'acier et se forme quand le béton est de bonne qualité.

II. 8. Les facteurs de la corrosion du béton armé

La tenue, face à la corrosion des armatures dans le béton est fonction des paramètres concernant l'acier et le béton ainsi que des propriétés existantes à leur interface. Cela est déterminé par la composition de la solution interstitielle du béton et des caractéristiques métallurgiques de l'acier. Les facteurs environnementaux (humidité, température, dioxyde de carbone, ions chlorure) ne peuvent pas affecter directement le processus de corrosion mais ils peuvent causer des dégradations du béton et accélérer l'entrée d'espèces agressives rendant la solution interstitielle en contact avec l'acier corrosive.

Lorsqu'ils atteignent les armatures, les ions chlorure et le dioxyde de carbone sont tenus pour responsables de la plupart des cas de corrosion des structures en béton armé. Le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

développement de la corrosion de l'acier dépend aussi d'autres facteurs comme la composition du béton, l'entrée des polluants gazeux acides au niveau de l'armature, les additions minérales et le rapport E/C.

La corrosion de l'acier n'est donc pas dépendante d'un unique paramètre mais de plusieurs dont les interactions concourent ou non à la corrosion.

II. 8. 1. La composition du béton

Le béton protège l'acier de la corrosion du fait d'une part de la forte alcalinité (pH élevé de l'ordre de 12,5 à 13) de sa solution interstitielle et d'autre part, de son rôle de barrière contre la pénétration d'agents agressifs. Pour comprendre l'influence du milieu sur la corrosion des armatures, il est nécessaire de connaître la composition de béton et donc de la solution interstitielle au voisinage de l'acier dont dépendent les processus électrochimiques. Le choix de la formulation du béton et de la nature de ses principaux constituants forme une approche pour augmenter la résistance à la corrosion du béton. Par exemple, un accroissement de la teneur en ciment, augmente la compacité du béton, diminue la perméabilité du matériau et réduit considérablement la diffusion des espèces agressives notamment le CO_2 dissous et les chlorure. Ceci améliore considérablement sa résistance à la dégradation.

Toutes modifications de la formulation d'un béton produisant une augmentation de sa compacité ou une réduction de sa perméabilité ont généralement un effet favorable sur la résistance à la corrosion.

II. 8. 2. Humidité du béton

L'effet du taux d'humidité, ou degré de saturation en eau, dans le béton est important car la vitesse de corrosion en dépend fortement. Ce taux influe directement sur la conductivité du béton, sa résistivité électrique et la diffusion de l'oxygène.

Pour des taux d'humidité inférieurs à 80%, l'oxygène atteint facilement les aciers mais la faible conductivité du béton limite la vitesse de corrosion. Plus le taux d'humidité augmente, plus la conductivité du béton augmente mais, en contrepartie, la diffusion de l'oxygène vers les armatures se fait de plus en plus difficilement. L'humidité relative la plus favorable à l'apparition de la corrosion varie entre 70% et 80% **[BLA 97].**

L'humidité et l'oxygène participent ensemble à la formation d'ions OH^- produisant le premier composant de la rouille, c'est-à-dire $Fe(OH)_2$. Lorsque les pores du béton sont saturés d'humidité, le passage des courants de corrosion est facile mais l'accessibilité de l'oxygène

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

est limitée : dans ce cas la vitesse de la corrosion n'est pas importante. Même constatation, si les pores ne contiennent pas beaucoup d'humidité. Dans ce cas, le passage des courants de corrosion devient difficile. D'autre part, si l'humidité du béton est faible, la pénétration de certains gaz est facile. Par contre, la corrosion des armatures ne se produit qu'en présence de liquide. Une vitesse de corrosion élevée correspond à un béton présentant une humidité importante mais sans arriver à la saturation. L'oxygène affecte également l'évolution des réactions cathodiques. En l'absence d'oxygène, même dans une situation de dépassivation, la corrosion ne progresse pas en raison de la polarisation cathodique. Ainsi, la corrosion des aciers d'armature ne constitue généralement pas un problème majeur dans le cas des structures ou des parties de structures constamment immergées puisque l'oxygène ne parvient que très difficilement à atteindre les armatures.

II. 8. 3. Effet de la température

La variation de la température influe la vitesse de corrosion. D'après Liu **[LIU 98]**, une augmentation de la température accroît la vitesse de corrosion. Cela est vrai pour le béton carbonaté et celui attaqué par les ions chlorure. La dépendance entre la température et la vitesse de corrosion est donnée **par l'équation I. 25.**

$$i_{corr} = i_0 e^{bi,corr\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)} \qquad \textbf{(Eq I. 25)}$$

Telle que :

$i_0 = i_{corr}$ ($A.cm^{-2}$) à T_0(T_0 approximativement entre 25 et 40°C).

T, T_0 : Température absolue (K).

$b_{i,\ corr}$: Constante (égale à 2283).

Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les processus anodiques (oxydation des composants de l'acier) et cathodiques (réduction des protons en milieu acide) sont activés thermiquement. Il en résulte un courant d'échange qui fait augmenter la vitesse de corrosion

Hunkeler **[HUN 94]** a montré dans ses études que l'influence de la température sur la vitesse de corrosion est plus importante que celle de la résistivité du béton.

Uhlig **[UHL 83]** a montré qu'une élévation de 10 à 20°C multiplie par deux la vitesse de corrosion en situation de corrosion active. L'augmentation de la température de 20 à 70 C° conduit à une réduction du seuil de chlorure nécessaire pour amorcer la corrosion.

Le changement de température dans le béton entraîne le changement d'autres paramètres. Cornell et Schwertmann **[COR 03]** ont expliqué dans leurs études que la température avait une influence directe sur la nature des oxydes formés dans le béton. L'effet

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

de la température sur le taux de corrosion dans le béton est très complexe et contrôlé par l'interaction de plusieurs autres facteurs. L'élévation de température augmente la vitesse de la réaction mais peut également agir sur un autre facteur de corrosion. Par exemple, l'abaissement de solubilité de l'oxygène dans l'eau avec l'accroissement de la température est un cas où la corrosion se ralentit par manque d'oxygène. Zivica et al **[ZIV 97]** ont montré que l'augmentation de la température favorise l'augmentation de la solubilité de $CaCl_2$, la diminution de la concentration en oxygène dans la solution interstitielle du béton et par conséquent l'accroissement de la résistivité du béton.

D'autre part, en milieu aéré, une élévation de température facilite la diffusion de l'oxygène dans la solution augmentant le courant d'échange. La diminution de la température peut occasionner des condensations d'humidité dans certaines zones des pores du béton et provoquer des différences d'humidité locales.

II. 8. 4. Les additions et les adjuvants

Les adjuvants et les additions sont les matériaux qui peuvent être ajoutés au béton frais pendant sa fabrication. Le tiers environ de tous les bétons utilisés sur les chantiers contient de tels adjuvants ou additions. Ces ajouts sont utilisés pour modifier (bien sûr dans le sens positif) les propriétés spécifiques du béton telles que la fluidité, la résistance, la durabilité, etc. Ces additions minérales affectent de manière significative la rhéologie des matériaux cimentaires à l'état frais, qui est directement reliée avec la durabilité des matériaux durcis. Néanmoins, pour profiter pleinement de ces avantages et ainsi choisir la meilleure solution permettant d'optimiser la formulation, il est nécessaire de connaître les caractéristiques de ces nouveaux composants (additions minérales et adjuvants) et leurs actions sur les propriétés des bétons. Les cendres volantes et la fumée de silice, sont les plus utilisés. Ils ont généralement une influence bénéfique puisqu'elles produisent une très nette diminution de la perméabilité, du coefficient de diffusion et de la conductivité du béton. Mais leur teneur ne doit pas conduire ni à une diminution importante du pH de solution interstitielle, ni à une augmentation de la teneur en C_3A dans le béton. Néanmoins, d'après la littérature, l'augmentation de la compacité provoquée par les ajouts minéraux (utilisés en quantité suffisante) peut annuler leurs effets indésirables (diminution du pH interne du béton et accroissement de la teneur de C_3A). Targan et al **[TAR 03]** ont montré que l'utilisation de filler de marbre et de l'adjuvant réduit la quantité de l'eau de gâchage et améliore l'ouvrabilité du béton. D'autre part, ces adjuvants réduisent la porosité du béton et augmentent sa

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

résistance. Enfin, l'addition de chlorure de calcium au béton accélère l'hydratation du ciment. Toutefois, la quantité ajoutée doit être contrôlée pour ne pas provoquer la corrosion des armatures.

II. 8. 5. Le rapport E/C

Il est connu depuis longtemps que le rapport Eau/Ciment (E/C), entrant dans la composition du béton, est un des paramètres majeurs conditionnant la porosité et la résistance de la matrice cimentaire du béton durci. Plus il est important, plus la porosité du béton est grande, facilitant ainsi la pénétration des espèces agressives, puis la corrosion de l'acier. L'influence du rapport E/C est bien plus importante que le type de liants utilisés. La littérature **[JAE 90, DUV 92]** a montré que les profondeurs de pénétration des chlorure et de carbonatation augmentent avec l'augmentation du rapport E/C. Le coefficient de diffusion de l'oxygène peut également augmenter avec une augmentation du rapport E/C **[KOB 91]**.

II. 8. 6. La carbonatation du béton : Mécanisme, profondeur de carbonatation

L'atmosphère contient actuellement environ 0,33 ml de gaz carbonique (CO_2) par litre d'air. Au contact du gaz carbonique de l'air ou dissout dans l'eau (de pluie, souterraine, etc), l'hydroxyde de calcium libéré lors des réactions d'hydratation du ciment se carbonate selon la **réaction I. 26.**

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + H_2O \qquad \textbf{(Eq I. 26)}$$

Le milieu basique du béton (pH entre 12 et 13) se trouve progressivement modifié par la neutralisation de l'alcalinité du ciment pour atteindre un pH de l'ordre de 9. La chute du pH à certains niveaux empêche la protection des armatures et entraine leur dépassivation comme indiqué dans le **tableau I. 4. [BER 90-B].**

Tableau I. 4: *Etat de corrosion d'armature selon le pH du béton* ***[BER 90-B].***

pH du béton	Etat de corrosion de l'armature
< 9.5	Commencement de corrosion
8	Disparition du film passif sur la surface d'acier
< 7	Corrosion rapide d'armature

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Un excès à la fois de CO_2 et d'eau dans la solution interstitielle engendre une carbonatation totale du béton par dissolution de $CaCO_3$ et la formation de bicarbonate de calcium selon l'équation de cette **réaction I. 27.**

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2 \qquad \textbf{(Eq I. 27)}$$

Dans ce cas, le pH de la solution interstitielle peut descendre à 6. **La figure I. 6** montre l'évolution de la vitesse de corrosion de l'armature avec le pH de la solution interstitielle du béton **[HOU 84].**

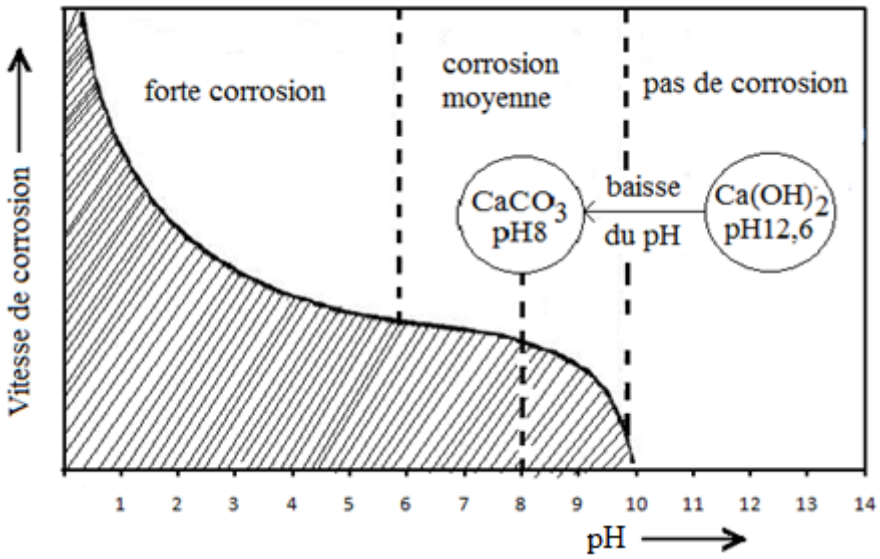


Figure I. 6**: Vitesse de corrosion de l'acier en fonction de pH de la solution interstitielle du béton **[HOU 84].

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

$$CO_2 + 2XOH \rightarrow X_2CO_3 + H_20 \qquad \textbf{(Eq I. 28)}$$

Avec X= Na ou K

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

$$X_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaC0_3 + 2XOH \qquad \textbf{(Eq I. 29)}$$

Avec X = Na ou K

La carbonatation est un phénomène progressif qui, avec le temps, atteint des couches de plus en plus importantes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

La vitesse de carbonatation est fonction de nombreux paramètres dont les plus importants sont la perméabilité et le taux d'humidité relative du milieu ambiant **(Tableau I. 5).** Dans les environnements secs, la quantité d'eau est insuffisante pour dissoudre le CO_2, alors que dans les environnements très humides, le béton étant saturé, la diffusion de CO_2 est considérablement ralentie.

Tableau I. 5 : *Dépendance entre l'humidité relative, la carbonatation du béton et la vitesse de corrosion.*

HR (%)	Carbonatation du béton	Corrosion	Référence
HR > 70	Très faible	faible	**[CAH 93]**
30 <HR< 50	Moyenne même après un temps d'exposition important	Moyenne	**[CAH 93]**
60<HR<70	importante	élevée	**[CAP 91]**

De très fortes teneurs, dans un béton, en cendres volantes (>30%) et en laitiers (>50%) peuvent accélérer significativement sa vitesse de carbonatation.

La carbonatation commence donc à la surface du béton et concerne une certaine épaisseur (dite profondeur de carbonatation) de ce matériau. Cette profondeur notée (X_c) est généralement déterminée à l'aide d'un indicateur coloré. Elle peut aussi être déterminée par une détection plus fine (diffraction d'électrons, etc.) de la présence de carbonate dans le béton.

Venuat et Alexandre **[VEN 68]** ont montré d'après une hypothèse couramment admise, que la profondeur de carbonatation correspond à une valeur particulière de la teneur en dioxyde de carbone dans le béton.

Pour déterminer la diffusivité apparente D' de la carbonatation, la profondeur de carbonatation X_c est mesurée à divers âges t. Dans une première approximation, ces grandeurs sont reliées par la loi de Fick qui donne :

$$X_c = (D't)^{1/2} \qquad \textbf{(Eq I. 30)}$$

Cette approximation n'est pas rigoureuse car la loi de Fick ne convient pas en présence de réaction chimique. Toutefois, dans la pratique, c'est cette méthode qui est utilisée.

II. 8. 7. Les ions chlorure dans le béton

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

II. 8. 7. 1. Chlorure libres et chlorure liés

Que ce soit au niveau national ou au niveau mondial, d'innombrables structures en béton armé présentent un état de détérioration avancé provoqué par la corrosion des armatures induite par les ions chlorures.

Les chlorures agissent dans les mécanismes de corrosion en diminuant la résistivité de l'électrolyte et en favorisant un amorçage plus rapide de la corrosion en dépassivant la couche superficielle. La corrosion qui en résulte sous forme de piqûres à la surface de l'acier est une corrosion localisée. Les ponts et les viaducs sont les ouvrages les plus affectés puisqu'ils sont exposés à l'action combinée des intempéries et des sels.

Les chlorures présents dans le béton peuvent provenir de deux sources différentes. Soit, ils sont présents au moment du gâchage : utilisation d'eau contenant des chlorures ou agrégats contaminés. Soit ils proviennent de l'environnement (atmosphère marine, sels de déverglaçage, produits chimiques) et ont diffusés dans le béton.

Les chlorures existent sous deux formes dans le béton :

- Les chlorures libres qui sont dissous dans la solution interstitielle. Ces derniers sont la cause de la corrosion des armatures lorsque leur teneur au niveau des armatures dépasse la valeur critique.
- Les chlorures, adsorbés physiquement sur les parois des pores et qui ne participent pas aux phénomènes de corrosion. Les chlorures liés sont combinés à des hydrates du ciment soit par absorption (avec le gel S-C-H) ou par réaction chimique avec l'aluminate tricalcique (C_3A) pour former le trichloro-aluminate (composé relativement stable dans le béton) selon la réaction **d'équation I. 31**:

$$CaCl_2 + C_3A + 10\,H_20 \rightarrow C_3A.CaCl_2.10H_2O \qquad \textbf{(Eq I. 31)}$$

Au MEB, le chloro-aluminate apparaît comme des aiguilles enchevêtrées **(Figure I. 7).**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

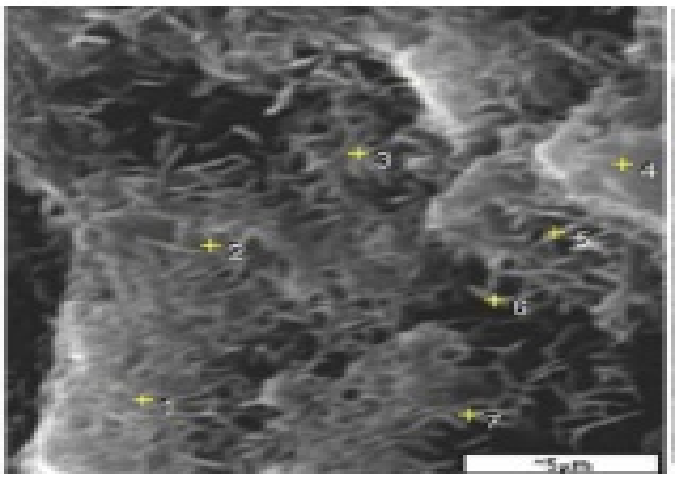


***Figure I. 7**: Observation au MEB de chloro aluminate à 1300°C*

[CHA 05].

D'après certains auteurs, il ne suffit pas que l'acier soit dépassivé suite à l'action des chlorures pour que la corrosion se produise. Il faut aussi qu'il existe des piles de corrosion crées par les hétérogénéités à l'interface entre le matériau métallique et le milieu environnant. Ces hétérogénéités sont, par exemple, liées à un gradient d'alcalinité qui peut être dû soit à une variation de la teneur en alcalis dans le ciment, soit au délavage ou bien à la non uniformité du degré de carbonatation **[RAH 86-B]**.

II. 8. 7. 2. Mécanisme de corrosion de l'acier par les chlorures.

Le mécanisme de dépassivation par les ions chlorure tient compte généralement de l'adsorption, de la destruction locale du film d'oxyde et de la formation des complexes solubles. En effet, les chlorures ayant atteint l'armature attaquent l'acier initialement passivé, en certains points localisés. Le film passif initialement formé grâce à l'alcalinité du milieu est alors détruit localement et laisse apparaître des zones anodiques où l'acier est dissous. Le reste de la surface qui est encore passivée correspond aux zones cathodiques. La surface des zones cathodiques étant bien plus importante que celle des zones anodiques, la dissolution de l'acier croit en profondeur plutôt qu'en surface de l'acier formant ainsi des piqûres ou des cavernes. Le mécanisme de ce type de corrosion est complexe car la composition de la solution à l'intérieur de la piqûre est modifiée par rapport à celle de la solution interstitielle qui l'entoure.

Au sein de la piqûre, les ions chlorures s'associent avec l'ion hydrogène de l'eau pour former de l'acide chlorhydrique selon **les équations I. 32 et I. 33.**

$$Fe^{2+} + Cl^{-} + H_2 0 \rightarrow FeOH^{+} + H^{+}Cl^{-} \qquad \textbf{(Eq I. 32)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$H^+Cl^- \rightarrow H^+ + Cl^- \qquad \textbf{(Eq I. 33)}$$

Ces réactions acidifient la solution dans la piqûre, abaissant fortement le pH entre 3,8 et 5. Les ions chlorure régénérés continuent d'être actifs pendant tout le processus de corrosion qui est ainsi auto-catalysé.

Les ions hydroxyde de la phase interstitielle du béton se combinent alors avec les ions ferreux Fe^{2+} ayant diffusés hors de la piqûre pour donner les produits de corrosion. Pour étudier la stabilité des produits formés, Medgyesi et al **[MED 88]**, ont mis en évidence la formation de la rouille verte chloruré type1. Cette rouille est stable en absence d'oxygène. Par oxydation, elle modifie d'avantage la morphologie de la couche passive en donnant le composé FeOOH puis les ions complexes $FeCl_3^-$ qui consomment les ions OH^- présents selon les réactions **d'équations I. 34 et I. 35 [MED 88]** :

$$Fe + 3Cl^- = FeCl_3^- + 2e^- \qquad \textbf{(Eq I. 34)}$$

$$FeCl_3^- + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 3Cl^- \qquad \textbf{(Eq I. 35)}$$

Tant que la solution à l'intérieur de la piqûre est acide, la dissolution de l'acier reste active et les piqûres croissent en profondeur. Ce mécanisme est schématisé par le modèle de Ming-Teet al **[LIA 05]** **(Figure I. 8)**. Les piqûres continuent de croître si la concentration locale en ions chlorure est suffisante (la concentration des chlorures doit augmenter tandis que celle des ions hydroxyde doit diminuer). Si ce n'est pas le cas, la repassivation de l'acier est possible.

Ainsi, une trop faible concentration en ions chlorure dans la solution interstitielle ne détruira pas le film passif. Il existe donc une teneur critique en ions chlorure ou un rapport en concentration chlorure/hydroxyde noté R = $[Cl^-]$ / $[OH^-]$. Dès que le rapport R dépasse le seuil critique, la solution est instable : elle devient plus acide. Cette instabilité correspond à la formation de produits de corrosion qui, en présence d'oxygène ne protègent pas l'acier.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

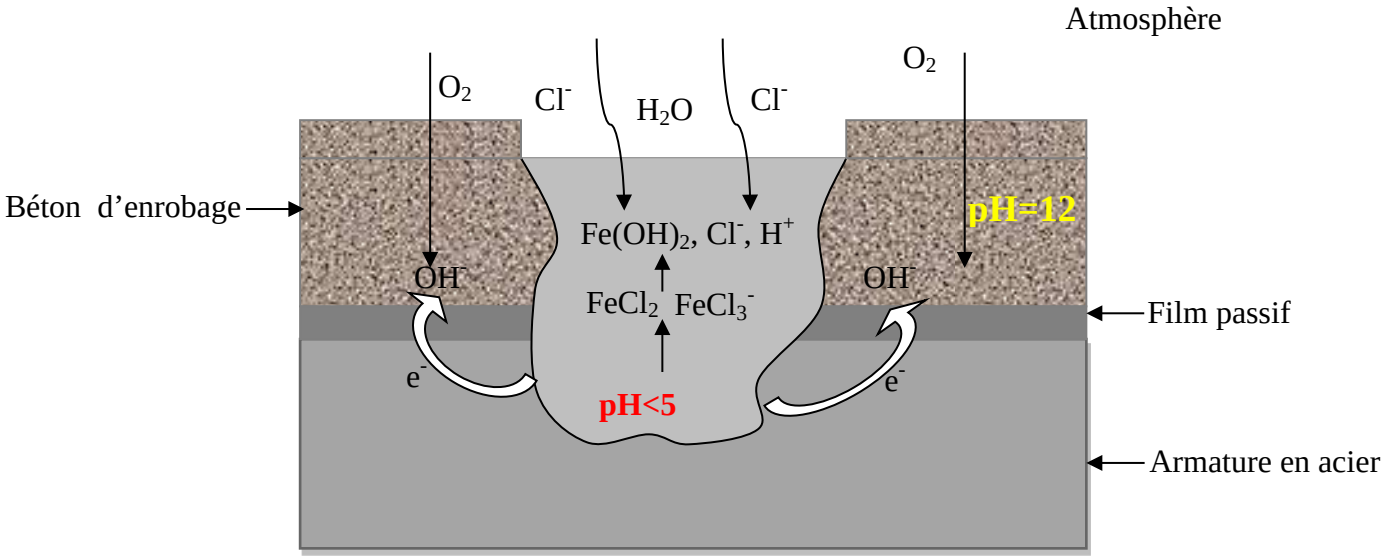


***Figure I. 8**: Mécanisme de dégradation des armatures dans le béton en présence des ions Cl^-* **[LIA 05].**

Si un niveau élevé d'ions chlorure atteint la barre d'armature, l'attaque peut impliquer une surface plus grande. Ainsi, la morphologie de piqûres devient moins évidente. Le mécanisme demeure toutefois le même **[LIA 05]**.

III. Diffusion des chlorures dans le béton

III. 1. Introduction

Les ions chlorure peuvent pénétrer dans le béton par divers mécanismes. Le premier est un entrainement (mécanique) de ces corps par l'eau qui pénètre dans le béton sous l'action d'une humidification ou d'une pression. Ce mécanisme est lié à la perméabilité du béton. Le second mécanisme concerne un béton constamment humide (saturé d'eau) au contact d'une solution saline. La pénétration est alors due à un gradient de concentration, donc à une diffusion. Lorsque le béton est légèrement saturé, le transport des ions chlorure dans le béton se fait par convection.

III. 2. Modèle de diffusion des chlorure

Les ions Cl^- libres dans la solution interstitielle du béton sont responsables de la corrosion des armatures. Ils pénètrent généralement du milieu environnant. Leur concentration est forte en surface et faible à cœur. Leur diffusion se fait sous l'action d'un

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

gradient de concentration. Ces chlorures libres sont ainsi susceptibles d'atteindre en quantité suffisante l'armature et de provoquer sa dépassivation.

La vitesse de pénétration des chlorures libres dans les pores du béton varie suivant les conditions d'exposition. Elle peut être décrite par un processus de diffusion. De nombreux modèles reposent sur la deuxième loi de Fick où la concentration C(x, t) en chlorures, à une profondeur x au bout du temps t, vérifie l'équation :

$$\frac{dC}{dt} = D\frac{d^2C}{dx^2} \qquad \textbf{(Eq I. 36)}$$

Avec :

C : La teneur en chlorure (mole/m^3)

t : temps (s)

D : Coefficient de diffusion de l'espèce (m²/s)

x: La profondeur de pénétration (m)

Différentes solutions de l'équation de Fick ont été proposées impliquant une fonction d'erreur **[BER 90-B, HOU 84, CAH 93, CAP 91, VEN 68, CHA 05, RAH 86-B, MED 88, LIA 05, MEJ 99, YAN 03, WAN 05]**. Dans un milieu semi infini nous avons :

$$C(x,t) = C_0\left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad \textbf{(Eq I. 37)}$$

La solution suivante peut être utilisée avec une bonne approximation pour déterminer le coefficient de diffusion des chlorures dans le béton.

$$LnC(x,t) = LnC_0 - \frac{x^2}{4Dt} \qquad \textbf{(Eq I. 38)}$$

Dans ces expressions C_0 est la concentration en ions chlore à la surface de l'échantillon.

A l'échelle pratique, le coefficient de diffusion est déterminé soit par la technique de cellule de diffusion (sans ou avec application d'un champ électrique), soit par la méthode de profil de concentration. Dans les deux cas, la teneur des chlorure libres est mesurée au cours du temps et pour différentes épaisseurs d'enrobage. Le profil de concentration des chlorures obtenus permet d'évaluer leur teneur et d'en déduire leur coefficient de diffusion.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. 3. Rapport critique de l'amorçage de la corrosion des aciers en milieu simulant le béton

Le processus de corrosion des armatures peut s'amorcer lorsque les chlorures atteignant l'armature sont en quantité suffisante pour dépassiver l'acier. Cette concentration, est généralement connue sous le terme de teneur critique en ion chlorure ou rapport critique R des ions activant Cl^- par rapport aux ions passivant OH^- **[HAU 67]**. Cependant, à ce jour, aucun accord sur la valeur de cette teneur critique n'a été signalé. Sur le plan pratique, les paramètres qui peuvent influer cette teneur critique sont : le dosage en ciment (et le rapport Eau/Ciment), la valeur du pH, la nature du ciment (fixation de chlorure, etc.) et celle des additifs éventuels (cendres, etc.), la température moyenne, la teneur en oxygène et l'humidité du béton **[GLA 00, RED 02, JUS 98, CAS 72, ANN 07, ANN09]**. C'est pourquoi, plusieurs études ont été portées sur ce sujet et plusieurs techniques ont été adoptées pour la détermination de cette concentration. Moreno et al **[MOR 04]** ont considéré que la dépassivation se produit lorsque la concentration en chlorure dans le béton est comprise entre 0,1 et 2 % par poids de ciment. Ceci se traduit sur la courbe de polarisation par un saut de potentiel d'environ -100 mV comme le montre la **figure I. 9**. D'autres auteurs relient la dépassivation à une valeur bien déterminée de la densité de courant de corrosion **[KHA 08]**.

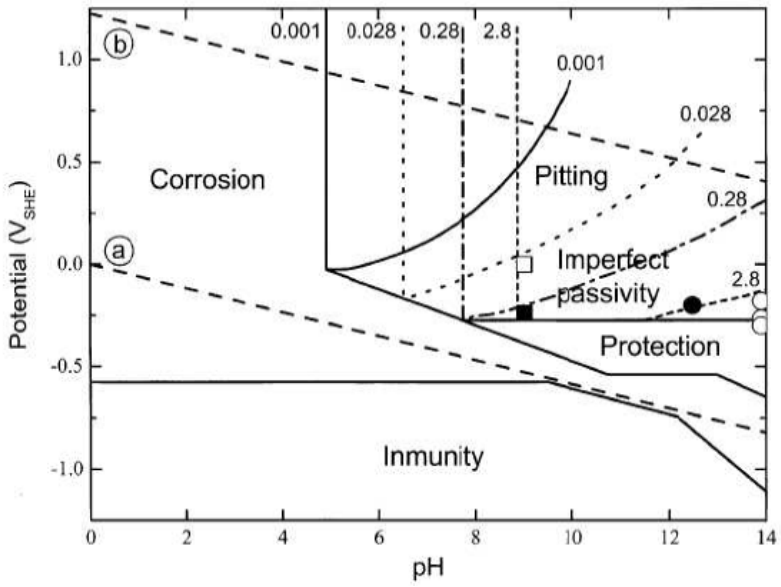


***Figure I. 9** : Courbe de polarisation d'un acier au carbone à pH 12,7 dans des solutions saturées en $Ca(OH)_2$ contaminées par plusieurs concentrations en Cl^-* **[MOR 04].**

Selon Raharinaivo **[RAH 86],** le seuil de dépassivation à partir duquel la corrosion des armatures est amorcée, est associé à un changement de la nature des produits d'oxydation à la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

surface de l'acier. L'hydroxyde formé est instable, contient du chlore et se transforme en rouille verte avant de donner finalement l'oxyde ferrique hydraté contenant du chlore. Lorsque la diffusion des chlorure s'effectue dans un milieu carbonaté superficiellement, le seuil de dépassivation est atteint plus rapidement et la corrosion est aggravée **[TUU 82].**

Selon Schiessl **[SCH 90]**, la valeur moyenne du rapport $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ suffisante pour amorcer la corrosion des aciers, dans une solution alcaline dont l'intervalle de pH est de 11,6 à 12,4, est de l'ordre de 0,6. Si le pH est de 13,2, le rapport critique est de l'ordre de 0,83. Les mêmes valeurs ont été trouvées par David **[DAV 09]**, Manera **[MAN 08]**, Assouli et al **[ASS 05],** Saremi et al **[SAR 02].**

Gouda et al, ont défini un seuil critique R= $[Cl^-]/[OH^-]$ entre 0,26 et 0,8 **[GOU 70, GON 90]**. Cet intervalle de seuil est proche de celui trouvé par Andrade et Castellote **[AND 02, CAS 01]**.

III. 4. Rapport critique d'amorçage de la corrosion dans le béton durci

La difficulté de mesurer la teneur en ions OH^- dans le béton au contact de l'acier, a conduit les chercheurs à utiliser un autre type d'indication, à savoir le pourcentage en ions chlore par rapport au poids de ciment ou de béton. Cependant, cette teneur critique varie d'une étude à une autre.

Des essais de laboratoire **[BAR 92]** suggèrent que la propagation de la corrosion commence pour une concentration en ions chlore de l'ordre de 0,5% en poids de ciment **(Figure I. 10)**.

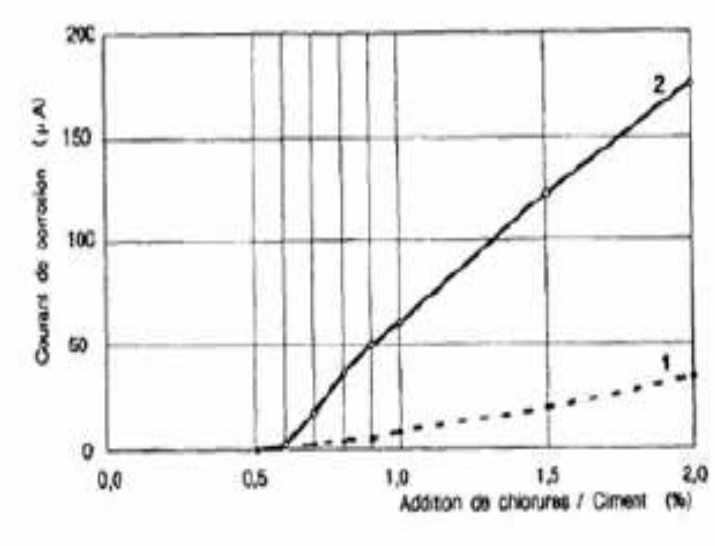


***Figure I. 10**: Influence du pourcentage de chlorures introduits dans le béton [E/C = 0.60] sur le courant de corrosion - après 100 jours (courbe 1) - après 1 an (courbe 2) **[BAR 92]**.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

D'après Broomfield **[BRO 94]**, le rapport critique appartient à l'intervalle [0,6 ,1]. Ceci correspond à un seuil critique dans le béton qui varie entre 0,2 à 0,4% par rapport à la masse de ciment. Alors que Husain et al **[HUS 95]** ont montré que la teneur critique en ions chlorures libres, d'initiation de la corrosion dans un mortier varie entre 0,14 et 0,22% par poids de ciment.

Enfin, d'autres auteurs **[THO 96, LAM 91]**, indiquent que les teneurs critiques en ions chlorures dans le béton sont de 0,5% à 0,7% et de 1,6% à 2,5% par poids de ciment.

Le tableau I. 6 regroupe les différents valeurs des teneurs critiques en ions chlorure relatives à des études menées par plusieurs chercheurs. Ces travaux sont réalisés soit dans le mortier soit dans le béton durci.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

***Tableau I. 6**: Teneurs critiques en ions chlorures déterminées dans le cas des solutions, du mortier, du béton ou des structures exposées soit au laboratoire soit à l'extérieur.*

Teneur en chlorures par poids de ciment (%)	Types d'exposition	Matériau	Références
0,17-1,4	extérieure	structure	Stratful et al **[STR 75]**
0,2-1,5	extérieure	structure	Vassie**[VAS 84]**
0,25-0,5	laboratoire	mortier	Elsener et Böhni**[ELS 86]**
0,3-0,7	extérieure	structure	Henriksen**[HEN 93]**
0,32-1,9	extérieure	béton	Treadaway et al **[TRE 89]**
0,4	extérieure	béton	Bamforth et Chapman-Andrews **[BAM 94]**
0,4	laboratoire	pâte	Page et al **[PAG 86]**
0,4-1,6	laboratoire	mortier	Hanson and Sorensen **[HAN 90]**
0,5-2	laboratoire	béton	Schiessl et Raupach**[SCH 90]**
0,5-1,4	laboratoire	béton	Tuutti**[TUU 93-C]**
0,6	laboratoire	béton	Locke and Siman**[LOC 80]**
1,8-2,2	extérieure	structure	Lukas **[LUK 85]**
0,11-0,94	laboratoire	béton	Shuang et Heng-jing**[SHU 11]**
0,1-2	laboratoire	béton	Jinxia et al **[JIN 11]**
2,2%	laboratoire	béton	Bouteiller et al **[BOU 13]**
0,78-0,93	laboratoire	structure	Oh et al **[OH 03]**
1,8-2,9	laboratoire	béton	Patterson et al **[PET 93]**

III. 5. Nature des produits de corrosion

Dès que le rapport $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ dépasse le seuil critique, la solution interstitielle est instable. Ces instabilités correspondent à la formation de produits de corrosion. L'évolution de ces produits de corrosion se déroule en plusieurs étapes caractérisées par la formation de produits intermédiaires différents. Dans un premier stade de la corrosion, c'est-à-dire lorsque le fer commence à se dissoudre que ce soit en milieu aqueux neutre ou basique, il se forme de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ où le fer est divalent (Fe^{II}). Ensuite ce composé se transforme en rouille vertes lesquelles sont stables uniquement en absence d'oxygène. Ces rouilles vertes comportent à la fois du fer divalent (Fe^{II}) et du fer trivalent (Fe^{III}) **[REZ 88]**. Par oxydation cette rouille verte se transforme en composés plus fréquents, dans lesquels le fer est trivalent, qui sont la lépidocrocite (γ-FeOOH), la goethite (α-FeOOH), l'akaganeite (β-FeOOH) ou la magnétite (Fe_3O_4) **[MID 84]** et dont la nature et le pourcentage dépendent du rapport critique R **(Figure I. 11)** **[RAH 98]** et d'autres facteurs tels que la température.

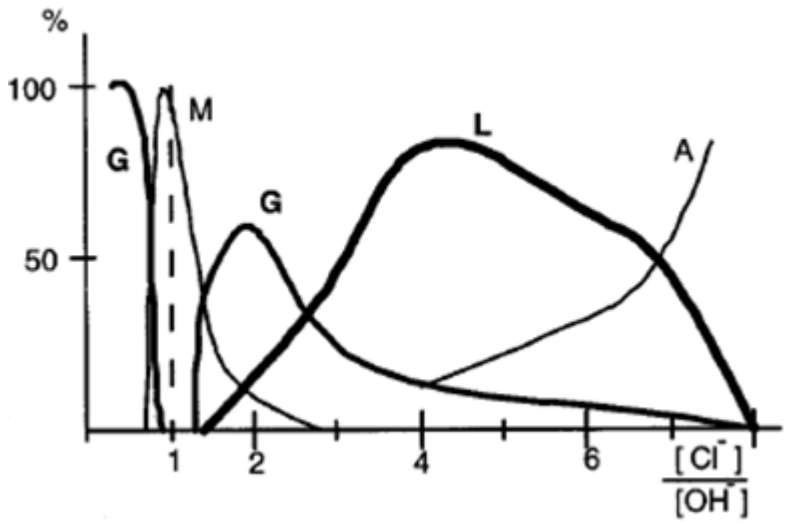


Figure I. 11 *: Produits de corrosion du fer dans un milieu selon le rapport [Cl⁻] / [OH⁻]* ***[RAH 98].***
(G : goetite (α-FeOOH) ; L : lépidocrocite (γ-FeOOH) ; A :akaganéite (β-FeOOH) ; M :magnétite(Fe_3O_4)).

- Selon Raharinaivo et Al **[RAH 98]** en absence d'oxygène les produits de corrosion sont de couleurs très sombres et sont mous. Ceci correspond à la transformation de la rouille verte en magnétite.

- Lorsque les produits de corrosion forment des strates, la teneur en chlorure est variable. Ces produits proviennent des diverses transformations de la rouille verte en rouille ordinaire. Au cours de ces transformations, les ions chlorure sont en grande partie éjectés de la structure cristalline et se trouvent à l'état dissous dans la solution. Ils sont donc régénérés et peuvent être considérés comme catalyseurs de réaction.

Dans le cas de béton carbonaté **[REF 97]**, les analyses ont montré que les produits de corrosion se présentent en deux couches. La couche interne est dense et renferme principalement de magnétite (Fe_3O_4) avec une faible quantité de goethite (α-FeOOH) et de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

lépidocrocite (γ-FeOOH). Alors que, la couche externe contient seulement de la lépidocrocite et de la goethite.

IV. Inhibition de la corrosion des armatures du béton

IV. 1. Les inhibiteurs de corrosion

L'emploi des inhibiteurs de corrosion représente l'un des moyens de protection contre la dégradation des structures en béton. Il s'agit d'un procédé pratique ayant un coût modéré **[TRA 87, MEC 06, NMA 88, BER 94, JAZ 90]**. Par conséquent, cette technique ne cesse de gagner du terrain dans différents domaines relatifs à la protection des métaux.

Un inhibiteur de corrosion est une substance qui, ajoutée en faible quantité dans un milieu corrosif, diminue l'intensité de corrosion du métal tout en conservant ses différentes caractéristiques physico-chimique. Cette substance doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne doit pas influencer la stabilité des autres espèces contenues dans ce milieu **[DRY 98]**.

Il existe deux types d'inhibiteurs pour le béton: ceux adjuvantés au béton frais pendant le malaxage désignés par inhibiteurs préventifs (sont généralement des inhibiteurs minéraux) et les inhibiteurs appliqués sur le béton durci dits inhibiteurs migrateurs ou curatifs (sont surtout des inhibiteurs organiques).

IV. 2. Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin et rarement en milieu acide **[SCH 73]**. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc… et parmi, les cations inhibiteurs, on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+}.

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé **[SCH73, NOR 65, LAN 97, TRA 70, NMA 92]**.

IV. 3. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[ELS 99]. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine ($-NH_2$), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate ($-PO_3H_2$), sulfonate ($-SO_3H$), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

IV. 4. Critère d'efficacité

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal, de la température et des concentrations utilisées. Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères **[BER 81]** :

- réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal,
- être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants,
- être soluble et dispersible dans le milieu,
- être efficace à faible concentration,
- respecter les normes de non-toxicité,
- être peu onéreux,
- dans le cas du béton, un inhibiteur ne doit pas nuire aux propriétés mécaniques (résistance à la compression et à la traction) et physico-chimique du béton (réactions alcali-granulats, réactions avec les composants du ciment durci, etc).

Pour tous les types de mécanismes d'action des inhibiteurs, le pouvoir protecteur des films formés caractérise l'efficacité inhibitrice, c'est-à-dire la diminution de la vitesse de corrosion. Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur est exprimé par l'équation suivante **[ZUC 00, VAR 08]**:

$$pouvoir\ protecteur\ (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100 \qquad \textbf{(Eq I. 39)}$$

i_{corr} et i_{corr}^{inh} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. 5. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton : Synthèse bibliographique

L'efficacité d'un grand nombre de produits chimiques utilisé en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les armatures du béton, est étudiée depuis les années 60 **[NUR 00]**. Parmi les premières molécules étudiées comme inhibiteurs de corrosion dans le béton sont le nitrite de sodium et de calcium. Le nitrite de sodium engendre une diminution de la résistance du béton à la compression et de possibles alcali-réactions à cause du cation sodium. C'est pourquoi, il fut abandonné au profit du nitrite de calcium. Ce dernier ne modifie pas les propriétés mécaniques du béton et présente une bonne comptabilité avec les fumées de silice **[BER 90-A]**.

Les aminoalcools et les amines sont également des composés largement utilisés comme inhibiteurs de corrosion des armatures dans le béton. Ces inhibiteurs ont été abondamment utilisés surtout en mélanges avec leurs sels correspondants ainsi qu'avec les acides organiques et inorganiques. Ils ont représenté des composants essentiels de plusieurs produits commercialisés ayant des formulations complexes.

Montemor **[MON 05]** a signalé que l'utilisation d'un inhibiteur organique aminoalcool pour des structures déjà corrodées présente certains résultats satisfaisants. Ceci est en bon accord avec les travaux de Wombacher et Maeder **[WOM 04].** D'autre part et dans le cadre d'étude portant sur des poutres en béton, Muralidharan **[MUR04]** affirme que l'utilisation de concentrations très faibles d'inhibiteurs mixtes à base d'aminoalcoolsn'est pas efficace. Selon les travaux de Brown et al **[BRO 01]** ainsi que ceux de De Scutter **[DE 04],** la résistance à la compression du béton augmente de 20 % lorsqu'il est adjuvanté de produits aminoalcools.

Selon d'autres études **[MOR 09]**, l'inhibiteur alkylaminoalcool est capable de réduire la vitesse de corrosion du béton exposé à un environnement marin, lorsque la teneur en chlorure est inférieure à 0,16 % par poids de ciment. Au-delà de ce pourcentage, l'efficacité de ces composés organiques devient négligeable.

Dans une étude antérieure **[MEC 08]**, Mechmeche et al ont testé l'effet migrateur de tri-étanolamine dans une cellule de diffusion. Ils ont remarqué que cet inhibiteur est capable de diffuser au cours du temps. Sa présence a été détectée à différentes épaisseurs d'enrobage du mortier. La quantité d'inhibiteur diffusée a ralenti la corrosion.

D'autres chercheurs **[TRA 05]** ont indiqué, que les inhibiteurs adjuvants à base de benzoate et des dérivés d'amine sont capables d'inhiber la corrosion de l'acier dans le béton carbonaté. Ces inhibiteurs agissent par la formation d'une couche dont l'efficacité est assurée pour des longues durées de vieillissement. Les mêmes auteurs ont révélé que, l'acide

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

benzoïque et le 2-amino acide benzoïque sont les inhibiteurs adjuvants les plus efficaces vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le béton carbonaté.

Les chromates et les nitrites, sont aussi des inhibiteurs utilisés depuis les années 70. Ces inhibiteurs régissent avec les ions des métaux corrodés et augmentent la polarisation de l'anode en produisant des couches passives minces ou de film de sel qui adhèrent l'anode **[LAN 93]**. Dans une étude récente, Joshua et al **[JOS 14]** ont montré l'effet bénéfique de chromate et nitrite de sodium contre la corrosion des armatures dans le béton. Les mêmes auteurs ont montré une augmentation de la résistance à la compression du béton adjuvanté par K_2CrO_4. Cependant, la présence de $NaNO_2$ dans l'eau de gâchage entraine une réduction de sa résistance à la compression.

Moins toxiques pour l'environnement que les chromates et les nitrites, les phosphates sont plus largement utilisés. Ces molécules sont considérés comme des inhibiteurs de corrosion efficaces du fer et de l'acier dans des milieux proches de la neutralité et aérés naturellement **[SUR 95]**.

Nancollas **[NAN 83]** a montré que, les phosphates renforcent les couches protectrices de carbonate de calcium formées sur les surfaces métalliques, en agissant aussi bien sur les conditions de précipitation de $CaCO_3$ à partir de solutions surchargées qu'en modifiant les conditions de formation du film protecteur. Dans le même travail, Nancollas a montré qu'au lieu du film ferri-calcique habituel, le polyphosphate participe à la formation d'un mélange d'orthophosphates de calcium et de fer déposé superficiellement **[NAN 83].**

Dans leur étude réalisée dans le béton, Koudela et al **[KOU 82],** ont montré que le monohydrogéno-phosphate de sodium (Na_2HPO_4) présente de véritables propriétés inhibitrices. L'effet inhibiteur est particulièrement dû à l'alcalinisation du milieu corrosif (pH de 8,5 à 9) et à la formation de couches protectrices à base de phosphates ferrique insolubles et de Fe_2O_3.

D'autres composés à base de phosphate, sont utilisés pour inhiber la corrosion des armatures dans le béton, nous citons particulièrement le mono-fluorophophate de sodium (Na_2PO_3F) **[NGA 03, NOB 04]**. Toutefois, ce dernier perd son efficacité quand le béton est fortement chloruré ou totalement carbonaté.

Dans le cadre d'une étude récente, Xian Ming et al **[XIA 00]** ont montré que le mélange de trois inhibiteurs dans le mortier frais augmente la résistance de polarisation de l'acier et réduit par conséquent, la vitesse de corrosion. Ces auteurs ont proposé un classement de l'efficacité dans l'ordre croissant suivant :

0,05 disodiumβ-glycerophospate < nitrite de sodium 0,5M < 0,05M de N, N-diméthyléthanolamine

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Jusqu'à1998, les données sur l'efficacité de ces produits étaient, pour l'essentiel, restreintes à des études réalisées en collaboration avec les fabricants, limitant de ce fait leurs objectivité. Depuis 2000, un nombre croissant de publications sont disponibles, notamment les proceedings du projet européens COST 521 (1997-2002) **[TRI 00, ELS 00, ELS 02]** dans lesquels les mêmes produits que ceux utilisés dans nos travaux ont été étudiés.

L'application d'inhibiteurs de corrosion à la surface du béton durci est actuellement très utilisée. C'est une méthode curative qui tente de réduire la vitesse de corrosion d'armature déjà corrodées. Néanmoins, la recherche vise à répondre aux questions suivantes :

- Les inhibiteurs de corrosion arrêtent-ils ou au moins retardent-ils la corrosion dans un béton carbonaté et/ou contaminé par les chlorures ?
- Quelles concentrations en inhibiteur sont nécessaires au niveau de l'acier pour qu'il soit efficace ?
- Quels types d'inhibiteurs peuvent augmenter le seuil critique d'initiation de la corrosion, combien de temps reste-t-il efficace au niveau de l'armature et comment relier ce temps à l'extension de la durée de vie de la structure ?
- Ces inhibiteurs ont-ils des effets néfastes sur les propriétés du béton, son aspect et sa durée de vie ?

Si l'efficacité des inhibiteurs de corrosion du béton est parfaitement démontrée en laboratoire, elle reste à prouver sur les ouvrages en béton armé.

IV. 6. Les inhibiteurs modifiant le rapport critique $[Cl^-]/[OH^-]$ d'initiation de la corrosion

Comment augmenter le rapport critique $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ d'initiation de la corrosion des armatures dans le béton ? Quel type d'inhibiteur peut augmenter ce rapport critique et durant combien de temps reste-t-il efficace ? Ce sont des questions qui préoccupent les spécialistes du béton et sont toujours restées sans réponse. Malgré l'importance du sujet et du rapport $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ dans le contrôle de la corrosion des armatures du béton, très peu d'études ont été menées dans ce cadre.

Jamil et al **[JAM 03]** ont montrés que l'inhibiteur amino-alcool agit efficacement contre la corrosion des armatures dans le béton. Les résultats d'impédance électrochimique ainsi que ceux de l'XPS **(Figure I. 12a et b)** montrent que la couche d'inhibiteur se forme progressivement sur la totalité de surface de l'acier en bloquant les sites actifs. Il en résulte une augmentation de l'impédance du système. La couche d'inhibiteur n'est pas épaisse mais

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

elle est uniforme et homogène et se comporte comme, barrière isolante, dont le comportement au cours du temps se rapproche de celui d'un condensateur. En outre, cette couche semble avoir la capacité de lier les chlorures à travers les groupes aminés protonés formés pendant le déplacement initial des couches hydratées. Il en résulte une augmentation de seuil critique [Cl^-] / [OH^-] d'amorçage de la corrosion.

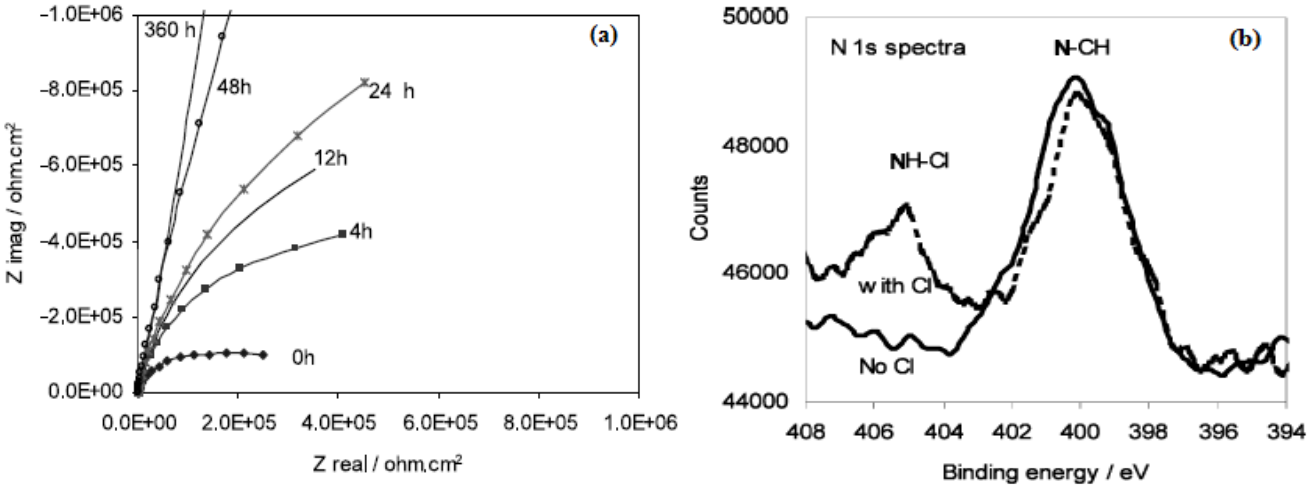


Figure I. 12** : Diagrammes d'impédance obtenus pour les échantillons immergés dans la solution contenant 2 g / l de NaCl avec 1% d'inhibiteur (a), et les spectres XPS de l'ionisation N 1s. (b)* ***[JAM 03].

Une autre étude **[YAH 13]** a montré l'effet bénéfique d'un inhibiteur à base de phosphate sur le seuil critique d'amorçage de la corrosion. Les résultats montrent que la présence des ions PO_4^{3-}dans un milieu simulant le béton chloruré avec un rapport [Cl^-] / [OH^-] = 3et avec un [PO_4^{3-}] / [Cl^-] = 1, entraine la formation d'une couche de phosphate ferreux ($(Fe_3)(PO_4)_2$) qui se transforme au cours du temps et en présence d'oxygène en phosphate ferrique. Cette couche protège l'acier contre l'attaque par les chlorures **(figure I. 13)**.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

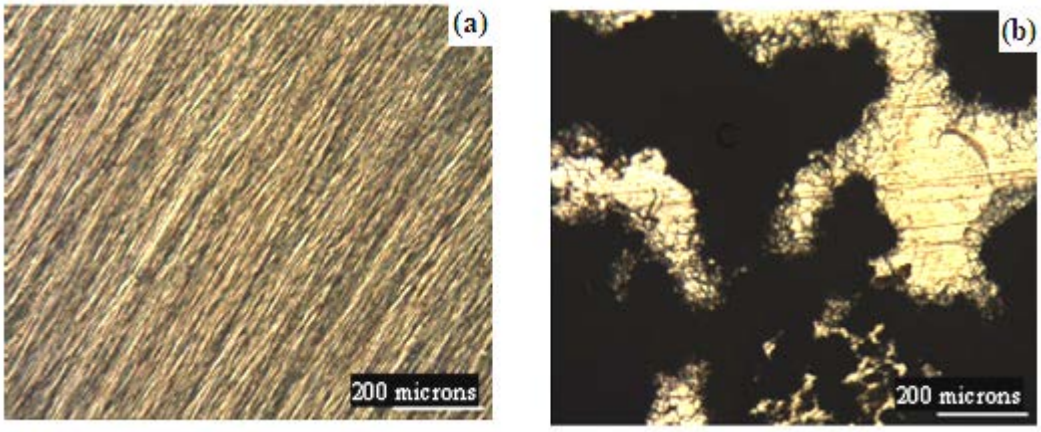


Figure I. 13 *Micrographies des électrodes après avoir effectué des courbes de polarisation anodique* ***[YAH 13]****:*
(a) Milieu simulant le béton+ Cl^- + PO_4^3, $[PO_4^{3-}] / [Cl^-] = 1$
(b) Milieu simulant le béton+ Cl^-, $[Cl^-] / [OH^-] = 3$

IV. 7. Inhibition de la corrosion par les phosphates

Grâce à leur non-toxicité, de nombreuses municipalités ont utilisé des inhibiteurs à base de phosphates pour lutter contre la corrosion de l'acier. Cependant peu d'entre elles ont fait un suivi sérieux des effets de ce traitement afin d'élucider leur mécanisme d'action et d'expliquer leur efficacité.

IV. 7. 1. Nature du film passivant en présence des phosphates

La composition et la structure du film passivant peuvent jouer un rôle primordial sur le comportement électrochimique de l'acier ainsi que sur la résistance même de ce film par rapport à l'attaque localisée. Il est important de comprendre le rôle des anions inhibiteurs et d'identifier leur mode d'action. Pour les phosphates, la composition du film passivant est fortement discutée et les opinions varient beaucoup d'un auteur à l'autre.

Parmi les premiers travaux effectués sur l'effet inhibiteur des phosphates, Pryor et Cohen **[PRY 51]** ont étudié le comportement du fer en milieux aéré et désaéré dans le but de connaître les mécanismes impliqués dans l'inhibition de la corrosion dans ces milieux. Ils suggèrent que l'effet inhibiteur du phosphate est dû principalement à la présence d'oxygène. En milieu désaéré, le phosphate réagit avec le fer pour former $Fe_2(PO_4)_2$ $8H_20$. Ce composé ne possède pas la propriété d'un film. Ce caractère passivant est plutôt associé à l'oxyde γFe_2O_3.

D'autres études, ont montré qu'en en milieu aéré et de pH ≤ à 6, le film passivant renferme du phosphate. Il est constitué de $Fe_3(PO_4)_2$, $8H_20$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

La présence de phosphate lié directement au film passivant a été étudiée par Thomas **[THO 70]** dans des solutions de phosphate ayant un pH variant de 7 à 13. D'après ces auteurs, le film est composé de phosphate en milieu désaéré et d'oxyde de fer en milieu aéré.

Ogura et al **[OGU 84]** excluent à leur tour la présence dans le film passivant, de phosphates en milieu neutre et légèrement alcalin. Ils suggèrent que la passivation est plutôt liée à la présence de Fe_30_4 et de γFe_2O_3.

Lumsden et Szkiarska-Smiaiowska **[LUM 78],** ont effectué des travaux dans des milieux de pH alcalin contenant le phosphate comme inhibiteur. Ils rapportent une structure de film en deux couches dont celle externe est composée de phosphate de fer et celle interne d'oxyde de fer.

Selon Boffardi **[BOF 93],** les inhibiteurs à base de phosphate (polyphosphates de sodium) sont des inhibiteurs cathodiques car ils interférent avec la réaction de réduction de l'oxygène au niveau des sites cathodiques.

En présence de calcium, il y a formation de complexes polyphosphates-calcium chargés positivement qui migrent vers les sites cathodiques et forment un film amorphe. Ce film rend l'accès à la surface métallique difficile pour l'oxygène d'où leur classification en tant qu''inhibiteurs cathodiques. D'après Mackoul **[MA 86]**, un traitement anti-corrosion à base de phosphates nécessite un pH basique de la solution**.**

D'autre part, les phosphates peuvent se lier à plus d'un site à la surface en formant des liaisons bidentate (deux liens) et même tridentate (trois liens).Saha et al. **[SAH 01]**ont étudié la cinétique d'adsorption de plusieurs inhibiteurs de corrosion à base de phosphates sur des parois corrodées. Leurs recherches ont montré que les phosphates inhibent la corrosion par chimisorption : Ils obéissent à 1'isothermed'adsorption de Langmuir. Ce sont les parties ioniques des inhibiteurs qui sont actives et se complexent avec les cations métalliques en solution. Moins ces complexes sont solubles, plus facilement ils adhèrent à la paroi de la conduite.

IV. 7. 2. Action préventive

Les inhibiteurs de corrosions type "adjuvants" sont des substances qui, ajoutées en très faible quantité dans l'eau du gâchage du béton retardent l'apparition de la corrosion. Ces inhibiteurs ont été employés depuis les années 60. C'est pourquoi, l'étude bibliographique y afférente est très riche. D'une manière générale, leur mode d'action consiste à la formation à la surface du métal d'un film qui réduit le contact acier-eau.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Monticelli et al **[MON 93]**ont montré à l'aide de plusieurs techniques, que l'utilisation de β-glycérophosphate de sodium comme inhibiteurs de corrosion de l'acier, donne naissance à la formation d'un film à la surface métallique qui augmente la résistance à la corrosion dans une solution simulant le béton contaminé par les ions chlorure. Un mélange de trois types d'inhibiteurs : β-glycérol phosphate disodique pentahydraté (GPH), l'acide 3-amino-benzoïque (3AMB) et N-phénylanthranilique (phAMB)) a été testé dans le béton carbonaté, par Criado et al **[CRI 12]**. Les résultats obtenus montrent un effet bénéfique contre la corrosion des armatures dans la solution simulant le béton en présence de chlorures et de carbonatation, et dans le mortier carbonaté immergé dans un milieu chloruré (1% NaCl).

IV. 7. 3. Action curative

Les inhibiteurs à base de phosphate introduits par imprégnation sont des solutions aqueuses. Elles s'appliquent à la surface du béton durci soit en rouleau soit par pulvérisation. Cette application doit être reprise plusieurs fois afin de s'assurer que l'inhibiteur a migré à travers l'enrobage du béton et qu'il a atteint l'armature. Ces inhibiteurs sont utilisés dans des travaux de réparation et de réhabilitation.

La littérature **[CHA 06]** a montré que le monofluorophosphate de sodium agit comme inhibiteur migrant. Il ralentit la diffusion des ions chlorure et réduit la vitesse de corrosion. Alors que, d'autres chercheurs **[DHO 00]** ont montré que le phosphate de sodium inhibe la corrosion par piqûres dans les milieux simulant le béton lorsque sa concentration est supérieure à celle des chlorures. Cependant son efficacité est perdue lorsqu'il est malaxé dans le béton.

C. Andrade et al **[AND92]**, ont étudié l'action inhibitrice de Na_2PO_3F dans le mortier en tant qu'adjuvant inhibiteur ou appliqué sur le béton durci (action curative). L'effet inhibiteur a été suivi en utilisant des techniques électrochimiques. Les résultats obtenus indiquent que Na_2PO_3F peut agir comme inhibiteur de corrosion des armatures. Son effet inhibiteur augmente lorsqu'il est utilisé en tant qu'inhibiteur curatif pour des armatures en acier ayant été corrodées par carbonatation du béton d'enrobage. Les résultats montrent que ce produit permet de réduire d'une manière significative la corrosion active, produite par des cycles d'immersion séchage du béton carbonaté dans des solutions concentrées en Na_2PO_3F.

Le travail réalisé par Jiusu Li et al **[JIU 14]** a montré qu'en tant qu'un matériau de réparation rapide pour les chaussées en béton, la pâte de ciment au phosphate de magnésium présente une excellente force de prise.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. 7. 4. Prétraitement des armatures

L'inhibition de la corrosion par prétraitement du métal de base dans une solution renfermant un inhibiteur de corrosion ne cesse de gagner du terrain dans plusieurs domaines.

Le principe consiste à traiter chimiquement (par simple immersion) le substrat métallique dans un bain à base d'inhibiteur afin de former directement une couche d'inhibiteur à la surface métallique qui augmente la résistance du matériau à la corrosion. Plusieurs paramètres peuvent être variés comme la température, l'aération, l'agitation, le pH et la composition chimique du bain.

Selon, la littérature **[KAH 03]**, le traitement de l'acier pendant un jour dans une solution contenant 10 ou 100 mM de nitrite dicyclohexylamine, conduit à une inhibition significative de la corrosion dans milieu contenant 2% NaCl + 1% Na_2SO_4. Le traitement de l'acier pendant 1 jour dans une solution renfermant 10 ou 100 mM de dihydrogéno-orthophosphate de sodium, réduit considérablement la corrosion des armatures.

L'association entre le fer (ou l'acier) et les phosphates est surtout connue par la phosphatation du fer qui permet d'obtenir une couche de phosphate de fer en surface qui augmente l'effet de barrière et l'adhérence du revêtement.

N. Etteyeb et al **[ETT 07]** ont indiqué que le prétraitement de l'acier au carbone dans une solution de phosphate pendant 2 et 72 heures, donne naissance à la formation d'une couche passive à la surface de l'acier. Cette dernière est capable de résister à la corrosion pour des longues périodes d'immersion de substrat dans un milieu simulant le béton chloruré.

Une autre équipe de chercheurs **[SIM 08]** a montré que le prétraitement de l'acier du béton dans des bains à base de phosphate enrichi en zinc, nickel et nitrate améliore considérablement la résistance à la corrosion de l'acier galvanisé en milieu simulant le béton chloruré.

Les mêmes auteurs ont testé l'efficacité de ces techniques de prétraitement pour l'acier enrobé de béton durci. L'étude analytique montre que le film de phosphate élaboré à la surface métallique change de morphologie durant la période de traitement. Après 8 jours d'immersion, l'analyse par DRX indique la présence d'hydroxy zincate de calcium ($Ca(Zn(OH)_3)_2$. $2H_2O$). Ce dernier améliore la résistance à la corrosion.

Toutes les études menées, montrent que les revêtements de phosphates jouent un rôle important dans la protection de l'acier en retardant l'amorçage de sa corrosion.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

V. Principaux objectifs de la thèse

Les armatures dans le béton sont naturellement protégées de la corrosion par l'alcalinité élevée du béton, qui assure une protection chimique en recouvrant les armatures d'un film extrêmement mince d'hydroxyde de fer plus au moins hydraté. Cependant, en présence d'eau et d'oxygène, ce film est détruit par différents agents agressifs principalement, les ions chlores. Ce phénomène de chloruration, en changeant la structure du réseau poreux, peut affecter la diffusion des ions chlorure au sein du béton.

Depuis quelques années, des inhibiteurs de corrosion sont proposés comme traitement préventif et curatif de la corrosion des armatures dans le béton. Ces inhibiteurs peuvent être appliquées à la surface ou bien ajoutés dans le béton frais lors du malaxage dont l'objectif de notre travail de thèse. Un inhibiteur à base de phosphate (le phosphate trisodique : Na_3PO_4) a été choisi pour ce travail dans le but d'étudier :

- Son effet sur le rapport critique $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ d'initiation de la corrosion de l'acier, dans un milieu simulant le béton contaminé par les ions chlorure.
- Son effet sur la diffusion des ions chlorure vers l'armature d'acier.
- Son influence sur les propriétés du mortier et sur la résistance à la corrosion de l'acier.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

VI. Références bibliographiques

[ABD 09] E.E. ABD EL AAL, S. ABD EL WANEES, A. DIAB, S.M. ABD EL HALEEM, Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel III. Measurement of pitting corrosion currents of steel in $Ca(OH)_2$ solutions under natural corrosion conditions, Corrosion Science, 2009, Vol.51, p 1611–1618.

[ABD 10] SM. ABD EL HALEEM, S. ABD EL WANEES, EE. ABD EL AAL, A. DIAB. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in $Ca(OH)_2$ solutions. Corrosion Science, 2010, Vol. 52, p 292-302.

[ALO 89] M C. ALONSO, M C. ANDRADE. The electrochemical behaviour of steel reinforcements in Na_2CO_3 and $NaHCO_3$ solutions in relation to stress corrosion cracking. Corrosion Science, 1989, Vol. 29, p 1129-1139.

[AMA 99] S. T. AMARAL, I. L. MULLER, Passivation of pure iron in alkaline solution containing silicate and sulphate-Galvanostatic and Potentiostatic studies, Corrosion Science, 1999, Vol. 41, p 747-758.

[AND 92] C. ANDRADE, C. ALONSO, M. ACHA, B. MALRIC, Preliminary testing of Na_2PO_3F as a curative inhibitor for steel reinforcements in concrete, Cement and Concrete Research 1992, Vol. 22, n°5, p 869-881.

[AND 95] C. ANDRADE, L. SOLER, X.R. NOVOA, Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete, Materials Science Forum, Electrochemical Methods in Corrosion Research,1995, V – Part 2, p 843-855.

[AND 02] C. ANDRADE, C. ALONSO, J. SARRIA, Corrosion rate evolution in concrete structures exposed to the atmosphere, Cement and Concrete Composites, 2002, Vol. 24, p 55-64.

[ASS 05] B. ASSOULI, F. SIMESCU, G. DEBICKI, H. IDRISSI. Detection and identification of concrete cracking during corrosion of reinforced concrete by acoustic emission coupled to the electrochemical techniques. NDT & E International, 2005, Vol.38, p. 682-689.

[ANN 07] K.Y. ANN, H.W. SONG, Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. Corrosion Science, 2007, Vol. 49, p 4113–4133.

[ANN 09] K. Y.ANN,J. H.AHN, J. S.RYOU, The importance of chloride content at the concrete surface in assessing the time to corrosion of steel in concrete structures, Construction and Building Materials, 2009, Vol. 1, p239-245.

[AND 14] C. ANDRADE, R. ANDREA, N. REBOLLEDO, Chloride ion penetration in concrete: The reaction factor in the electrical resistivity model, Cement and Concrete Composites, 2014, Vol. 47, p 41-46.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[AVI 94] J. AVILA-MENDOZA, J.M. FLORES, U. C. CASTILLO. Effect of superficial oxides on corrosion of steel reinforcement embedded in concrete, Corrosion, 1994, Vol. 50, p 879-885.

[BAK 00] H. El BAKOURI, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique, D. E. A, Faculté des Sciences d'Oujda, 2000.

[BAR 92] J. BARON, J.P. OLLIVIER, La durabilité des bétons, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1992, p 453.

[BAR 94] V. BAROGHEL-BOUNY, Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons-Méthodes, analyse, interprétations, ED. LCPC, Paris, 1994, p 467.

[BER 81] G. BERANGER, F. DABOSI, Corrosion et Protections des Métalliques, Ecole d'été du CNRS : Les Houches, 1981, p155.ISBN 2-222-03226-1 Br. 150 F.

[BER 90-A] N.S.BERKE, K.M. SUNDBERG, The effects of calcium nitrite and microsilica admixtures on corrosion resistance of steel in concrete, International Concrete Abstracts Portal, 1990, Vol. 122, p 265-280.

[BER90-B] K.G.C. BERKELY, S. PATHMANABAN, Cathodic protection of reinforcement steel in concrete, London: Butterworths&CO. Ltd, 1990, p26-31.

[BER 94] N.S. BERKE, T.G. WEIL, World Wide Review of corrosion inhibitors in concrete. Advances in concrete technology, e. V.M.Malhotra, CANMET Ottawa 1994, p899-1022.

[BER 96] L. BERTOLINI, F. BOLZONI, T. PASTORE, Behavior of stainless steel in simulated concrete pore solution. Britch Corrosion Journal, 1996, Vol. 31, p 218-222.

[BLA 97] A. BLANKWOLL, History of the gimsoystaumen bridge repair project, International Conference-Repair of Concrete Structures, From Theory to Practice in a marine Environment, Norvège, 1997, p 35.

[BOF 93] B. BOFFARDI, The chemistry of Polyphosphates, Materials performance, 1993, Vol. 32, p 50-53.

[BOU 13] V. BOUTEILLER, C. CREMONA, V. BAROGHEL-BOUNY, A. MALOULA, Corrosion initiation of reinforced concretes based on Portland or GGBS cements: Chloride contents and electrochemical characterizations versus time, Cement and Concrete Research, 2013, Vol. 42, p1456-1467.

[BRE 87] P. BREVET, G. FRIANT, *Y.* BRYGO, J. FRÉMERY, Corrosivité des matériaux de remblais d'origine industrielle vis-à-vis des armatures métalliques, Bulletin des laboratoires des Ponts et chaussées, Ch 148, réf 3171, 1987, p 53-95.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[BRO 94] J.P. BROOMFIELD, Assessing Corrosion Damage on Reinforced Concrete Structures, in: R. Narayan Swamy (Ed),Corrosion and Protection of Steel in Concrete, Vol. 1, Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, 1994, p 1-25.

[BRO 01] M.C. BROWN, Effect of inhibitive admixtures on Material properties of concrete, ACI Materials Journal, 2001, Vol. 98, p 240-250.

[BYF 86] K. BYFORS, C.M, HANSSON, J. TRITTHART, Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding. Cement and Concrete Research, 1986, Vol. 16, p 760-770.

[CAH 93] J.H. CAHYADI, T. UOMOTO, Influence of environmental relative humidity on carbonation of concrete (mathematicalmodelling), in: Nagataki S et al., editors. Durability of building materials and components 6.E & FN Spon; 1993, p 1142-1151.

[CAP 91] J.J CAPREO PEREZ, Etude de la dépassivation et de la repassivation des armatures métalliques dans les bétons, série ouvrages d'art, OA 9, Laboratoire centrale des Ponts et chaussés, Paris, 1991, p168.

[CAS 72] A. CASTEL, T. VIDAL,R. FRANÇOIS, G. ARLIGUIE, Influence of steel–concrete interface quality on reinforcement corrosion induced by chlorides, Magazine of Concrete Research, 2003, Vol. 55, p151–159

[CAS 86] E.B CASTRO, C.R VALENTINI, C.A. MOINA, J.R. VILCHE, A.J.ARVIA.The influence of ionic composition on the electrodissolution and passivation of iron electrodes in potassium carbonate-bicarbonate solutions in the 8, 4-10, 5pH range at 25°C, Corrosion Science, 1986, Vol. 26, p 781-793.

[CAS 01] M. CASTELLOTE, C. ANDRADE, C. ALONSO, Accelerated simultaneous determination of the chloride depassivation threshold and the non-stationary diffusion coefficient values, Corrosion Science, 2001, Vol. 44, p 2409-2424.

[CHA 96] T. CHAUSSADENT, Effect on carbonate ions on corrosion of reinforcement in concrete by chlorides, Proceedings of the EUROCORR conference, Nice, France, 1996.

[CHA 05] J. CHANG, X. CHENG, L. LU, F. LIU, J. ZHU, Study on the composition and hydration of alinine and calcium chloroaluminate minerals. Cement and Concrete Research, 2005, Vol. 35, p 248 – 255.

[CHA06] T.CHAUSSADENT, V.NOBEL, F.FARCAS, I.MABILLE, C.FIAUD, Effectiveness conditions of sodium monofluorophosphate as a corrosion inhibitor of concrete reinforcements, Cement and Concrete Research, 2006, Vol. 36, p 556-561.

[COR 03] R.M, CORNELL, U. SCHERTMANN, The Iron Oxides, WILEY-VCH, Germany, 2003,p 664.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[CRI 12] M. CRIADO, C. MONTICELLI, S. FAJARDO, D. GELLI, V. GRASSI, J.M.BASTIDAS, Organic corrosion inhibitors mixtures for reinforcing steel embedded in carbonated alkali-activated fly ash mortar, Construction and Building Materials, 2012, Vol. 35, p 30-37.

[DAV 09] D. DAVID, B. JOANN, O.R. MATTHEW, X. LIHUA, J. JIANXIN, Critical chloride corrosion threshold of galvanized reinforcing bars. ACI Materials Journal, 2009, Vol. 106, p 176-183.

[DE 04] G. DE SCHUTTER, L. LUO, Effect of corrosion inhibiting admixtures in concrete properties. Construction and Building Materials, 2004, Vol. 18, p 483-489.

[DEO 04] V. DEODESHMUKH, A. VENUGOPAL, D. CHANDRA, A. YILMAZ, J. DAEMEN, D. A. JONES, S. LEA AND M. ENGELHARD. X-ray photoelectron spectroscopic analyses of corrosion products formed on rock bolt carbon steel in chloride media with bicarbonate and silicate ions. Corrosion Science, 2004, Vol. 46, p 2629-2649.

[DHO 00] L. DHOUIBI, E. TRIKI, A. RAHARINAIVO, G. TRABANELLI, F. ZUCCHI, Electrochemical methods for evaluating inhibitors of steel corrosion in concrete, British Corrosion Journal, 2000, Vol. 35, p 145-149.

[DHU 92] L. DHOUIBI née HACHANI, Thèse de Doctorat, Comportement des bétons tunisiens dans des milieux de de diverses salinités : Utilisation des méthodes électrochimiques et étude de la diffusion des ions chlorures, Faculté des Sciences de Tunis, 1992, p 10.

[DIM 75] S. DIMOND, Long-term of calcium hydroxide saturation of pore solutions in hardened cements, Cement and concrete research, 1975, Vol. 5, p 607-616.

[DRA 82] D.M. DRAZIC, C.S. HAO, The anodic dissolution process on active iron in alkaline solutions, ElectrochimicaActa, 1982, Vol. 27, p 1409-1415.

[DRY 98] C.M. DRY, M.J.T.CORSAW, A time release technique for corrosion prevention, Cement and Concrete Research, 1998, Vol. 28, p1133-1140.

[DUV 92] R. DUVAL. La durabilité des armatures et du béton d'enrobage, In : J. Baron et J.P. Olivier, La durabilité des bétons, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1992, p 453.

[ELS 86] B. ELSENER, H. BÖHNI, Electrochemical methods in corrosion research, Trans Technical Publications Ltd. Switzerland, 1986, p363.

[ELS 99] B. ELSENER, M. BUCHLER, F, STALDER H. BOHNI, Amigrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete-Part I: Prevention of corrosion, Corrosion, 1999, Vol. 55, p 1155-1163.

[ELS 00] B. ELSENER, A review of performance of corrosion inhibitors for steel in concrete, COST 521 Workshop Belfast, 2000, p 271-278.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[ELS 02] B. ELSENER, R. SIGNA, Surface applied inhibitors, COST 521 workshop, Luxembourg, 2002, p 165-177.

[ETT 02] N. ETTEYEB, D. E. A, Contribution de certains composés organiques dans le processus d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu alcalin simulant le béton, Faculté des Sciences de Tunis, décembre, 2002.

[ETT 07] N. ETTEYEB, L. DHOUIBI, H. TAKENOUTI, M. C. ALONSO, E. TRIKI, Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na_3PO_4,ElectrochemicaActa, 2007, Vol. 52, p 7506-7512.

[FON 87] M. FONTANA, In corrosion Engineering, 3rd edition, McGrawhill International Edition: New York, 1987, p 556.

[GAR 98] E.J. GARBOCZI, D.P. BENTZ, Multiscale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete, 1998, p 77-88.

[GHO 80] S.N. GHOSH, S.K. HANDOO, Infrared and Raman spectral studies in cement and concrete, Cement and Concrete Research, 1980, Vol. 10, p771-782.

[GHO 09] P. GHODS, O.B. ISGOR, G. MCRAE, T. MILLER, The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement, Cement & Concrete Composites, 2009, Vol. 31, p 2–11

[GLA 00] G.K. GLASS, B. REDDY, N.R. BUENFELD, The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete, Corrosion Science, 2000, Vol. 42, p 2013–2021.

[GON 96] J.A. GONZALEZ, The behavior of pre-rusted steel in concrete, Cement and Concrete Research, 1996, Vol. 26, p 501-511.

[GOU 70] V.K. GOUDA, Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel, British Corrosion Journal, 1970, Vol.5, p 198-203.

[GON 90] S. GONI., C. ANDRADE, Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides, Cement and Concrete Research, 1990, Vol. 20, p 525-539.

[HAN 90] M. HANSON, B. SORENSEN, Corrosion rates of steel in concrete, edsN.S.Berke, V. Chaker and D. Whiting P.3, ASTM STP 1990, p 1065.

[HAR 02] T. HARUNA, K. KOMOTO, T. SHIBATA, Effect of sulfate ion on corrosion of carbon steel in carbonate/bicarbonate solutions, Corrosion Engineering, 2002, Vol. 51, p 485-494.

[HAU 67] D.A. HAUSMANN, Steel corrosion in concrete, Materials Protections, 1967, Vol. 4, p 19-22.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[HEN 93] C.F. HENRIKSEN, Chloride penetration into concrete structures,Chalmers-TekniskaHögskolaGöteberg,1993, p166.

[HOU 84] Y. HOUST, Carbonatation du béton et corrosion des armatures, Chantiers/Suisse, 1984, Vol. 15, p 569-574.

[HU 10] Q. HU, Y B. QUI, X P. GUO, J Y. HUANG. Crevice corrosion of Q235 carbon steel in a solution of $NaHCO_3$ and NaCl. Corrosion Science, 2010, Vol. 52, p 1205-1212.

[HUN 94] F.HUNKELER, Grundlagen der korrosion und der potential messing baustahlbetonbauten, ASTRA Brücken unter halts for schung, Verein Schweizer Strassen fachleute(VSS) Zürich, 1994, Report No.510.

[HUS 95] S.E. HUSSAIN, S. RASHEEDUZAFAR, A. AL-MUSALLAM, A.S. AL-GAHTANI, Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion in concrete, Cement and Concrete Research, 1995, Vol. 25, p 1543-1555.

[JAE 90] C. JAEGERMANN, Effect of water–cement ratio and curing on chloride penetration into concrete exposed to Mediterranean Sea climate, ACI Materials Journal, 1990, 87, p 333–339.

[JAM 03] H.E. JAMIL, M.F.MONTEMOR, R. BOULIF, A. SHIRIRI, M.G.S. FERREIRA, An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete, ElectrochimicaActa 2003, Vol. 48, p 3509-3518.

[JAZ 90] B. EL JAZAIRI, N. BERKE, The use of calcium nitrite as a corrosion inhibiting admixture to steel reinforcement in concrete construction, In C. L. Page, K. W. J. Treadaway, and P. B. Bamforth (eds), Corrosion of Reinforcement in Concrete, Elsevier Applied Science, London, UK, 1990, p 571.

[JIN 11] X. JINXIA, J. LINHUA, W. WEILUN, J. YU, Influence of $CaCl_2$ and NaCl from different sources on chloride threshold value for the corrosion of steel reinforcement in concrete, Construction and Building Materials, 2011, Vol. 25, p 663-669.

[JIU 14] L. JIUSU, Z. WENBO, C. YONG, Laboratory evaluation of magnesium phosphate cement paste and mortar for rapid repair of cement concrete pavement, Construction and Building Materials, 2014, Vol. 58, p 122-128.

[JOS 14] O. O. JOSHUA, A.O. OLUGBENGA, O.A. OLUSEYI, A. L. CLEOPHAS, Effect of potassium- chromate and sodium-nitrite on concrete steel-rebar degradation in sulphate and saline media, Construction and Building Materials, 2014, Vol. 50, p 448-456.

[JUS 98] H.JUSTNES, A review of chloride binding in cementitious systems, Nordic Concrete Research, Publication No. 21.1/98, Nordic Concrete Federation, Norsk Betongforening, Oslo, 1998,p 48–63.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[KAH 03] R. KAHRAMAN, H. SARICIMEN, M. AL-ZAHRANI, S. AL-DULAIJAN, Effect of inhibitor treatment on corrosion of steel in a salt solution, Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, Vol. 12, p 524-528.

[KAH 02] F.M. AL-KHARAFI, B. G. ATEYA, RM. ABDALLAH, Electrochemical behavior of low carbon steel in concentrated carbonate chloride brines, Journal of Applied Electrochemistry, 2002, Vol. 32, p 1363-1370.

[KAH 08] K. F. KHALED, Application of electrochemical frequency modulation for monitoring corrosion and corrosion inhibition of iron by some in dole derivatives in molar hydraulic acid, Materials Chemistry and Physics, 2008, Vol. 112, p 290-300.

[KOU 82] M. KOUDELA, J. SANCHEZ, J. ANGUSTINSKY,On the nature of surface films formed on iron in agressive and inhibiting polyphosphate solutions, Journal Electrochemical Society, 1982, Vol. 192, p 1186.

[LAM 91] P. LAMBERT, C.L. PAGE, P.R.W. VASSIE, Investigation of reinforcement corrosion, Electrochemical monitoring of steel in chloride contaminated concrete, Materials and Structures, 1991, Vol. 24, p 351-358.

[LAN 93] D. LANDOLT, Corrosion et chimie des surfaces des métaux, Ed Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993, p 1015.

[LAN 97] D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1997, Vol. 12.

[LEG 01] L. LEGRAND, M. ABDELMOULA, A. GÉHIN, A. CHAUSSÉ, J-M. R. GÉNIN, Electrochemical formation of a new Fa(II)-Fe(III) hydroxyl-xarbonate green rust: characterization and morphology, ElectrochemicaActa, 2001, Vol. 46, p 1815-1822.

[LIA 05] M. LIANG, J. J. LAN, Reliability analysis for the existing reinforced concrete pile corrosion of bridge substructure, Cement and Concrete Research, 2005, Vol. 35, p 540-550.

[LIU 98] T. LIU, R.W. WEYER, Modeling the Dynamic Corrosion Process in Chloride Contaminated Concrete Structures, Cement and Concrete Research, 1998, Vol. 28, p 365-379.

[LOC 80] C.E. LOCKE, A. SIMAN, Electrochemistry of reinforcing steel in salt contaminated concrete, In: Corrosion of reinforcing steel in concrete, eds. D.E.Tonini and J.M. Gaidis, ASTM STP 713, 1980, p 3-16.

[LON 73-A] P. LONGUET, L. BURGLEN, A. ZELWER, La phase liquide du ciment hydrate, Revue des matériaux de construction, 1973, Vol. 676, p 35-41.

[LON 73-B] P. LONGUET, P. PEGUIN, M. RUBAUD, A. ZELWER, Bases expérimentales de l'étude électrochimique du comportement des métaux en

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

présence du béton, Corrosion Traitement protection finition, 1973, Vol. 21, p 155-159.

[LON 05] P. LONGO,Corrosione sotto sforzo di acciaiadelelevatolimiteelastico, Université de Messine, 2005, p 103.

[LUK 85] W. LUKAS, Betonwerk und Fertigteil-Technik, 1985, Vol. 51, p 730.

[LUM 78] J.B. LUMSDEN, Z. SZKLARSKA-SMLALOWSKA, The Properties of Films Formed on Iron Exposed to Inhibitive Solutions, Corrosion, 1978, Vol. 34, p 169-176.

[MAC 86] L.J. MACKOUL. The mechanism of corrosion inhibition by phosphate based cooling system corrosion inhibitors, Corrosion, 1986, Vol. 42, p 233-235.

[MAN 08] M. MANERA, O. VENNESLAND, L. BERTOLINI, Chloride threshold for rebar corrosion in concrete with addition of silica fume, Corrosion Science, 2008, Vol. 50, p 554-60.

[MAS 02] M. MASLEHUDIN, M. M. AL-ZAHRANI, S.U. AL-DULAIJAN, Effect of steel manufacturing process and atmospheric corrosion on the corrosion-resistance of steel bars in concrete, Cement and Concrete Composition, 2002, Vol. 24, p 151-158.

[MCD 95] D. B. MCDONALD, M. R. SHERMAN, D.W. PFEIFFER, Y.P. VIRMANI, Stainless steel reinforcing as corrosion protection, Concrete International, 1995, Vol. 5, p 65-70.

[MEC 06] L. MECHMECHE, L. DHOUIBI, M. BEN OUEZDOU, E. Triki, F. Zucchi, M. Rasheed. On the mode of use of amino-alcohol compounds as additives for cement based materials: inhibiting efficiency and mortar quality evaluation, Proceedings EUROCORR 2006. Maastricht 23-25 September 2006.

[MEC 08] L.BENZINA MECHMECH, L.DHOUIBI, M. OUEZDOU, E.TRIKI, F.ZUCCHI, Investigation of the early effectiveness of an amino-alchol based corrosion inhibitors using simulated pore solutions and mortar specimens, Cement and Concrete Composites, 2008, Vol. 30, p 167-173.

[MED 88] I. MEDGYESI, J. BERECZ, A. JANTAI et M. KELLEMEN, Contrôle de la corrosion des armatures dans les structures en béton armé, Bull. Liaison Labo, PerCh. T. 158, 1988, p 29-38.

[MEJ 99] O. MEJLHEDE JENSEN, P. FREIESLEBEN HANSEN, A.M. COATS, F. P.GLASSER, Chloride ingress in cement paste and mortar, Cement and Concrete Research 1999, Vol. 29, p 1497-1504.

[MID 84] H.G. MIDGLEY, J.M.ILLSTON, The penetration of chlorides into hardened cement pastes, Cement and Concrete research, 1984, Vol. 14, p 546-558.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[MON 88] L. MONTANARO, A. NEGRO, M. REGOURD, Action de $CaCO_3$, $CaSO_4$ et $CaSO_4.2H_2O$ sur l'hydratation de C_3S, Cement and Concrete Research, 1988, Vol. 18, p 431-437.

[MON 93] C. MONTECELLI, A. FRIGNANI, G. BRUNNORO, G. TRABANELLI, F. ZUCCHI, M. TASSINARI, Corrosion inhibitors of steel in alkaline chloride solutions, Corrosion Science, 1993, Vol. 35, p 1483-1489.

[MON 05] M.F. MONTEMOR, Corrosion behavior of reinforcing steel ex posed to an aminoalcohol corrosion inhibitor, Cement and Concrete Composites, 2005, Vol. 27, p 671-678.

[MOR 04] M. MORENO, W. MORRIS, M.G ALAVAREZ, G.S. DUFFO, Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions – Effect of carbonation and chloride content, Corrosion Science, 2004, Vol. 46, p. 2681-2699.

[MOR 09] W. MORRIS, M. VAZQUEZ, Amigrating corrosion inhibitor evaluated in concrete containing various contents of admixed chlorides, Cement and Concrete Research, 2009, Vol. 32, p 259-267.

[MUR 04] S. MURALIDHARAN, V. SARASWATHY, S.P. MERLIN NIMA, N PALANYSWAMY, Evaluation of a composite corrosion inhibiting admixtures and its performance in Portland pozzolona cement, Materials Chemistry and Physics, 2004, Vol. 86, p 298-306.

[NAN 83] G. H. NANCOLLAS, Phosphate precipitation in corrosion protection: reaction mechanisms, Corrosion, 1983, Vol. 39, p 77-82.

[NGA 03] V.T. NGALA, C.L.PAGE, Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete: Part 2- Sodium monofuorophosphate, Corrosion Science, 2003, Vol. 45, p 1523-1537.

[NMA 88] C.K. NMAI, A.A FARRINGTON, G.S.BOBROWSKI, Organic based corrosion-inhibiting admixture of reinforced concrete, Corrosion International, 1988, Vol. 10, p 45-55.

[NMA 92] C.K.NMAI, Effect of chemical and mineral admixtures on the corrosion of steel in concrete, corrosion 92, paper No. 201, NACE, Houston, TX, 1992.

[NOB 04] V. NOBEL PUJOL-LESUEUR, Etude du mécanisme d'action du monofluoro-phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2004.

[NOR 65] E. H. NORMAN, NACE Glossary of corrosion Terms, Materials Protection, 1965, Vol. 4**,** p79-80.

[NOR 12] NORME FRANÇAIS, Ciment-Partie 1: Compositions, spécifications et critères de conformité des ciments courants, Boutiques AFNOR Editions, Normes & Recueils, NF EN 197-1, Avril 2012.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[NOV 01] P. NOVOKA, R. MALA, L. JOSKA, Influence of pre-rusting of steel corrosion in concrete, Cement and Concrete Research, 2001, Vol. 31, p 589-593.

[NUR 00] U. NURNBERG, Possibilities of corrosion protection of reinforcing steel in concrete, COST 521 Workshop, Belfast, 2000, p 15-56.

[OGU 84] K. OGURA, A. FUJISHIMA, Y. NAGAE, K. HONDA, Photoacoustic spectroscopy of the passive film on iron = Spectrométrie photo-acoustique du film de passivité sur Fe, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, Vol. 162, p 241-250.

[OH 03] B.H. OH, S.Y. JANG, Y.S. SHIN, Experimental investigation of the threshold chloride concentration for corrosion initiation in reinforced concrete structures, Magazine of Concrete Research, 2003, Vol. 55, p 117-124.

[PAG 86] C.L. PAGE, N.R.SHORT AND W.R. HOLDEN, The influence of different cements on chloride induced corrosion of reinforcing steel, Cement and Concrete Research, 1986, Vol. 16, p 79-86.

[PET 93] K. PETTERSSON, Chloride threshold value and corrosion rate in reinforcement concrete, In: R.K.Dhir, M.R.Jones (eds.), Concrete 2000, vol. 1, E&FN Spon, London UK, 1993, p 461-471.

[POU 75] M. POURBAIX, Leçons en corrosion électrochimique, Edition (1975).

[POW 47] POWERS T.C., BROWNYARD T.L, Studies of the physical properties of hardened cement paste, American Concrete Institute Journal, 1947, Vol. 43, p 1-9.

[PRY 51] M. J. PRYOR ET M. COHEN, The mechanism of the inhibition of the corrosion of iron by solutions of sodium orthophosphate, Journal of the Electrochemical Society, 1951, Vol. 98, p 263-272.

[RAH 86-A] A. RAHARINAIVO, P. BREVET, G. PANIER, G. GRIMALDI, Influence de la dégradation du béton sur l'enrouillement des armatures Bull. Liaison, Labo P. et Ch 145, réf. 3132, 1986.

[RAH 86-B] A. RAHARINAIVO, A. GENIN, Sur la corrosion des armatures du béton en présence des chlorures, J. M, Bull. Liaison Lab, Ponts et chaussées, 1986, Vol. 144, p 59-64.

[RAH 98] A. RAHARINAIVO, G. ARLIGUIE, T. CHAUSSADENT, G. GRIMALDI, V. POLLET, G. TACHE, La corrosion et la protection des aciers dans le béton, Collection du laboratoire central des ponts et chaussées, 1998.

[RED 02] B. REDDY, G. K. GLASS, P. J. LIM, N. R. BUENFELD, On the corrosion risk presented by chloride bound in concrete. Cement and Concrete Composition, 2002, Vol. 24, p 1–5.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[REF 97] P. REFAIT, S.H. DRISSI, J. PYTKIEWICZ, The anionic species competition in iron aqueous corrosion: role of various green rust compound, Corrosion Science, 1997, Vol. 39, p 1699-1710.

[REF 06] M. REFFASS, R. SABOT, C. SAVALL, M. JEANNIN, J. CREUS, PH, REFAIT. Localized corrosion of carbon steel in NaHCO3/NaCl electrolytes: role of Fe(II)-containing compounds. Corrosion Science, 2006, Vol. 48, p 709-726.

[REM 08] C. RÉMAZEILLES, P. REFAIT, Formation fast oxidation and thermodynamic data of Fe(II) hyrdroxychlorides, Corrosion Science 2008, Vol. 50, p 856-864.

[REZ 88] D.R. RÉZEL, Structure hyperfine et cinétique de formation des composés de corrosion humide du fer en milieu aqueux chloré : rôle de la rouille verte 1, Thèse Sciences et techniques des matériaux, Université Nancy I, 1988.

[SAH 01] G. SAHA, N. KURMAIH. A. SRHIRI, N. HAJJAJI, W. QAFSAOUI, B. TRACHLI, H. TAKENOUTI, LEECE, The Mechanism of corrosion inhibition by phosphate-based cooling system corrosion inhibitors, Séminaire inhibiteur de corrosion et traitements des eaux, 30 et 31/10/2001.

[SAR 02] M. SAREMI, E. MAHALLATI, A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution, Cement and Concrete Research, 2002, Vol. 32, p. 1915-1921.

[SCH 73] E. SCHASCHIL, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In: Nace Corrosion Inhibitors. Ed by C.C. Nathan, Houston, National Association of corrosion Engineers,1973, p 28-41.

[SCH 90] P. SCHIESSL, M. RAUPACH, Influence of Concrete Composition and Microclimate on the Critical Chloride Content in Concrete, In C. L. Page, K. W. J. Treadaway, and P. B. Bamforth (eds), Corrosion of Reinforcement in Concrete, Elsevier Applied Science, London, UK, 1990, p 49–58

[SCH 05] P. SCHIESSL, S. LAY, Corrosion in reinforced concrete structures, Chapter 4, Influence of concrete composition, Münichen, Germany, 2005, p 91-92

[SHU 11] L. SHUANG, B. HENG-JING, Corrosion risk assessment of chloride-contaminated concrete structures using embeddable multi-cell sensor system, Journal of Central South University of Technology, 2011, Vol. 18, p 230-237.

[SIM 08] F. SIMESCU, Elaboration des revêtements de phosphates de zinc sur armature à béton. Etude de leur comportement à la corrosion en milieu neutre et alcalin, Thèse de doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, 2008.

[STR 75] R.F. STRATFUL, W.J. JURKOVICH, D.L. SPELLMAN, Corrosion Testing of Bridge Decks, Transportation Research Record, No 539, 1975,p 50-59.

[STR 80] L. STRUBLE, J. SKALNY, S. MINDESS,A review of the cement-aggregate bond, Cement and Concrete Research, 1980, Vol. 10, p 277-286.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[SUG 96] T. SUGIAMA, T. W. BREMNER, Y. TSUJI, Determination of chloride diffusion coefficient and gas permeability of concrete and their relationship, Cement and Concrete Research1996, Vol. 26, p 781-790**.**

[SUR 95] A.K. SURYAVANSHI, J.D. SCANTLEBURY, S.B.LYON, The binding of chloride ions by sulfate resistant Portland cement, Cement and Concrete Research, 1995, Vol. 25, p 581-592.

[TAR 03] S. TARGAN, A. OLGUN, Y. ERDOGAN, V. SEVINC, Influence on natural pozzolan, colematite ore waste, bottom ash and fly ash on the properties of Portland cement, Cement and Concrete Research, 2003, Vol. 33, p 1175 – 1182.

[THO 70] J. G. N. THOMAS, Uptake of Phosphate Ions by Oxide Films on Mild Steel, Britch Corrosion Journal, 1970, Vol.5, p 41-45.

[THO 96] M. THOMA, Chloride thresholds in marine concrete, Cement and Concrete Research, 1996, Vol. 26, p 513-519.

[TOV 01] I. TOVENA, Principales origines et natures de la fissuration d'un béton en milieu insaturé, Note technique CEA, NT SCCME 101, Juin 2001.

[TRA 70] G. TRABANELLI, V. CARASSITI, Mechanism and phenomenology of organic inhibitors, In: Advances in Corrosion Science and Technology, M. G. Fontana, and R.W. Staehle (Eds), Plenum Press, New York,1970, Vol. 1, p 147-229.

[TRA 87] G. TRABANELLI, Corrosion inhibitors, in: Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld (Eds), Marcel Dekker New York, chapitre 3, 1986, Vol. 28, p120.

[TRA 05] G. TRABANELLI, C. MONTICELLI, V. GRASSI, A. FRIGNANI, Electrochemical study on inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete, Cement and Concrete Research, 2005, Vol. 35, p 1804-1813.

[TRE 89] K.W.J. TREADAWAY, R.N.COX, B.L. BROWN, Durability of corrosion resisting steels in concrete, Proceedings Institute of Civil Engineers.Part1, 86, 1989, p 305-331.

[TRI 00] J. TRITHART, Transport of corrosion inhibitors in concrete, COST 521 workshop, Belfast, 2000, p 289-300.

[TUU 82] K. TUUTTI, Corrosion of steel in concrete, CBI Research Report n°4.82, Swedish Cement and Concrete, Research Institute, Stockholm, Sweden, 1982.

[TUU 93] K. TUUTTI, Effect of cement type and different additions on service life, Concrete 2000, Eds R.K.Dhir and M.R. Jones, E and FN Spon, London 1993, Vol. 2, p 1285-1295.

[UHL 83] H.H. UHLIG, Corrosion and corrosion control, New York: John Wiely and Sons, 1983.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[VAR 08] S. VARVARA, L.M. MURESAN, K. RAHMOUNI, H. TAKNOUTI, Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution, Corrosion Science 2008, Vol. 50, p 2596-2604.

[VAS 84] P. VASSIE, Reinforcement corrosion and the durability of concrete bridges, Proceedings Institute of Civil Engineers, 1984, Part1, Vol. 76, p 713-723.

[VAS 89] P. R. VASSIE, A survey of site tests for the assessment of corrosion in reinforced concrete, TRRL Loboratory Report 953, 1989.

[VEN 68] M. VENUAT, J. ALEXANDRE, La carbonatation du béton, R. Matériaux de Construction, n°638, 1968, pp 421-427.

[WAN 05] Y. WANG, L. YUAN LI, C.L.PAGE, Modeling of chloride ingress into concrete from a saline environment. Building and Environement, 2005, Vol. 40, p 1573-1582.

[WOM 04] F. WOMBACHER, U. MAEDER, B. MARAZZANI, Amino alcohol based mixed corrosion inhibitors, Cement and Concrete Composites, 2004, Vol. 26, p 209-216.

[XIA 00] S. XIANMING, Y. ZHENGXIAN, T. ANH NGUYEN, S. ZHI YONG, Recep AVCI, Song ShiZhe, An electrochemical and microstructural characterization of steel-mortar admixed with corrosion inhibitors, Science in china Series E: Technological Sciences no 1, 2000, Vol. 52,p 52-66.

[XIN 11] F. Xingguo, T. Yuming, Z. Yu. Influence of stress on passive behaviour of steel bars in concrete pore solution, Corrosion Science, 2011, Vol. 53, p 1304-1311.

[YAH 13] L. YAHIAI, M. VAZQUEZ, M.B. VALCARCE, Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments, ElectrochemicaActa, 2013, Vol. 102, p 88-96.

[YAN 03] C.C. YANG, S.W.CHO, An electrochemical method for accelerated chloride migration test of diffusion coefficient in cement based materials, Materials chemistry and Physics, 2003, Vol. 81, p 116-125.

[ZIV 97] V. ZIVICA, L. KRAJ, L. BÁGEL, M. VARGOVÁ, Significance of the ambient temperature and the steel material in the process of concrete reinforcement corrosion, Construction and Building Materials, 1997, Vol. 11, p 99-103.

[ZUC 00] F. ZUCCHI, G. TRABANELLI, C. MONTICELLI, V. GRASSI, SCC inhibition of a-C steel in acidic 5% NaCl solutions in the presence of thiosulphate, Corrosion Science, 2000, Vol. 42, p 505-515.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE II

Conditions expérimentales mises en œuvre et techniques d'étude

I. Introduction 63
II. Description des matériaux et des milieux d'étude 63
II. 1. Milieu simulant le béton 63
II. 1. 1. Acier, électrode de travail 63
II. 1. 2. Cellule électrochimique, solution aqueuse de synthèse 64
II. 1. 3. Technique d'inhibition par le phosphate de sodium 64
II. 1. 4. Procédé d'étude de la corrosion 65
II. 2. Matrice cimentaire : Mortier 65
II. 2. 1. Caractérisation des éprouvettes en mortier 65
II. 2. 1. 1. Electrode de travail : armature 65
II. 2. 1. 2. Matériaux 66
II. 2. 1. 3. Confection des éprouvettes 66
II. 2. 1. 4. Cellule électrochimique 67
III. Les méthodes de suivi de la corrosion et d'évaluation de l'efficacité de l'inhibition 68
III .1. Méthodes électrochimiques 69
III. 1. 1. Mesure du potentiel d'abandon au cours du temps : $E_{OCP} = f(t)$ 69
III. 1. 1. 1. Définition 69
III. 1. 1. 2. Principe 69
III. 1. 1. 3. Courbes types $E_{OCP} = f(t)$ 69
III .1. 1. 4. Potentiel de corrosion des éprouvettes en mortier 70
III. 1. 2. Courbes de polarisation aller-retour 71
III. 1. 2. 1. But 71
III. 1. 2. 2. Principe théorique 71
III. 1. 3. Résistance de polarisation 75
III. 1. 4. Courbes chronoampérométrique i = f(t) 75
III. 1. 5. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. 75
III. 1. 5. 1. Généralité 75
III. 1. 5. 2. Circuit électrique équivalent 77
III. 1. 5. 3. Description des spectres d'impédance du système Métal-Film-Electrolyte 80
III. 1. 5. 4. Description des spectres d'impédance du système acier-mortier 82
III. 2. Emission acoustique 84
III. 2. 1. Introduction 84
III. 2. 2. Historique 85
III. 2. 3. Domaines d'application 85
III. 2. 4. Sources d'émission acoustique associées à l'endommagement des métaux 86
III. 2. 5. Relation entre une source d'EA et un signal 86
III. 2. 6. Chaîne d'acquisition acoustique 87
III. 2. 7. Paramètres d'acquisition 88
III. 3. Autres méthodes 90
III. 3. 1. Cellule de diffusion 90
III. 3. 2. Dosages des chlorures dans le compartiment test 91
III. 3. 2. 1. Principe de la technique 92
III. 3. 2. 2. Procédure expérimentale 92

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. 3. 2. 3. Détermination de la teneur en Cl^- dans le mortier 92
III. 3. 2. 3. 1. Démarche expérimentale d'extraction des chlorures libres 92
III. 3. 2. 3. 2. Dosage des chlorures libre par précipitation : méthode de Mohr 93
III. 3. 2. 3. 3. Dispositif expérimental 94
III. 3. 2. 3. 4. Partie calcul 94
III. 3. 4. Mesure des caractéristiques mécanique du béton: module d'élasticité, résistance à la compression, résistance à la traction. 94
III. 3. 4. 1. Module d'élasticité 95
III. 3. 4. 1. 1. Principe 95
III. 3. 4. 1. 2. Méthode 96
III. 3. 4. 1. 3. Instrumentation 97
III. 3. 4. 2. Résistance à la traction 98
III. 3. 4. 3. Résistance à la compression 98
III. 3. 5. Techniques d'analyses 100
III. 3. 5. 1. Microscope Electronique à balayage (MEB) 100
III. 3. 5. 2. Diffraction des Rayon X (DRX) 101
IV. Références biobibliographiques : 104

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. Introduction

Le présent chapitre détaille les matériels et méthodes et décrit les conditions expérimentales utilisées. Les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de l'inhibition de la corrosion. Les méthodes d'analyses chimiques de surface sont utilisées, afin d'apporter des informations, souvent complémentaires, aux résultats issus des techniques électrochimiques. La technique d'émission acoustique a été réalisée afin de confirmer les résultats électrochimiques puisqu'elle permet une meilleure gestion de contrôle des infrastructures en béton armé.

II. Description des matériaux et des milieux d'étude

II. 1. Milieu simulant le béton

II. 1. 1. Acier, électrode de travail

L'électrode a été découpée à partir d'une barre en acier ordinaire cylindrique lisse de diamètre 6 mm, utilisée comme armature du béton armé.

La composition chimique de cet acier est indiquée dans le **tableau II. 1**.

Tableau II. 1 *: Composition pondérale de l'acier utilisé.*

Elément	C	Mn	Si	S	P	Fe
% masse	0,22	0,089	0,24	0,016	0,046	0,389

Pour les essais électrochimiques, l'échantillon découpé est enrobé dans une résine inerte chimiquement. La surface active est de 0,28 cm² (**Figure II. 1**).

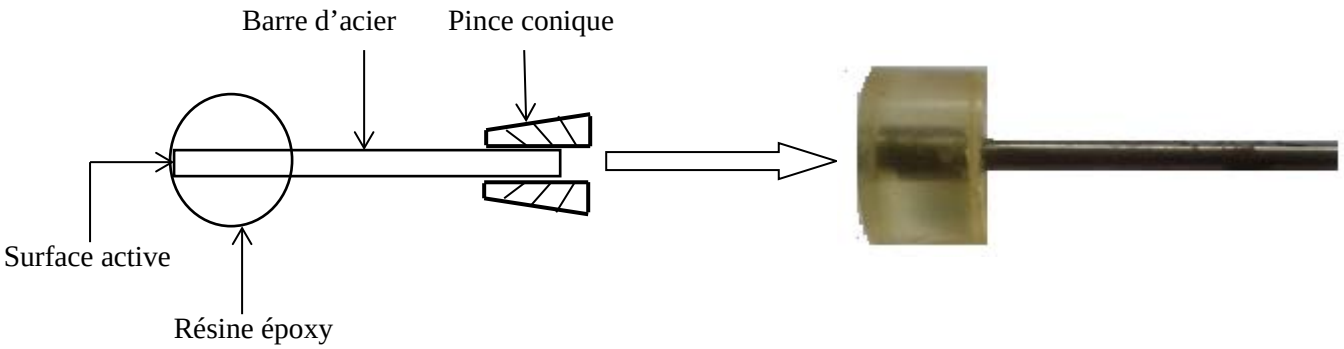


Figure II. 1 *: Schéma de l'électrode de travail.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Avant chaque essai, l'électrode subit graduellement une série de polissage mécanique aux papiers abrasifs SiC de granulation variant entre 120 et 2400 sous un faible jet d'eau de façon à enlever les défauts de surface. Ensuite, l'électrode est rincée à l'eau distillée et introduite rapidement dans l'électrolyte pour éviter toute oxydation à l'air.

II. 1. 2. Cellule électrochimique, solution aqueuse de synthèse

Les essais électrochimiques sont réalisés dans une cellule classique à trois électrodes **(Figure II. 2)** : une électrode de travail en acier ordinaire, une électrode de référence au calomel saturé (Hg/Hg_2Cl_2 /KCl_{sat}) (E_{0ECS} = + 0, 241V/ENH) et une électrode auxiliaire ou contre électrode en platine de surface 1 cm².

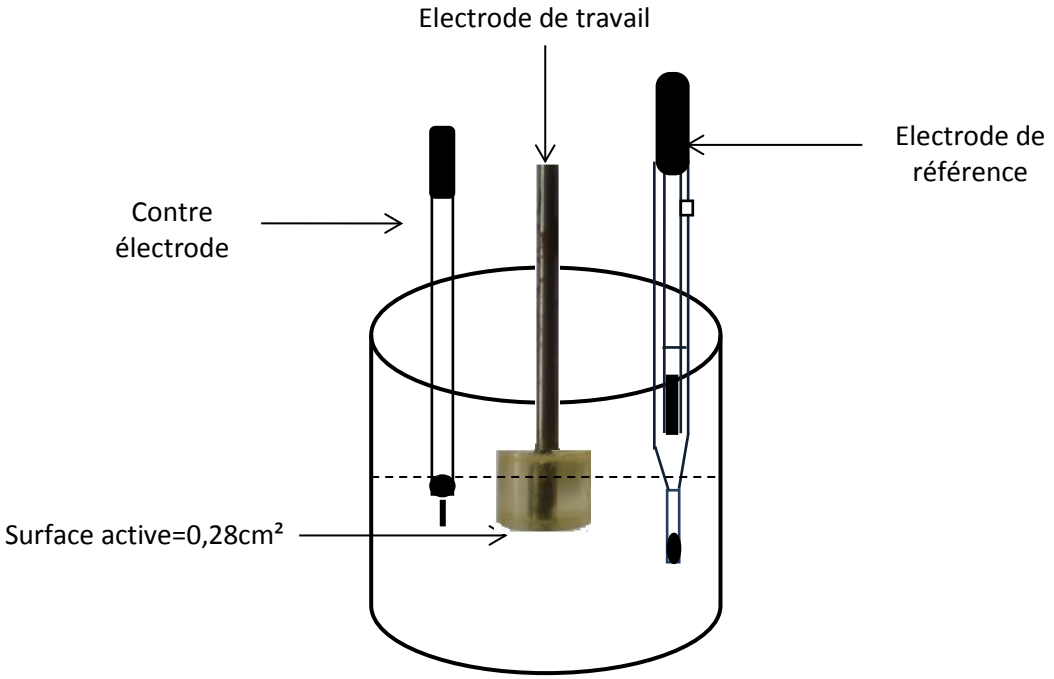


***Figure II. 2** : Cellule de travail utilisée pour l'étude en milieu simulant le béton.*

Les essais ont été réalisés à la température ambiante. La solution est normalement aérée et non agitée.

II. 1. 3. Technique d'inhibition par le phosphate de sodium

L'inhibiteur de corrosion utilisé est le phosphate trisodique : le Na_3PO_4, 12 H_2O (P). La technique d'inhibition est basée sur un procédé de traitement, qui consiste en une immersion de l'électrode d'acier pendant 7 heures dans une solution contenant 0,2% de $Ca(OH)_2$ refermant différentes teneurs en phosphate trisodique. Le **tableau II. 2** donne les solutions de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

traitement et leurs abréviations. Le prétraitement a été effectué à la température ambiante d'environ 22 °C et sans agitation. Dans un second lieu l'inhibiteur a été ajouté directement dans le milieu d'essai.

Tableau II. 2 *: Solutions de traitement et leurs abréviations.*

Composition	**0,2% $Ca(OH)_2$**	**S_{0p}+1% P**	**S_{0p}+3% P**	**S_{0p}+5%P**
Abréviation	S_{0p}	S_{1p}	S_{3p}	S_{5p}

II. 1. 4. Procédé d'étude de la corrosion

La corrosion de l'armature est déclenchée à la fin de la période de traitement réalisée uniquement dans les solutions (S_{0p} et S_{5p}). L'électrode d'acier est maintenue dans ces solutions et les ions chlorure "sous forme de NaCl" sont additionnés dans un rapport R = $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ variant entre 0 et 20 par pas de 5. Le pH de cette solution est toujours sensiblement égal à 12$\pm$ 0,2. Le **tableau II. 3** rassemble les solutions étudiées vis-à-vis de la corrosion de l'acier en simulant le béton chloruré.

Tableau II. 3 *: Solutions d'étude de la corrosion et leurs abréviations.*

Composition	**S_{0p} et S_{5p}** **R=0**	**S_{0p} et S_{5p} (+Cl^-)** **R=1**	**S_{5p}+Cl^-** **R=5**	**S_{5p}+Cl^-** **R=10**	**S_{5p}+Cl^-** **R=15**	**S_{5p}+Cl^-** **R=16**	**S_{5p}+Cl^-** **R=20**
Abréviation	$S_{0p}R_0$,$S_{5p}R_0$	$S_{0p}R_1$,$S_{5p}R_1$	$S_{5p}R_5$	$S_{5p}R_{10}$	$S_{5p}R_{15}$	$S_{5p}R_{16}$	$S_{5p}R_{20}$

II. 2. Matrice cimentaire : Mortier

II. 2. 1. Caractérisation des éprouvettes en mortier

II. 2. 1. 1. Electrode de travail : armature

Pour mieux se rapprocher des conditions réelles d'utilisation des armatures du mortier, un deuxième type d'échantillon a été utilisé pour les essais dans le mortier. Cette électrode est constituée de barre d'acier ordinaire de 6 mm de diamètre et de 90 mm de longueur. La surface active est égale à 9,7 cm².

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

II. 2. 1. 2. Matériaux

Le ciment utilisé est de type CP II-32,5 fourni par la cimenterie de Djbel Oust, sa composition est illustrée dans le **tableau II. 4**. Le sable, à base de silice, est normalisé.

Tableau II. 4 *: Composition chimique du ciment CPII-32,5 utilisé dans la préparation des éprouvettes en mortier.*

Elément	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	IR	Na_2O	Perte au feu
% de masse	17,38	3,86	3,22	60,75	1,26	2,41	0,74	2,96	0,69	2,6

II. 2. 1. 3. Confection des éprouvettes

Les éprouvettes ont été confectionnées à partir de la formulation d'un mortier standard tel que le rapport eau/ciment = 0,5 et le rapport ciment/sable = 0,3. L'épaisseur d'enrobage est d'environ 1cm **(Figure II. 3).**

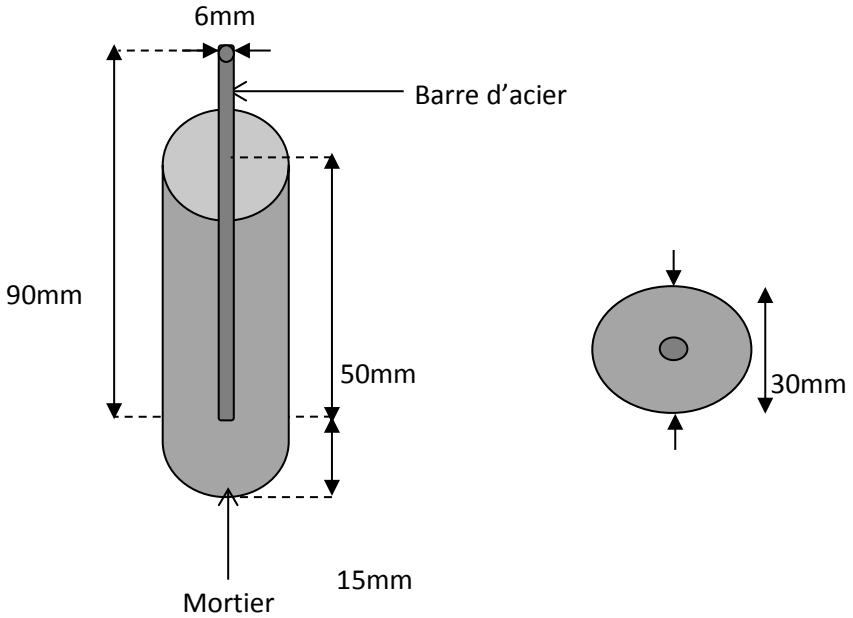


Figure II. 3 *: Schéma de l'éprouvette en mortier armé.*

Trois types d'éprouvettes ont été préparés selon la nature des ions dissous dans l'eau de gâchage (**tableau II. 5**). Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, trois éprouvettes de même type ont été confectionnées à chaque fois.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

***Tableau II. 5** : Types des éprouvettes préparées et leurs abréviations.*

Type	Témoin	Témoin+0,3mol/kg de ciment de Na_3PO_4	Témoin+0,3mol/kg de ciment de Na_3PO_4+0,5mol/kg de ciment de NaCl
Abréviation et nom de lot	E_pT (lot 1)	E_p5P (lot 2)	E_p5PCl (lot 3)

Le malaxage a été réalisé mécaniquement à l'aide d'un malaxeur électrique. Le serrage du mortier dans le moule a été obtenu en l'introduisant en deux fois et en appliquant au moule 60 chocs à chaque fois à l'aide d'une table à secousses. L'acier au carbone est placé, par la suite, dans les moules selon son axe longitudinal. Le moule est ensuite arasé, recouvert et maintenu dans la salle humide **[BRO 92]**. Vingt-quatre heures après le début du malaxage, les éprouvettes ont été démoulées et immergées dans l'eau, à une température voisine de 20°C, pendant 7 jours.

Après les 7 jours de vieillissement, le bout supérieur de l'armature d'acier non enrobé est poli avec papiers abrasifs SiC de granulation 180 pour obtenir une surface lisse donnant une meilleure interface de contact avec le capteur d'émission acoustique.

Pour les essais mécaniques, trois types de mortiers ont été préparés avec la même composition décrite précédemment, mais en utilisant des moules prismatiques de dimension 40 x 40 x 160 mm^3. Ces mortiers ont été séchés à l'air pendant 24 heures. Ensuite, ils ont été retirés hors des moules et stockés dans une chambre de séchage avec une température de 23° C et une humidité relative (HR ≥ 95%), pendant 28 jours.

II. 2. 1. 4. Cellule électrochimique

Tous les essais ont été réalisés dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes (**Figure II. 4**): l'électrode de travail c'est l'armature enrobée du mortier, l'électrode de référence au calomel saturé est plaquée au parement de l'éprouvette par l'intermédiaire d'un coton imbibé de solution et l'électrode auxiliaire est une grille en platine qui recouvre la quasi-totalité de l'éprouvette et de surface égale 31,10 cm^2.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

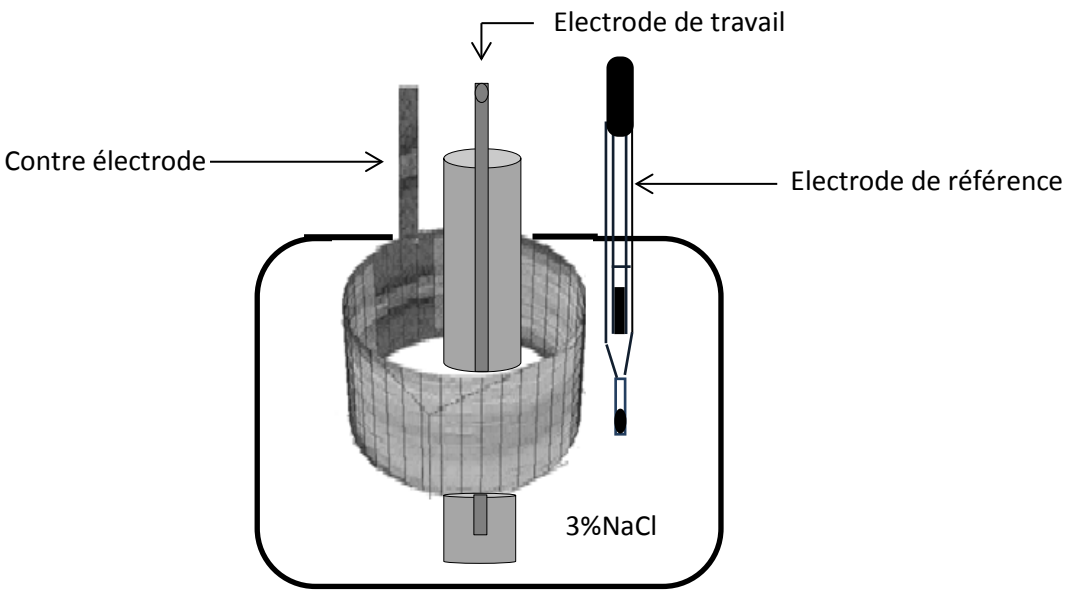


Figure II. 4 *: Cellule de travail utilisée pour l'étude en mortier.*

Les mesures sont effectuées à température ambiante et en immersion continue dans une solution de 3% NaCl. Chaque échantillon subi plusieurs séries de cycles de mesures électrochimiques comme suit :

1 - Mesure du potentiel de corrosion durant 2h, jusqu'à la stabilisation.

2 -Enregistrement de l'impédance électrochimique à E_{corr}.

3- Tracé des courbes de polarisation i = f (E).

4 - Polarisation anodique à potentiel imposé ($E_{imposée}$ = 1000mV/ECS) pendant 12h

La première série de mesures a été effectuée, avant la polarisation anodique (notée C_0). Le second cycle, C_1, est la première série de mesures effectuée après la première polarisation anodique, et C_2 est la seconde série de mesures enregistrée après la seconde polarisation anodique etc.

III. Les méthodes de suivi de la corrosion et d'évaluation de l'efficacité de l'inhibition

Notre étude a été menée par l'application de diverses techniques électrochimiques et l'émission acoustique. Lors de cette étude des techniques d'observations et d'analyse de surface telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) et la diffraction des rayons X (DRX) ont été également employées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III .1. Méthodes électrochimiques

Pour toutes les mesures électrochimiques (E=f(t), i=f(E), R_p=f(t), i=f(t) et l'impédance électrochimique) nous avons utilisé un équipement potentiostat-galvanostat type PGP 301 piloté par un ordinateur. L'acquisition des donnés est réalisée par le voltmaster 4.

III. 1. 1. Mesure du potentiel d'abandon au cours du temps : E_{OCP} = f(t)

III. 1. 1. 1. Définition

Le potentiel de corrosion ou de dissolution, appelé aussi potentiel d'abandon ou potentiel au circuit ouvert noté E_{OCP} (Open Circuit Potentiel) est celui pris par un métal plongeant dans une solution corrosive quelconque. Il est appelé encore potentiel mixte, puisque sa valeur dépend d'au moins de deux demi équations des réactions d'électrode :

Réduction: $OX_1 + n_1 e^- = Red_1$ **(Eq II.1)**

Oxydation: $Red_2 = OX_2 + n_2 e^-$ **(Eq II. 2)**

III. 1. 1. 2. Principe

Il s'agit de mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence convenablement choisie, au moyen d'un millivoltmètre à très haute impédance d'entrée. Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, il tend à se dissoudre et à changer électriquement avec création d'une double couche assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel qui est le potentiel de corrosion noté E_{corr} ou E_{OCP}.

La valeur de ce potentiel dépend de plusieurs facteurs, notamment la composition de l'électrolyte, la température et l'état de surface **[DHU 92, CAP 91]**.

III. 1. 1. 3. Courbes types E_{OCP} = f(t)

La figure II. 5 indique les allures " types " des courbes E_{OCP} = f(t).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

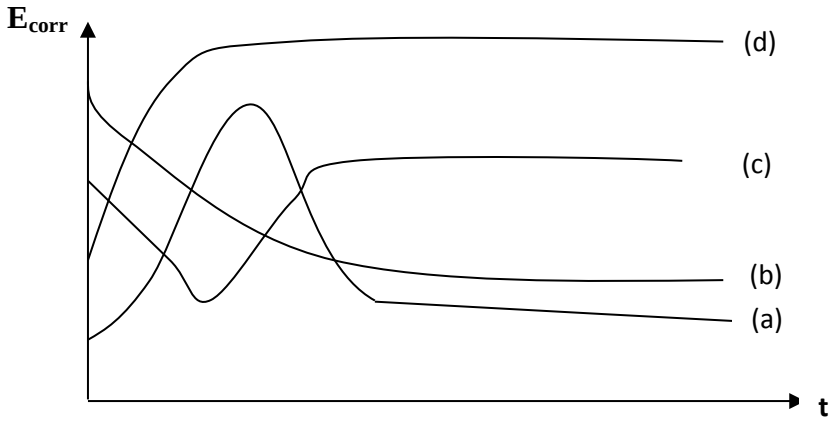


***Figure II. 5**: Courbes théoriques $E_{OCP} = f(t)$* **[ETT 09]**.

a) D'abord le potentiel augmente, il y a passivation du métal. Ensuite, le potentiel diminue, il y a attaque du métal, car la couche de protection a été détruite.

b) Métal initialement passif parce qu'il est recouvert par une couche protectrice, puis il devient actif après dissolution de cette couche.

c) Au début, le potentiel diminue il y a attaque du métal. Ensuite le potentiel augmente, il y a passivation.

d) Métal actif qui se corrode très rapidement dès l'immersion et se passive par la suite.

Cette mesure permet également de connaitre la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique **[PEC 06]**. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

III .1. 1. 4. Potentiel de corrosion des éprouvettes en mortier

L'essai de mesure de potentiel est convenable pour faire le diagnostic aussi bien des structures en service (*in situ*) que des éprouvettes au laboratoire. C'est aussi un essai valable pour n'importe quelle éprouvette indépendamment de ses dimensions et de sa profondeur d'enrobage. Cette technique non destructive et non perturbatrice (pas de signal extérieur excitant) pouvant être effectuée à n'importe quel moment de la vie d'un élément en béton armé.

L'essai électrochimique consiste à lire le potentiel de corrosion en différentes points de la surface du parement de l'éprouvette. Selon la méthode standard d'essai (ASTM C 876)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[AST 99], le potentiel de l'acier de renforcement change avec les réactions électrochimiques qui auront lieu. Plus le potentiel est négatif, plus la probabilité de la corrosion active est grande (**tableau II. 6**).

Tableau II. 6**: Probabilité de corrosion et potentiel de l'électrode des structures en béton armé selon la norme ASTM C 876* ***[AST 99].

Potentiel (mV/ECS)	Probabilité de corrosion (%)
> -200	< 10%
-350 < E_c< -200	50%
E_c< -350	> -90%

Dans notre étude, l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de travail (E_{OCP}) a été enregistrée au cours de temps. Tous les essais électrochimiques ont été réalisés après stabilité de ce paramètre.

L'évolution de ce potentiel a été suivie :

- Pendant 7 heures dans la solution simulant le béton ($Ca(OH)_2$) en absence et en présence de l'inhibiteur Na_3PO_4 et de chlorures (**Tableau II. 2 et 3**).
- Pendant 2 heures dans la solution 3% NaCl pour les essais sur les mortiers (**Tableau II. 5**).

III. 1. 2. Courbes de polarisation aller-retour

III. 1. 2. 1. But

Les courbes de polarisation potentiodynamique aller-retour sont obtenues en polarisant l'acier, à partir de son potentiel de corrosion et en mesurant le courant résultant dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre électrode. Outre les paramètres cinétiques, les courbes aller permettent d'observer la dissolution du métal, la présence d'un oxyde, la piqûration tandis que les courbes retours renseignent sur la repassivation et la réduction de l'oxygène et/ou la réduction d'une couche d'oxyde superficielle.

III. 1. 2. 2. Principe théorique

La **figure II. 6** présente une courbe type de la corrosion par piqûre (Aller- retour) d'un acier en milieu simulant le béton contaminé par les ions chlorures **[SAR 02].**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

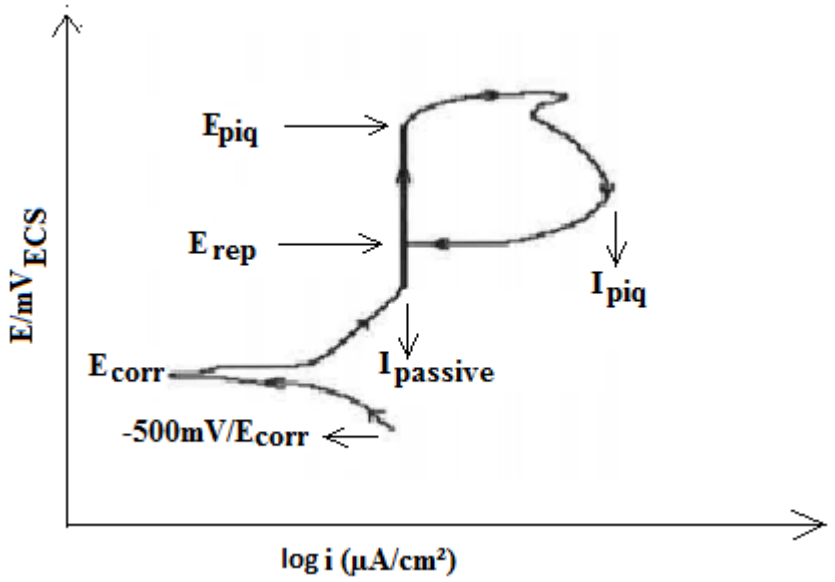


***Figure II. 6**: Représentation schématique d'une courbe de la corrosion par piqûre **[SAR 02]**.*

La polarisation a été étudiée à partir d'un potentiel cathodique appliqué à la région anodique jusqu'à une forte augmentation de courant. Le potentiel pour lequel le courant augmente fortement est défini comme le potentiel de piqûre (E_{piq}). Le sens du balayage est inversé lorsque la densité du courant atteint 1mA/cm^2. Le potentiel où la boucle se ferme sur le balayage direct est le potentiel de repassivation (E_{rep}). Si la boucle ne se ferme pas, E_{rep} devient un potentiel de corrosion de retour noté ($E_{corr(c/a)}$), il est estimé par extrapolation de la polarisation inverse à courant nul. Si le potentiel de piqûre est plus élevé que le potentiel de repassivation, les piqûres auront tendance à être initiées, mais leur repassivation est forte probable. Si les valeurs des potentiels de piqûre (E_{piq}) et de repassivation (E_{rep}) sont du même ordre, dans ce cas, la repassivation est instantanée et les piqûres ne peuvent pas s'amorcer.

Pendant la polarisation directe, l'extrapolation au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique et anodique fournit la densité de courant de corrosion (I_{corr}) (**Figure II. 7**). La détermination de I_{corr} à partir de ces courbes est rapide. Cependant, son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodique et cathodique sont purement additives, donc implicitement, les deux processus sont considérés occuper chacun la totalité de la surface. C'est la conséquence due à l'assimilation du courant de corrosion à un courant d'échange (Loi de Butler – Volmer), ce qui est inexact puisque la corrosion se déroule dans un système à un processus mixte. En effet, ce n'est pas la même espèce qui s'oxyde et qui se réduit. Les aires anodiques et cathodiques sont distinctes à un moment donné, et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

partagent la surface. La partie où chaque réaction se déroule peut varier avec le potentiel lors des mesures du courant - potentiel au voisinage du potentiel de corrosion **[ASS 02]**.

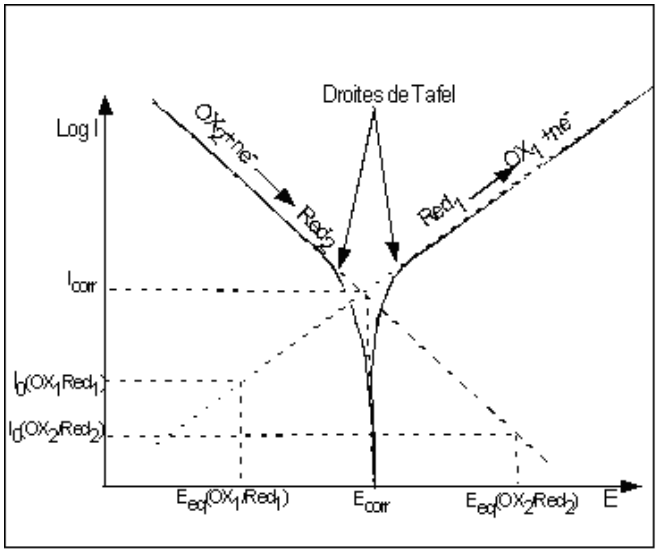


Figure II. 7**: Représentation schématique d'une courbe courant - potentiel caractéristique d'une cinétique d'activation pure (cordonnées semi-logarithmique)* ***[BOC 70].

Lorsque les processus anodique et cathodique, sont tous les deux régis par une cinétique d'activation pure, la loi de variation du courant avec le potentiel est assimilée à l'équation fondamentale de Butler- Volmer **[BOC 70]** :

$$j = j_{corr}\left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot \mathrm{F} \cdot \eta}{\mathrm{R} \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-\beta \cdot n' \cdot \mathrm{F} \cdot \eta}{\mathrm{R} \cdot T}\right)\right] \qquad \textbf{(Eq II. 3)}$$

- *n, n'* : nombre d'électrons mis en jeu dans les réactions, respectivement anodique et cathodique
- j : densité de courant globale correspondant à la surtension η (A.cm^{-2})
- α : coefficient de transfert à l'anode
- β : coefficient de transfert à la cathode
- η : avec $\eta = E - E_{corr}$ (V)
- j_{corr} : densité du courant de corrosion (A.cm^{-2})
- R : constante de gaz (J.mol^{-1}.K^{-1}).
- T : température (K)
- F : Constante de coulomb (96500 C.mol^{-1})

Quand la surtension est suffisamment grande ($|\eta| \geq 50$ mV), l'un des deux processus domine. La densité de courant total j du système est déterminée soit par la réaction cathodique

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

soit par la réaction anodique. Dans le cas où le processus cathodique est dominant, la densité de courant s'écrie :

$$j = -j_{corr}\left[\exp\left(-\frac{\beta \cdot n \cdot \mathrm{F} \cdot \eta}{\mathrm{R} \cdot T}\right)\right] \qquad \textbf{(Eq II. 4)}$$

En prenant le logarithme de cette expression :

$$\ln|j| = \ln(j_{corr}) - \frac{\beta \cdot n \cdot \mathrm{F}.\eta}{\mathrm{R} \cdot T} \qquad \textbf{(Eq II. 5)}$$

$$\text{donc}\, \eta = -b \cdot \log\left(\frac{j}{j_{\mathrm{corr}}}\right) \qquad \textbf{(Eq II. 6)}$$

$$\text{avec}\, b = 2.303\frac{\mathrm{R} \cdot T}{\beta \cdot n \cdot \mathrm{F}} \qquad \textbf{(Eq II. 7)}$$

On obtient la relation de Tafel qui montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité. Le coefficient *b* est appelé la pente de Tafel. La densité du courant de corrosion j_{corr} est obtenue par extrapolation de la droite de Tafel vers $\eta = 0$ soit $E = E_{\mathrm{corr}}$. Si la réaction anodique est dominante, la densité du courant peut être déterminée par la branche anodique.

Le tracé des courbes de polarisation direct permet également d'évaluer rapidement l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion et d'en déduire son mode d'action. La **figure II. 8** donne les courbes de polarisation anodique (**Figure II. 8A**), et cathodique (**Figure II. 8B**) sans et avec inhibiteur de corrosion.

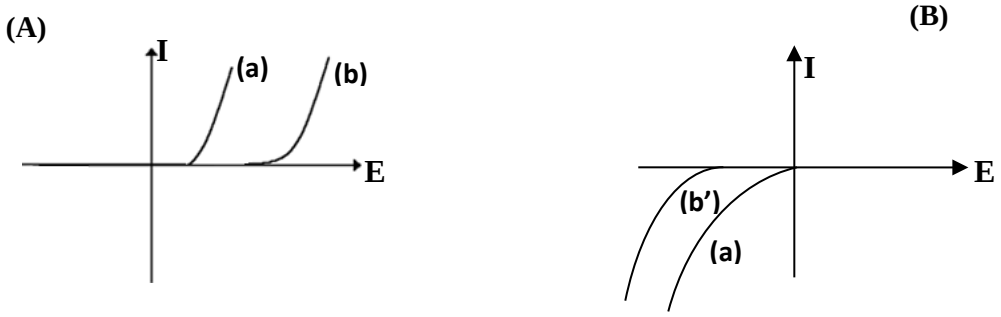


***Figure II. 8**: Courbe de polarisation anodique (A) et cathodique (B)*
(a): sans inhibiteur
(b) : avec un inhibiteur de corrosion anodique qui inhibe la réaction anodique
(b') : avec un inhibiteur de corrosion cathodique qui inhibe la réaction cathodique

Les courbes de polarisation ont été tracées avec une vitesse de balayage de 25mV/min après avoir maintenu l'acier à son potentiel libre afin de stabiliser la surface de l'échantillon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le tracé commence à partir d'un potentiel cathodique (E_1= -500mV) plus négatif que le potentiel E_{OCP} vers le potentiel de piqûration, puis étendu à environ 100 mV au-dessus de E_{piq}, et, enfin, le potentiel a été inversé pour croiser la courbe de polarisation direct.

III. 1. 3. Résistance de polarisation

La technique de résistance de polarisation a été appliquée uniquement pour les essais réalisés en milieu simulant le béton. La résistance de polarisation R_p a été mesurée durant le prétraitement de l'acier et après l'ajout des ions chlorures (Cl^-).

L'appareillage (Potentiostat-galvanostat) est le même que celui utilisé pour la mesure de E_{ocp} et des courbes I = f (E). La perturbation totale du système a été fixée à 20 mV à partir du potentiel d'électrode de l'acier dans le sens cathodique. La vitesse de balayage retenue est 25 mV/min.

III. 1. 4. Courbes chronoampérométrique i = f(t)

Afin d'accélérer le phénomène de corrosion dans le cas des essais en mortier, un potentiel supérieur au potentiel de piqûration a été imposé (E_{imp} = 1000mV) durant 12 heures.

III. 1. 5. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

III. 1. 5. 1. Généralité

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une technique non destructive. Elle permet de renseigner sur les différents processus qui se déroulent à l'interface métal-électrolyte (transfert de charge, passivation, diffusion). En effet, chaque type de processus réactionnel peut être identifié par sa constante de temps τ. Cette technique permet également l'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs et d'élucider leur mécanisme d'action.

Le principe de cette technique consiste à mesurer la réponse du courant du système électrochimique suite à une faible perturbation de son potentiel. En régime sinusoïdale, la réponse de cette perturbation est une variation sinusoïdale du courant déphasé par rapport à ΔE par φ (**Figure II. 9**). En mode potentiostatique, la perturbation en potentiel est sous la forme :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin\omega t \qquad \textbf{(Eq II. 8)}$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (pulsation en rad/s) tel que f est la fréquence

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

La réponse en courant du système est sous la forme :

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t+\varphi) \qquad \textbf{(Eq II. 9)}$$

φ est le déphasage entre la perturbation en potentiel et la réponse en courant.

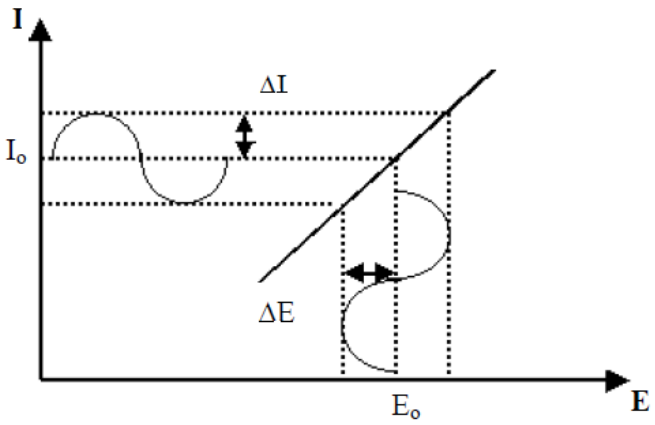


Figure II. 9 *: Schéma de principe de l'impédance électrochimique* ***[GAB 94]****.*

La relation entre la sollicitation et la réponse est analysée sous la forme d'impédance $|Z|$:

$$|Z| = \frac{\Delta E}{\Delta I} \qquad \textbf{(Eq II. 3)}$$

Deux modes de représentation des diagrammes d'impédance sont généralement appliqués :

- Représentation dans le plande Nyquist : c'est une représentation graphique dans le plan complexe de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. Ce mode permet une bonne visualisation des phénomènes, mais le paramétrage fréquentiel concerne quelques points seulement **[GAB 94]**. En électrochimie, les composantes réelles sont placées sur l'axe des abscisses et les composantes imaginaires « en valeur absolue » sont placées vers le haut sur l'axe des ordonnées.
- Représentation dans le plan de Bode : La représentation de Bode consiste à tracer le logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'une part (**Eq II. 10**), le déphasage en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'autre part (**Eq II. 11**).

$$\log|Z| = f(\log \omega) \qquad \textbf{(Eq II. 10)}$$

$$\phi = f(\log \omega) \qquad \textbf{(Eq II. 11)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ce mode est moins précis pour la visualisation des phénomènes mais permet de connaitre l'évolution d'impédance en fonction de la fréquence **[GAB 94].**

Lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il faut modéliser les spectres d'impédances à l'aide d'un circuit électrique équivalent (CEE) composé d'éléments passifs. La modélisation permet de déterminer les paramètres électriques (résistance, capacité, inductance) relatifs à chaque élément du circuit. Ceci est possible où chaque élément du circuit possède une signification physique.

III. 1. 5. 2. Circuit électrique équivalent

Lorsque l'interface électrochimique est contrôlée par un transfert de charge pur, le diagramme d'impédance est constitué d'un demi-cercle (**Figure II. 10**). La limite haute fréquence fournit la résistance de l'électrolyte R_e et la limite basse fréquence est égale à R_e+R_t où R_t est la résistance de transfert de charge.

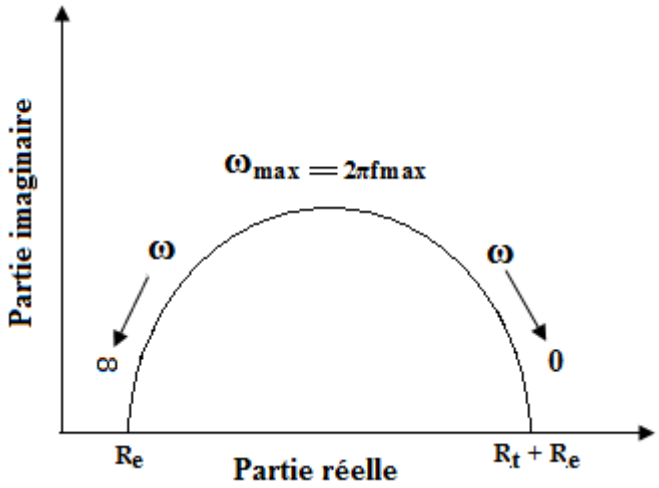


Figure II. 10** : Diagramme d'impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist d'un système contrôlé par une cinétique d'activation **[HIR 91].

Dans ces conditions, l'impédance globale de l'interface peut être représentée par le circuit électrique équivalent simple de RANDLES (**Figure II. 11**).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

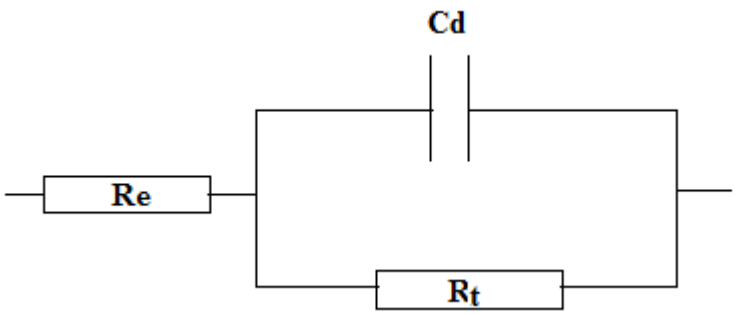


Figure II. 11 : *Circuit Electrique Equivalent (CEE) de RANDLES* ***[HIR 91].***

Avec l'impédance totale est égale à :

$$Z = R_e + \frac{R_t}{1+j\omega C_d R_t} \qquad \textbf{(Eq II. 12)}$$

R_e : Résistance de l'électrolyte.

R_t : Résistance de transfert de charge.

C_d : Capacité de la double couche ; $C_d = \frac{1}{2\pi f_{max} R_t}$ **(Eq II. 13)**

ω : $2\pi f$

Dans ce cas, l'impédance faradique liée à la production du courant est égale à la résistance de transfert de charge. Ainsi cette dernière s'identifie à la résistance de polarisation et elle est donc proportionnelle à l'intensité de courant.

Néanmoins, l'impédance d'un système corrodé ne peut pas être toujours modélisée par le circuit simple Randles. La contribution d'autres processus telle que la diffusion ou l'adsorption introduit d'autres éléments à ce circuit. Par conséquent, plusieurs circuits électriques ont été proposés dans la littérature afin de décrire l'interface globale acier-béton.

Dans certain cas, le même diagramme d'impédance peut être représenté par plusieurs circuits électriques équivalents.

Les arcs dus aux relaxations de recouvrement (adsorption) ou à la double couche (transfert de charge) sont des demi cercles centrés sur l'axe des réels et situés dans les fréquences les plus élevées. Par contre, la relaxation de concentration (transport de matière ou diffusion), est généralement traduite par un segment de droite incliné de 45° par rapport à l'axe des réels (**Figure II. 12**). Ce processus est situé dans les plus basses fréquences. Il résulte d'un gradient de concentration d'une espèce au voisinage de la surface de l'électrode.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans ces conditions, la vitesse de réaction est sous contrôle mixte transfert-diffusion [TRA 06].

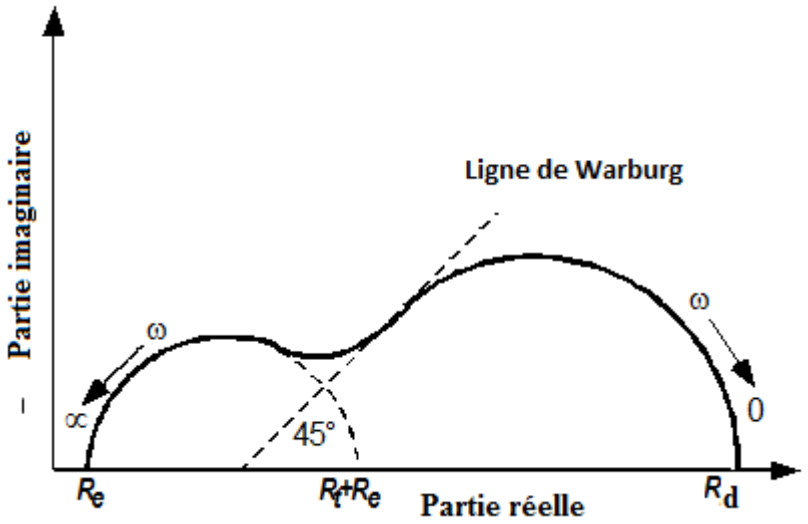


Figure II. 12 *: Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'un processus de transfert de charge couplé au phénomène de diffusion* ***[TRA 06]****.*

Dans ce cas, l'interface métal-électrolyte peut être représentée par le circuit électrique équivalent présenté sur la **figure II. 13**.

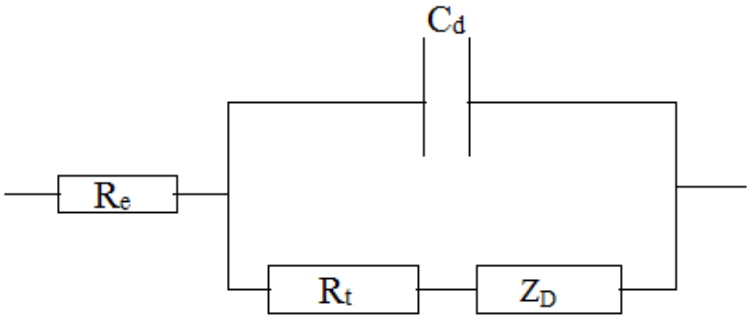


Figure II. 13*: circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser le diagramme d'impédance de la figure II. 6.* Z_D *: Impédance de diffusion caractérisée par la constante de temps de diffusion* (τ_d) *et par la résistance de diffusion* (R_d) ***[TRA 06]****.*

Dans le cas de la présence d'une couche idéale se comportant comme une barrière physique, empêchant tout contact entre l'électrolyte et le substrat métallique, la méthode SIE a confirmé que la présence d'un film protecteur sans défaut s'identifie à celle d'un matériau

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

diélectrique, de capacité C_f, dont l'impédance est purement imaginaire **[KED 01]** ; les équations correspondantes sont :

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C_f} \qquad \textbf{(Eq II. 14)}$$

$$C_f = \frac{\varepsilon_f \varepsilon_0 S}{e} \qquad \textbf{(Eq II. 15)}$$

Où ε_f est le constant diélectrique relatif au film, ε_0 le constant diélectrique du vide (8,85 10^{-14} $F.cm^{-1}$), S est la surface de l'échantillon en contact avec l'électrolyte (cm^2) et e est l'épaisseur du film (cm).

Le système film-électrolyte peut être représenté par un circuit électrique comportant en série la résistance de l'électrolyte et la capacité du film protecteur (**Figure II. 14**).

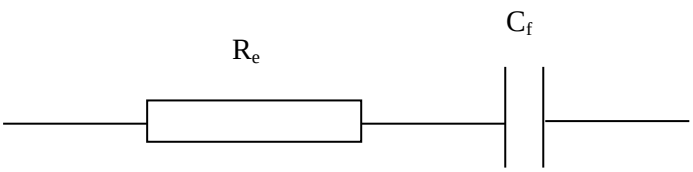


Figure II. 14 : *Circuit Electrique Equivalent utilisé pour modéliser un film protecteur idéal.*

III. 1. 5. 3. Description des spectres d'impédance du système Métal-Film-Electrolyte

Lorsque le métal comporte une couche de surface (film de surface, revêtement, polymère, produit de corrosion, etc), l'interface est modélisée par un circuit électrique équivalent à trois constantes de temps (**Figure II. 15**).

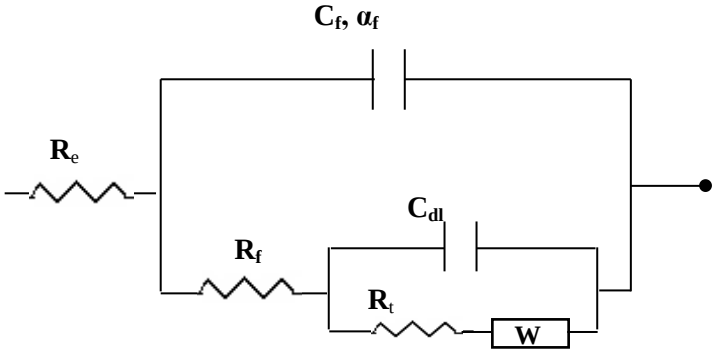


Figure II. 15: *Circuit électrique équivalent décrivant une interface métal-revêtement-électrolyte.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans ce cas, la couche de surface est caractérisée par les paramètres C_f et R_f ou C_f est la capacité diélectrique du film, généralement très faible (qques µF et qques pF) et R_f est la résistance ionique du film. Les autres paramètres C_d, R_t et W gardent la même signification (**Figure II. 13**). La capacité haute fréquences est associée aux propriétés diélectriques du film, tandis que la boucle basses fréquences caractérise le comportement du substrat à travers la porosité du revêtement.

Si les trois processus (film, transfert de charge et diffusion) sont bien discernables, le diagramme fait apparaître trois arcs capacitifs (**Figure II. 16**).

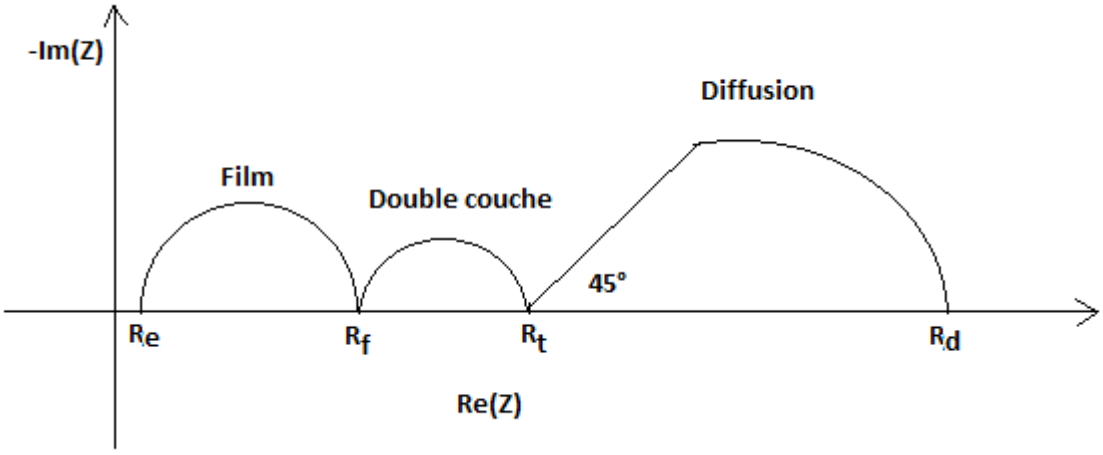


Figure II. 16: *Diagramme d'impédance électrochimiquedécrivant une interface métal-revêtement- électrolyte.*

$$\text{Avec } R_p = R_e + R_f + R_t + R_d \qquad \textbf{(Eq II. 16)}$$

Si la couche de surface est formée de produits de corrosion non protecteurs, un processus redox des couches d'oxyde apparaît aux basses fréquences. Il est caractérisé par la capacité faradique C_F en parallèle avec la résistance faradique R_F. Ce processus est lié au transfert de charge entre les différentes formes du produit de corrosion. Pour le fer ce processus correspond à l'équation de la **réaction II. 17 [DAW 81]**:

$$3Fe_3O_4 = 4\gamma Fe_2O_3 + Fe^{2+} + 2e^- \qquad \textbf{(Eq II. 17)}$$

Généralement l'activation de la corrosion avec formation d'oxyde à la surface entraine l'augmentation de la capacité faradique C_F et inversement la diminution de la résistance R_F.

Ce transport de matière peut se manifester par trois phénomènes physiques : la convention, la migration ou la diffusion dû au gradient de concentration qui s'établit dans l'électrolyte du fait de l'appauvrissement en réactif au voisinage de la surface de l'électrode.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette contribution diffusionnelle se manifeste, sur le diagramme d'impédance (**Figure II. 16**), par l'apparition d'une droite, de pente 45° par rapport à l'axe des réels. L'impédance de diffusion (de Warburg Z_w dans ce cas) se trouve en série avec la résistance de transfert de charge R_t et se définit par :

$$Z_w = R_d \frac{th\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_i}}}{\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_i}}} \qquad \textbf{(Eq II. 18)}$$

Avec R_d terme réel dépendant de la concentration C_i de l'espèce i au sein de la solution, du coefficient de diffusion D_i et de la cinétique de la réaction à l'interface métal/film. δ est l'épaisseur du film. Cette impédance de diffusion tend, aux très basses fréquences, vers la résistance de diffusion R_d.

III. 1. 5. 4. Description des spectres d'impédance du système acier-mortier

A part de circuit simple de Randles, plusieurs autres circuits ont été proposés dans la littérature afin de décrire l'interface acier-béton. Dawsson et al. ont proposé le circuit de la **figure II. 17** qui tient compte des phénomènes de diffusion **[WEN 90]**.

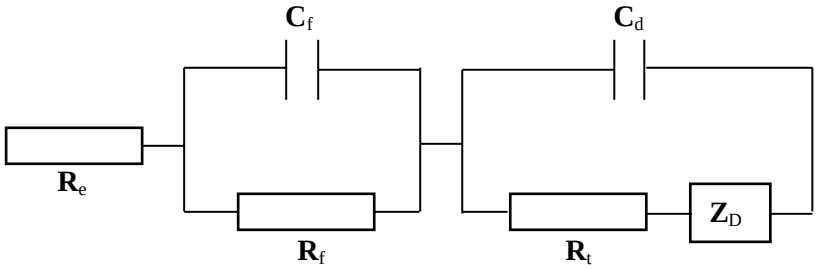


Figure II. 17 : *Circuit considéré par Dawson et al.*

R_e : résistance d'électrolyte, C_f et R_f capacité et résistance d'un film d'oxydes de fer ou de calcium, C_d, R_t et Z_D sont respectivement la capacité de double couche, la résistance de transfert de charge et l'impédance de diffusion.

Wenger suppose que les capacités ne sont pas pures et pour cette raison, il a introduit la constante de dispersion α dans le calcul. Le circuit proposé est reproduit dans la **figure II. 18 [DHU 04].**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

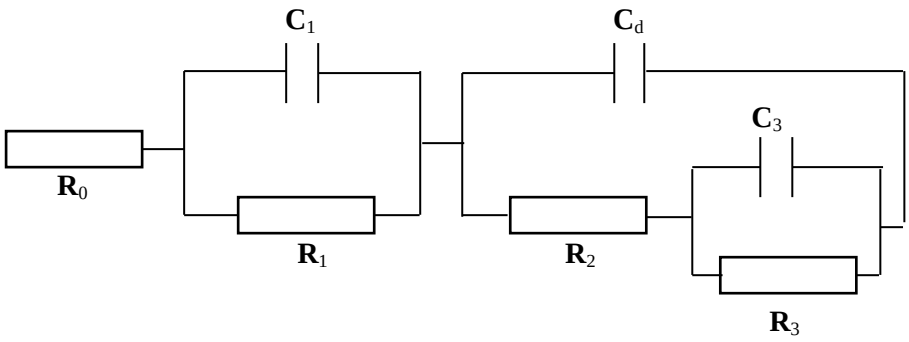


Figure II. 18 : *Circuit électrique équivalent proposé par Wenger et al* **[DHU 04]**.

Andrade et al. supposent que le meilleur circuit électrique est celui qui fournit une valeur de la résistance de transfert de charge et qui tient compte des phénomènes de diffusion. A cet effet, ils proposent le circuit de la **figure II. 19.** Hachani et al. ont toujours supposé que le meilleur circuit est celui qui permet de corréler entre l'observation visuelle de l'interface acier-béton et ses paramètres caractéristiques **[HAC 94, FEL 98].** Pour modéliser l'interface acier-béton, ils ont proposé le circuit électrique de la **figure II. 18** où R_2 et C_d correspondent à l'hétérogénéité du béton d'interface et au non uniformité de la corrosion. Ces paramètres dépendent de la fréquence ω.

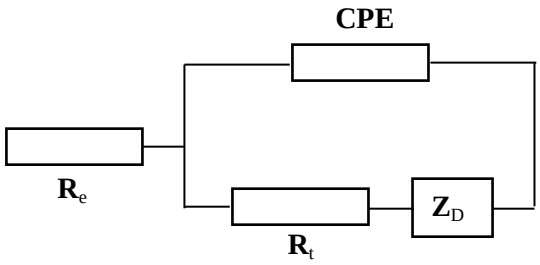


Figure II. 19 : *Circuit électrique équivalent proposé par Andrade et al. afin de modéliser l'interface acier-béton.*
CPE est l'élément de constante de phase.

Vedalakshmi et al. **[VED 10]** ont montré que le circuit équivalent présenté à la **figure II. 20** peut être utilisé pour décrire l'acier en corrosion passive ou uniforme. Toutefois, le même circuit représenté à la **figure II. 21** en présence de la droite de Warburg est généralement représentatif de l'acier sous amorçage de la corrosion.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

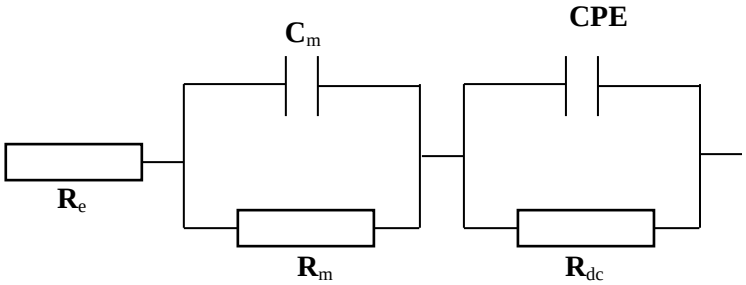


Figure II. 20 : *Circuit électrique équivalent proposé par Vedalakshmi et al.correspondant à la corrosion passive ou uniforme* ***[VED 10]****.*
CPE est l'élément de constante de phase.

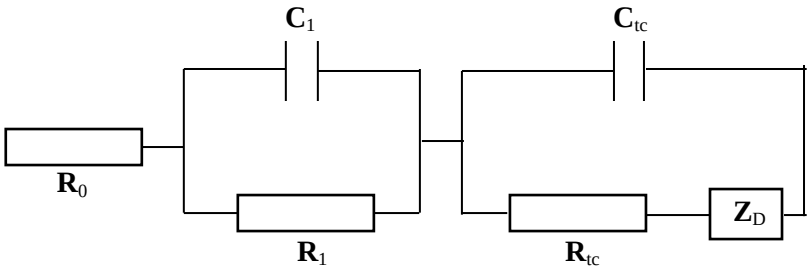


Figure II. 21 : *Circuit électrique équivalent proposé par Vedalakshmi et al.correspondant à la propagation de la corrosion* ***[VED 10]****.*

Dans notre étude, les spectres d'impédance ont été mesurés au potentiel de corrosion avec un balayage en fréquences de 100 kHz à 10 mHz à raison de 10 points par décade et une amplitude du signal de modulation de 10 mV. La modélisation des spectres a été réalisée par le logiciel « ZSimpwin» en utilisant la méthode de circuits électriques équivalents (CEE).

III. 2. Emission acoustique

III. 2. 1. Introduction

Selon la norme ASTM, l'émission acoustique (EA) se définit comme l'ensemble des phénomènes dans lesquels des ondes élastiques transitoires sont générées par des dissipations d'énergie provenant de sources localisées à l'intérieur d'un matériau, où les ondes transitoires élastiques sont ainsi générées **[AST 82]**. Par extension l'EA désigne également la discipline scientifique étudiant et utilisant ces phénomènes. L'ensemble des fréquences des ondes concernées s'étend dans le domaine ultrasonore, entre quelques kHz et quelques MHz.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. 2. 2. Historique

La première manifestation du phénomène d'EA dans les matériaux a sans doute été le fameux "cri" de l'étain. En effet, les spécialistes estiment que ce dernier a pu être entendu dès 2600 avant J.C. A partir du huitième siècle, de nombreux alchimistes ont décrit le "cri" de l'étain ainsi que des bruits similaires entendus lors de la déformation des métaux tels que le zinc et le cadmium. Au tournant du vingtième siècle, le développement de la métallurgie en tant que science à part entière, a engendré une grande quantité de travaux consacrés à l'étude du maclage et de la transformation martensitique. Au cours de ces études, beaucoup de chercheurs constatèrent les sons émis par les métaux tels que l'étain, le zinc, le cadmium et certains alliages de fer. En 1936 Förster et Scheil **[FOR 36]** effectuaient la première expérience réellement consacrée à l'utilisation de l'EA pour étudier les bruits générés lors de la déformation de la martensite. Les études réalisées à cette époque ont permis la transition entre les observations accidentelles du phénomène d'EA et son étude délibérée. Enfin, dès 1950, à la suite des travaux de thèse de Kaiser **[KAI 50]**, la technique d'EA prend réellement son essor. Les recherches se sont attachées d'une part, à l'étude des mécanismes physiques, sources d'EA et d'autre part, à l'application de la technique comme moyen d'analyse du comportement des matériaux. En 1970, après une période de fort enthousiasme, quelques échecs d'application de la technique ont provoqué un désenchantement chez les utilisateurs **[ROG 92]** et le retour de la méthode au sein des laboratoires universitaires pour une étude plus approfondie de ses potentialités. Depuis le début des années 80, l'EA connaît à nouveau un essor important. Les progrès de l'électronique (numérisation rapide des données) et de l'informatique (facilité de traitement des données) ont largement contribué à ce regain d'intérêt.

III. 2. 3. Domaines d'application

Lorsqu'un défaut se développe, par sollicitation en fonctionnement ou par sollicitation artificielle, il provoque la génération d'ondes mécaniques élastiques qui se propagent au sein du matériau. Ces ondes peuvent être enregistrées par la technique d'émission acoustique en particulier grâce à l'utilisation de capteurs appropriés. Il est alors possible de détecter la présence de défauts évolutifs et de les localiser. Par analyse des signaux recueillis, il est également possible d'évaluer leur gravité. Ces possibilités présentent un grand intérêt, en particulier pour le suivi des processus de fabrication et de contrôle non destructif des installations industrielles **[FLE 92]**. Aujourd'hui, l'EA est appliquée dans des domaines

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

variés **[SEL 70]**. Dans le pétrole et la chimie, elle permet de vérifier l'intégrité des réservoirs et réacteurs sous pression, des conduites et réservoirs de stockage. Dans l'industrie nucléaire, elle est utilisée pour signaler la présence de discontinuités dans les structures des générateurs nucléaires ou, par exemple, pour étudier l'endommagement physico-chimique d'alliages nobles (base nickel, zirconium,…). Elle est également couramment appliquée dans des domaines tels que la construction chaudronnée, l'industrie électronique ou le génie civil **[FER 99, OLT 95, IDR 00-A, BEL 02, ASS 03IDR 00-B, FER 98].**

III. 2. 4. Sources d'émission acoustique associées à l'endommagement des métaux

La **figure II. 22** montre qu'en corrosion, d'un point de vue microscopique **[YUY 84]**, les sources potentielles d'EA sont nombreuses. Selon le phénomène étudié, les sources d'EA peuvent par exemple être le mouvement de dislocation, le phénomène de maclage, des micro-fractures de clivage, des micro-fractures intergranulaires, des décohésions d'inclusions, des transformations de phase à l'état solide **[ROS 97]**, des dégagements gazeux **[FRE 01]**, des impacts mécaniques, du frottement, des fuites (gaz ou liquide), de la cavitation,… **[OLT 95, FER 98, YUY 84].**

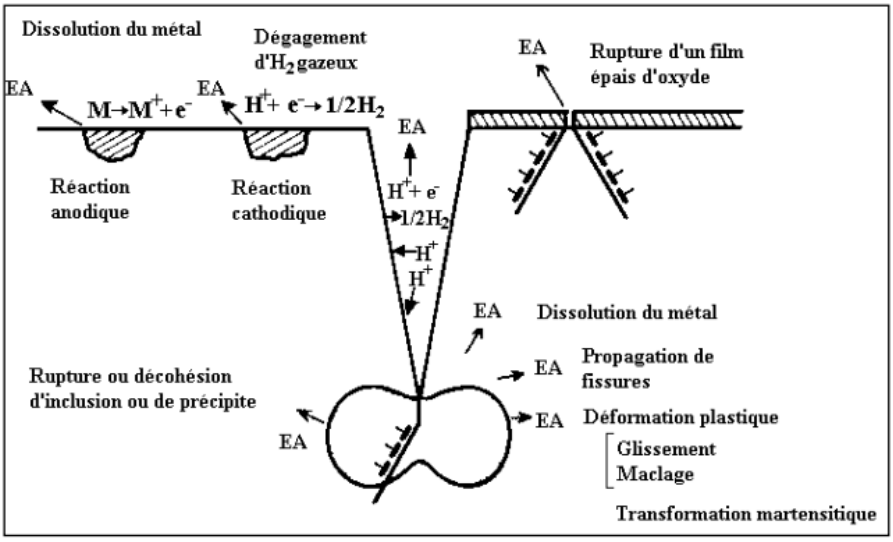


Figure II. 22** : Sources potentielles d'EA dans les phénomènes de corrosion **[YUY 84].

III. 2. 5. Relation entre une source d'EA et un signal

L'événement source d'EA génère divers types d'ondes à travers le matériau (longitudinales et transversales). Les ondes de surface (ou de Rayleigh) se propagent dans une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

zone très proche de la surface du milieu. Dans le cas des métaux, les ondes de surface sont non dispersives, c'est-à-dire que leur vitesse est indépendante de leur fréquence **[PER 92]**.

Le signal fourni par le capteur d'EA est un signal complexe résultant du produit de convolution de trois fonctions de transfert selon la relation suivante :

$$V(t)= S(t) * G(t) * R(t) * H(t) \qquad \textbf{(Eq II. 19)}$$

S(t) représente la source acoustique étudiée. G(t) représente la fonction de Green qui prend en compte la propagation des ondes élastiques dans le milieu d'étude tout au long de leur parcours jusqu'à l'arrivée au capteur. R(t) est une fonction de transfert propre au capteur et H(t) est la fonction de transfert propre au système d'acquisition. Elle prend en compte les préamplificateurs et les différents filtres de fréquence présents dans le système.

III. 2. 6. Chaîne d'acquisition acoustique

En principe, l'acquisition des signaux d'EA nécessite simplement l'utilisation d'un capteur et d'un oscilloscope. En réalité, depuis quelques années, du fait du regain d'intérêt pour cette technique, des dispositifs commerciaux d'acquisition et de traitement sont disponibles. Ces appareils, de plus en plus performants, peuvent être utilisés aussi bien en recherche qu'en essai de routine. Pour mesurer des signaux d'EA, il suffit donc de relier un ou plusieurs capteurs au système d'acquisition (**Figure II. 23**).

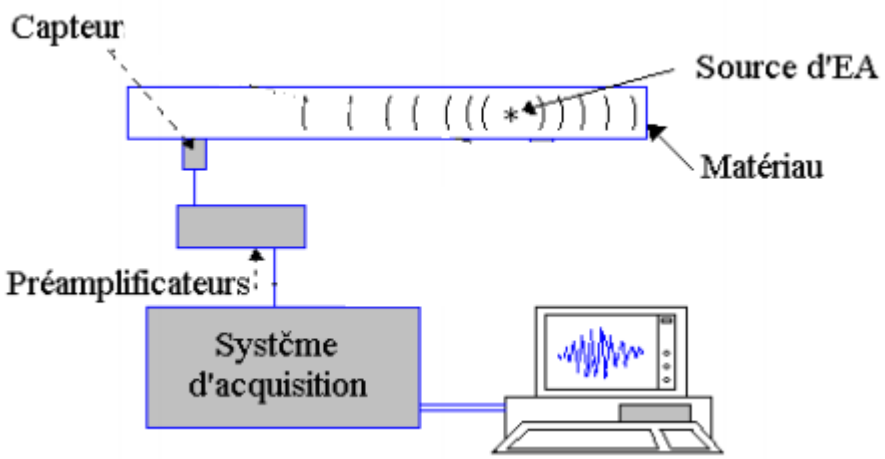


Figure II. 23 *: Chaîne classique d'acquisition des signaux d'émission acoustique.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. 2. 7. Paramètres d'acquisition

Les capteurs utilisés pour l'EA sont souvent des capteurs de type piézo-électrique. Ils ont la propriété de convertir des ondes mécaniques qui les excitent en ondes électriques. Dans cette étude un capteur type PAC WD différentiel à large bonde (100kHz-1200kHz) a été utilisé. Ce type de capteur présente une résolution plus faible que celle du PAC R15b (capteur résonant dont la fréquence caractéristique est de 150kHz), mais il permet de détecter et d'enregistrer les signaux sur une bande de fréquence beaucoup plus large (100kHz-1200kHz).

Le préamplificateur utilisé est le modèle 1220A commercialisé par Euro Physical Acoustic (EPA). Il s'agit d'un préamplificateur large bande (20-1200kHz) de type différentiel et qui amplifie le signal d'un gain 40 ou 60dB.

La carte d'acquisition est une carte de numérisation commerciale AEDSP 32/16 développée par EPA. Cette carte est pilotée par le logiciel MISTRAS 2001 3.42. Le système d'acquisition enregistre les signaux et les caractéristiques des salves. Ces caractéristiques sont directement liées aux paramètres d'acquisition définis par le manipulateur.

Le paramètre de seuil est déterminant pour effectuer une acquisition d'émission acoustique correctement exploitable. Dans notre cas, le seuil utilisé est fixé à 28dB, en parfait accord avec la plage fréquentielle de sensibilité du capteur WD utilisé (100kHz-1200kHz).

Les paramètres temporels d'acquisition d'émission acoustique sont au nombre de trois : le PDT, le HDT et le HLT. Ces paramètres régissent l'individualisation des salves et le calcul de leurs caractéristiques sur chacune des voies indépendamment.

- PDT (Peak Definition Time) : fenêtre temporelle glissante qui permet de définir le temps de montée et l'amplitude maximale des salves. Le PDT est déclenché par toute alternance supérieure au seuil et est redéclenchable par toute nouvelle alternance supérieure apparaissant au cours de la valeur de temps choisi. Le PDT est fixé dans notre étude à 200 µs.

- HDT (Hit Definition Time) : fenêtre temporelle qui permet de définir la durée des salves. C'est grâce à elle qu'on obtiendra une bonne identification ainsi qu'une bonne description des évènements. Elle est déclenchée par tout dépassement de seuil du signal et redéclenchable par tout autre dépassement survenant avant son terme. Le HDT choisi ici a été de 800µs.

- HLT (Hit Lockout Time) : temps mort qui suit l'acquisition de chaque salve. Ce temps permet l'enregistrement et donc la sauvegarde des données. Le HLT correspond à une plage d'inhibition de l'acquisition permettant d'inhiber les échos secondaires. Il impose d'avoir une démarche statistique dans l'utilisation d'EA. Il est fixé dans ce travail à 1000µs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

La fréquence d'échantillonnage utilisée dans cette étude est de 1MHz. Lorsque l'émission acoustique se fait par salves, les systèmes d'exploitation permettent de calculer en temps réel et pour chacune des salves l'ensemble de paramètres représentés sur la **figure II. 24** et qui sont définis de la façon suivante :

- Le seuil d'acquisition est défini par un mode fixe ou flottant et par une valeur en dB. La valeur du seuil définit le niveau minimum pour lequel le système va déclencher et prendre en compte la salve d'EA.

- Le nombre de coups (sans dimension), c'est le nombre d'alternances qui dépassent de détection.

- La durée (en µs) est le résultat de la mesure du temps qui sépare le premier et le dernier dépassement du seuil dans chaque salve.

- L'amplitude maximale (en dB) est l'amplitude maximale du signal pendant toute la durée d'une salve.

- Le temps de montée (µs) est l'intervalle de temps qui sépare le premier dépassement du seuil de l'instant ou l'amplitude maximale est atteinte.

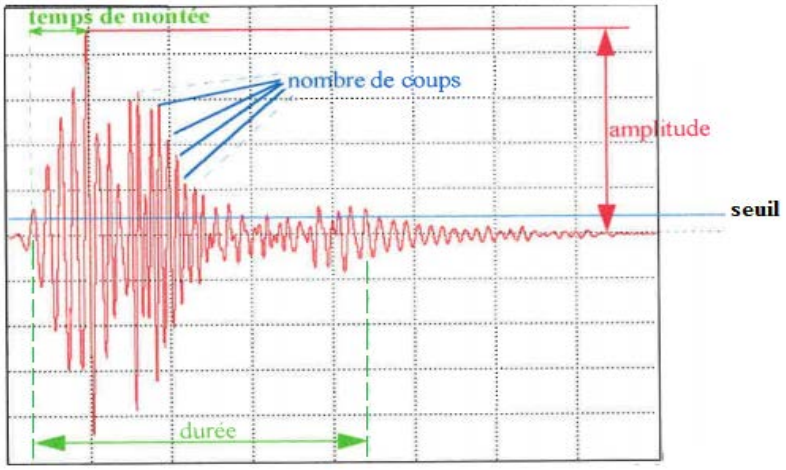


***Figure II. 24** : Paramètres d'émission acoustique représentés **[PER 92]**.*

Dans cette étude, la technique d'EA a été enregistrée en parallèle avec les courbes de polarisation (i=f(E)), afin d'étudier l'effet inhibitrice de Na_3PO_4 en milieu simulant le béton contaminé par les ions chlorures et dans le mortier. La technique d'EA permet de détecter la présence de sources émissives et de tirer un maximum d'informations sur leur évolution. Pour cela, il est nécessaire de suivre des procédures d'étude bien établies : en particulier, pour caractériser avec exactitude la majorité des salves d'EA acquises pendant un essai : le seuil, le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

gain du préamplificateur et les paramètres permettant de déterminer les dépassements du seuil et les amplitudes maximales rencontrées au cours du temps (**Figure II. 25**).

Lorsqu'un défaut se développe, par sollicitation en fonctionnement ou par sollicitation artificielle, il provoque la génération d'ondes mécaniques élastiques qui se propagent au sein du matériau. Ces ondes peuvent être enregistrées par la technique d'émission acoustique en particulier grâce à l'utilisation de capteurs appropriés. Il est alors possible de détecter la présence de défauts évolutifs et de les localiser.

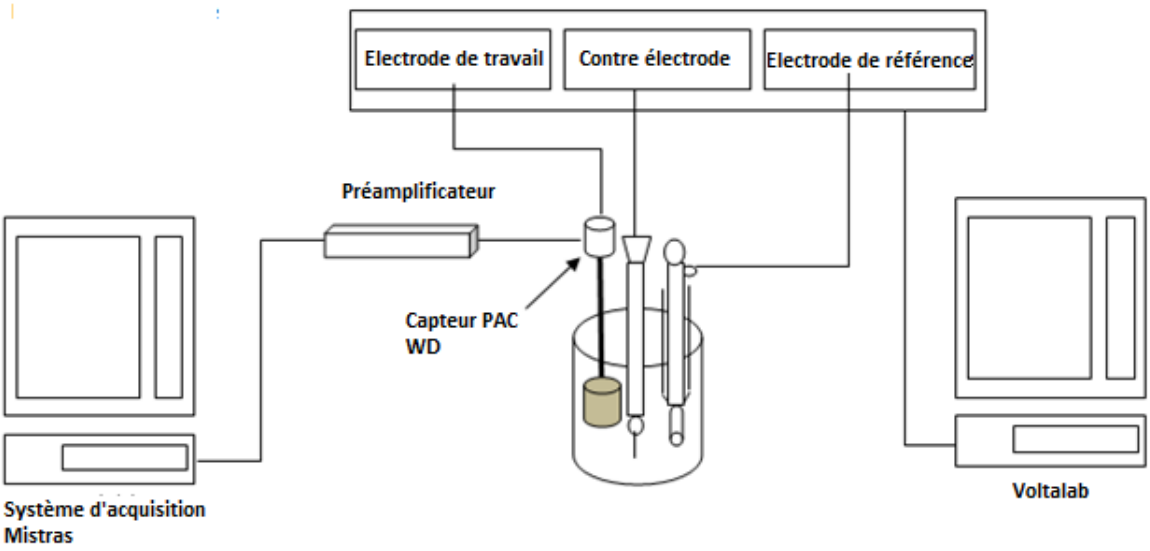


Figure II.25 *: Dispositif expérimental utilisé.*

III. 3. Autres méthodes

III. 3. 1. Cellule de diffusion

La cellule diffusion a été conçue afin de détecter le début ou l'amorçage de corrosion, et déterminer la concentration seuil des chlorures qui déclenche la corrosion. Le début de corrosion est évalué par les méthodes électrochimiques en relation avec la teneur critique. La finalité de cette technique est de déterminer la vitesse de diffusion des ions Cl^- en absence et en présence des phosphates.

Cette cellule est en plexiglas. Elle est constituée de deux compartiments munis chacun d'une rainure cylindrique au niveau de l'une de ses faces. L'assemblage de ces deux compartiments se fait après avoir encastré l'éprouvette testée dans la rainure formée par les deux compartiments (**Figure II. 26**).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les deux compartiments de la cellule de diffusion sont remplis de deux solutions différentes ; une contient de l'eau distillée et l'autre une solution de 3% NaCl. Le compartiment contenant l'eau distillée (appelé compartiment test) est troué afin de permettre l'emplacement des électrodes : une électrode de référence au sulfate saturé, l'électrode auxiliaire en platine ainsi que l'échantillon d'acier (**Figure II. 26**).

L'éprouvette utilisée dans la cellule de diffusion est cylindrique de diamètre 6 cm et d'épaisseur de 1,5 cm. Elle est confectionnée en mortier de composition standard de rapport eau/ciment = 0,5 et ciment/sable = 0,3. Le ciment utilisé est le CP II-32,5. Un joint de silicone a été coulé au bord de l'éprouvette afin d'éliminer les risques de fuite de solution entre les deux compartiments de la cellule.

L'étude expérimentale s'est déroulée à température ambiante (voisine de 25°C) et sans agitation des solutions.

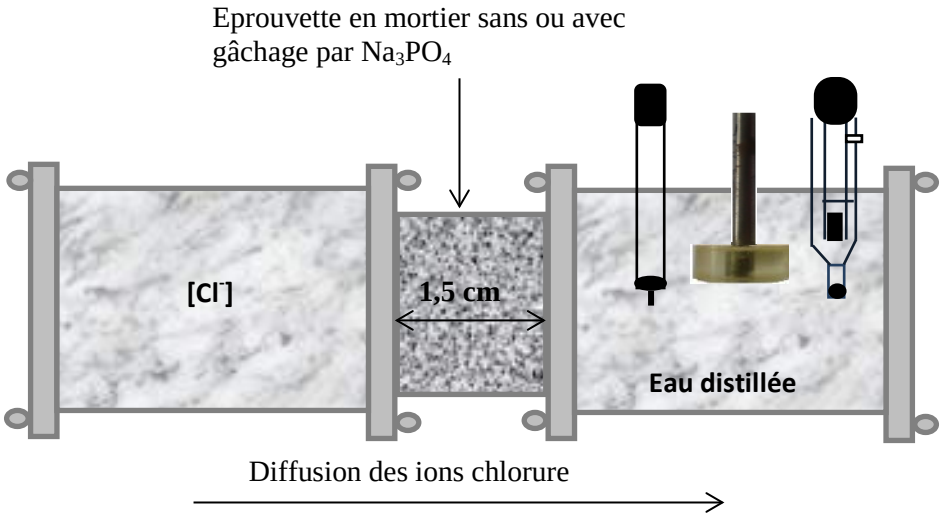


Figure II. 26 *: Cellule de diffusion utilisée.*

III. 3. 2. Dosages des chlorures dans le compartiment test

La concentration des ions Cl^- dans le compartiment test a été mesurée périodiquement à l'aide d'une électrode spécifique type ORION 96-17 permettant des mesures de concentrations allant de 10^{-5} à 10^{-1} M dans un intervalle de température de 10 à 100°C. Sa reproductibilité est de l'ordre de ±2.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. 3. 2. 1. Principe de la technique

L'électrode spécifique aux ions chlorures comprend un élément sensible, une fois mis en contact d'une solution contenant des ions chlorures, un potentiel d'électrode est établi. Ce potentiel, dépendant des taux des chlorures libres dans la solution, est mesuré par rapport au potentiel de référence à l'aide d'un pH/mV mètre ou d'un ionomètre spécifique. Le potentiel mesuré est décrit par l'équation de Nernst :

$$\mathbf{E = E_0 + S.log\ (A)} \qquad \textbf{(Eq II. 20)}$$

Où E est le potentiel d'électrode mesuré (mV).

E_0 le potentiel de référence (mV).

S est la pente de l'électrode (de l'ordre de 57 à 60 mV/decade).

A est l'activité des ions chlorure dans la solution.

III. 3. 2. 2. Procédure expérimentale

La détermination des teneurs en ions chlorures se base sur l'exploitation de courbe caractéristique différence de potentiel-concentration en chlorures, $\Delta E = f\ (\log\ [Cl^-])$. Cette courbe est établie suite à la mesure de la quantité des chlorures dissous dans des solutions étalons préparées par dilution d'un facteur de 10. La solution mère est 1M NaCl.

Ainsi les concentrations respectives en mol/L de ces solutions sont 1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}. Les différences de potentiel correspondantes ΔE_i (i varie entre 1 et 5), déterminées à l'aide de l'électrode spécifique, sont portées en fonction des concentrations.

Le graphique $\Delta E = f\ (\log\ [Cl^-])$ obtenue constitue la courbe caractéristique de l'électrode spécifique utilisée.

III. 3. 2. 3. Détermination de la teneur en Cl^- dans le mortier

III. 3. 2. 3. 1. Démarche expérimentale d'extraction des chlorures libres

La démarche expérimentale suivante a été adoptée afin de déterminer la teneur des chlorures dans l'éprouvette en mortier adjuvantée ou non par les phosphates.

- 5g de mortier finement broyé sont mélangés avec 50 mL d'eau distillée chaude : obtention de la solution S.
- La solution S est agitée pendant 3 minutes.
- La solution S est filtrée et 10 mL d'eau distillée sont ajoutés (opération de lavage).
- Le volume du filtrat obtenu est noté V (en mL).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

- Soit n_0 le nombre de moles d'ions Cl^- contenue dans un litre de solution et n celui contenu dans V. Le nombre n est donc égal à $\frac{n_0 V}{1000}$.
- Etant donné qu'une mole de chlorure contenue dans n est $\frac{35{,}5 n_0 V}{1000}$. On appelle x la masse du chlorure contenue dans n.
- En fonction du dosage adopté pour le mortier testé, il est possible de calculer le pourcentage des ions chlorures par poids de ciment.

III. 3. 2. 3. 2. Dosage des chlorures libre par précipitation : méthode de Mohr

La quantité des ions chlorure libres dans le mortier a été déterminée par dosage du volume V du filtrat obtenu par une solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$:0,2M).

La réaction globale de la précipitation du chlorure d'argent (AgCl) est donnée selon la réaction suivante :

$$AgNO_{3(aq)} + NaCl_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + NaNO_{3(aq)} \qquad \textbf{(Eq II. 21)}$$

Cette réaction peut être mise sous forme ionique afin de distinguer les entités en solution.

$$Ag^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)} + Na^+ + NO_3^- \qquad \textbf{(Eq II. 22)}$$

Lors du titrage, afin de repérer la fin de la réaction de précipitation de AgCl, on introduit dans la solution des ions Chromates CrO_4^{2-}(0,5M) sous forme de sel de chromate de potassium (K_2CrO_4).

Quand il existe simultanément dans une solution les ions Cl^-, CrO_4^{2-}, et Ag^+, les réactions susceptibles de se produire sont les suivantes :

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)} \quad \text{(Précipité blanc)} \qquad \textbf{(Eq II. 23)}$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \quad \text{(Précipité rouge brique)} \qquad \textbf{(Eq II. 24)}$$

La solubilité de AgCl est de 1,2. 10^{-5} mol.L^{-1}, et celle de Ag_2CrO_4 est de 5,4.10^{-4}. Cela veut dire que le chlorure d'argent est moins soluble que Ag_2CrO_4, ou bien que AgCl précipite avant Ag_2CrO_4 (phénomène de précipitation préférentielle).

Le titrage de Mohr doit s'effectuer à un pH compris entre 7 et 10 par ce que le chromate se dissous en milieu acide et il se forme un précipité noir d'oxyde d'argent (Ag_2O) dans un milieu basique. Donc pour ajuster le pH de la solution, on utilise le NaOH (1M) si le milieu présente un pH inférieur à 7. Dans le cas où le pH est supérieur à 10, on ajuste le pH par une solution d'acide nitrique (1M).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. 3. 2. 3. 3. Dispositif expérimental

Le dispositif de titrage est constitué d'une burette graduée munie d'un robinet permettant l'ajout progressif de la solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$…) contenue dans la burette (**Figure II. 27**). Un erlenmeyer est placé dans la partie inférieure du dispositif et contenant 50 mL de la solution issue de l'extraction et sensé contenir les ions chlorures à doser.

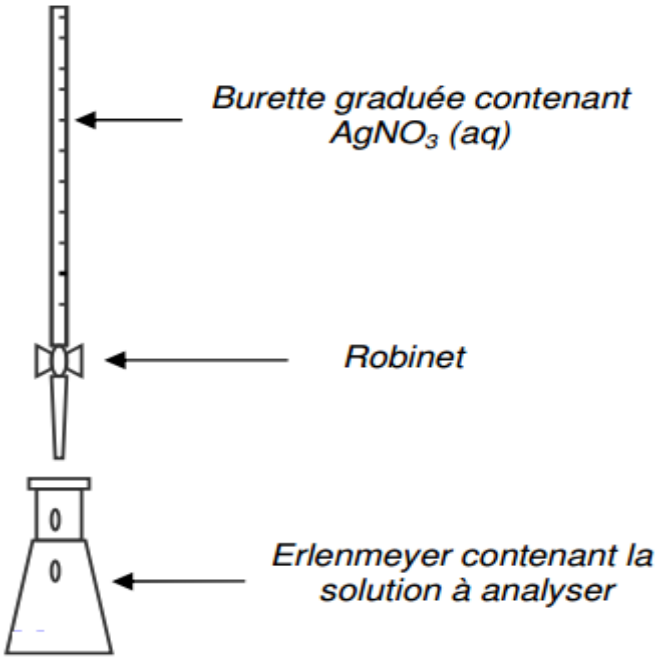


Figure II. 27 *: Montage expérimental utilisé pour la titration des chlorures.*

III. 3. 2. 3. 4. Partie calcul

Afin de déterminer la concentration des ions chlorures, il faut déterminer la quantité de nitrate d'argent ajoutée au point d'équivalence. Connaissant cette quantité, on peut déterminer la concentration en Cl^- de la solution et déduire la teneur des chlorures libres dans le mortier utilisé.

III. 3. 4. Mesure des caractéristiques mécanique du béton: module d'élasticité, résistance à la compression, résistance à la traction.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. 3. 4. 1. Module d'élasticité

III. 3. 4. 1. 1. Principe

La technique de la mesure de module d'élasticité est utilisée pour déterminer le module d'élasticité dynamique des éprouvettes (40x40x160 mm^3) à la fin de la période de vieillissement. Le protocole expérimental utilisé est de type Grindo Sonic MK5i. L'instrument utilise la technique de l'excitation par impulsion. Cette méthode constitue un mode dynamique de détermination des modules élastiques des matériaux.

Dans notre cas, la méthode consiste à faire vibrer une éprouvette de mortier. On mesure la fréquence de résonance avec le Grindo Sonic et on calcule le module d'élasticité dynamique de l'éprouvette avec les résultats obtenus. Le marteau utilisé pour faire vibrer l'éprouvette est le marteau vert clair de la gamme (**Figure II. 28)**.

Les calculs sont effectués avec le logiciel Win Emod v.2.04 Genemod, conforme àla norme ASTM C1259-01. Le module d'élasticité dynamique de l'éprouvette a été calculé à partir des résultats obtenus selon le module de Young dynamique (E).

$$E = 0{,}9465\left(\frac{m \times f_f^2}{b}\right)\left(\frac{L^3}{t^3}\right)T_1 \qquad \textbf{(Eq II. 25)}$$

avec: E : Module de Young dynamique [Pa]

m : masse [g]

b : épaisseur [mm]

L : longueur [mm]

t : hauteur [mm]

f_f : fréquence de résonance fondamentale en flexion [Hz]

T_1:facteur de correction qui tient compte avec le rapport L/t et le coefficient de Poisson.

Les essais sont répétés jusqu'à l'obtention de 10 valeurs qui s'écartent au maximum 10% de la moyenne, parce qu'il y a une dispersion sur les fréquences obtenu.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

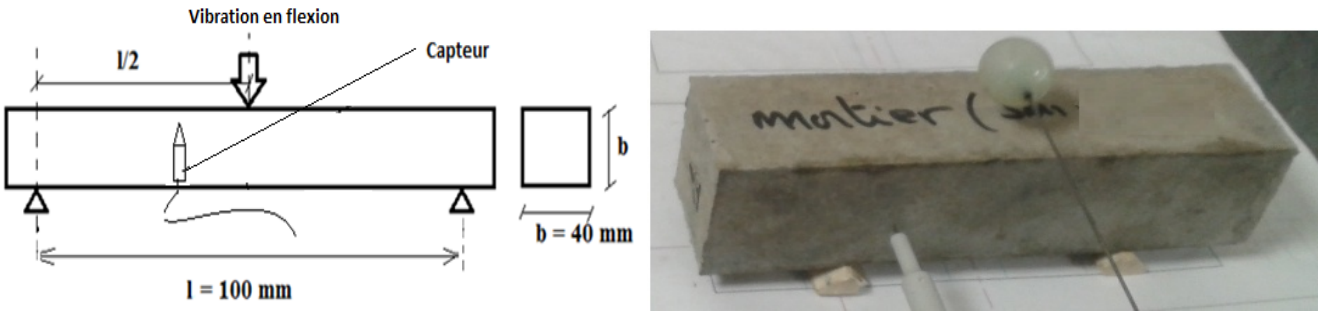


Figure II. 28 *: Schéma de dispositif expérimental pour l'essai de flexion à 3 points.*

Avant chaque essai, la masse de l'éprouvette doit être mesurée, car il y a évaporation de l'eau en plus des diverses réactions chimiques qui mobilisent les molécules d'eau. La masse de l'éprouvette évolue donc en fonction du temps puis se stabilise après un certain temps. Ensuite, l'éprouvette a été placée sur les supports caoutchouc, comme indiquée sur la **figure II. 28**.

III. 3. 4. 1. 2. Méthode

Un détecteur piézo-électrique ou un microphone est utilisée pour capter la vibration mécanique et la transformer en signal électrique. Un circuit électronique détecte les passages à zéro, marquant les périodes successives avec précision. Dès que le signal commence à décroître, l'instrument mesure chaque période et en garde la valeur en mémoire. Ceci continue jusqu'à extinction virtuelle du signal. Finalement, le microprocesseur fait l'analyse des informations stockées, sélectionne la composante fondamentale du spectre et affiche le résultat de la mesure. Ce résultat peut apparaître sous 3 formes:

- La lecture traditionnelle (R) qui donne la durée de deux périodes de la vibration fondamentale, exprimée en microsecondes.
- La nouvelle lecture (T) qui donne aussi la durée de deux périodes mais en un format à résolution constante. Ce format nécessite l'usage d'une virgule et l'affichage des unités (millisecondes ou microsecondes)
- La fréquence (F) exprimé en Hertz ou kilo Hertz.

Il y a une relation entre la lecture (R ou T en µs) et la fréquence (F en Hz) très simple:

$$F = 2000000 / R$$

La nature non-destructive des mesures ainsi que la rapidité et la simplicité des opérations permettent de répéter sans restriction les mesures sur un même échantillon pour en observer l'évolution dans le temps.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. 3. 4. 1. 3. Instrumentation

L'appareillage renferme :

- **Le panneau avant**

- Détecteur : Connecteur d'entrée pour capteurs de vibration.
- LEDS : Au-dessus du connecteur d'entrée se trouvent deux indicateurs lumineux. Une LED rouge s'allume dès que l'appareil est mis en marche. Le deuxième indicateur s'allume au moment où l'instrument reçoit un signal d'entrée d'amplitude suffisante. Elle reste allumée pendant tout le temps d'analyse et d'affichage. Dès que cette lampe s'éteint, l'instrument est prêt pour effectuer la mesure suivante.

- **Le panneau arrière**

A l'extrême droite du panneau arrière se trouvent trois interrupteurs qui déterminent le format de l'affichage de résultats:

- R = Le format traditionnel : Ce résultat, sans indication d'unités, comporte de 2 à 5 chiffres significatifs.
- F/T = Fréquence/Temps : Dans les deux cas les unités (ms, us ou Hz, kHz) seront affichées.
- 3/4 = Résolution : 3 ou 4 chiffres significatifs.

- **Les accessoires**

- Le détecteur de vibration : Ce détecteur piézo-électrique constitue d'un élément essentiel du système Grindo Sonic. Il couvre toute la gamme des fréquences entre 20 Hz et 100 kHz. Il est constitué d'un élément céramique piézo-électrique de haute sensibilité et d'un amplificateur à deux étages incorporé.

Le point blanc indique la direction de sensibilité maximum. Pendant la mesure, ce point blanc devra être orienté dans la direction de la vibration.

- Le microphone acoustique **:** Ce microphone à large bande (jusque 50 kHz) constitue un autre moyen de captation de vibrations. Son avantage réside dans le fait qu'il ne faut pas faire contact avec l'échantillon. Il est clair que l'usage du microphone est possible uniquement dans un environnement parfaitement silencieux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. 3. 4. 2. Résistance à la traction

L'éprouvette (40x40x160 mm^3) est placée entre les deux appuis séparés de 100 mm, une force croissante est exercée sur l'éprouvette, le plateau du bas va monter avec une vitesse de 0,5 mm/min jusqu'à ce que l'éprouvette est rompue. La charge de rupture sera enregistrée.

Si F est la charge de rupture de l'éprouvette en flexion, la résistance en traction par flexion correspondante sur la face inférieure de l'éprouvette est :

$$R_f(Mpa) = \frac{1.5 \times F \times l}{b^3} = 0.00234375 \times F\ (N) \qquad \textbf{(Eq II. 26)}$$

La machine utilisée pour ces essais de traction par flexion est une Presse MTS DY 26. (**Figure II. 29**) équipée d'un dispositif de flexion trois points et d'un capteur LVDT à mi-portée.

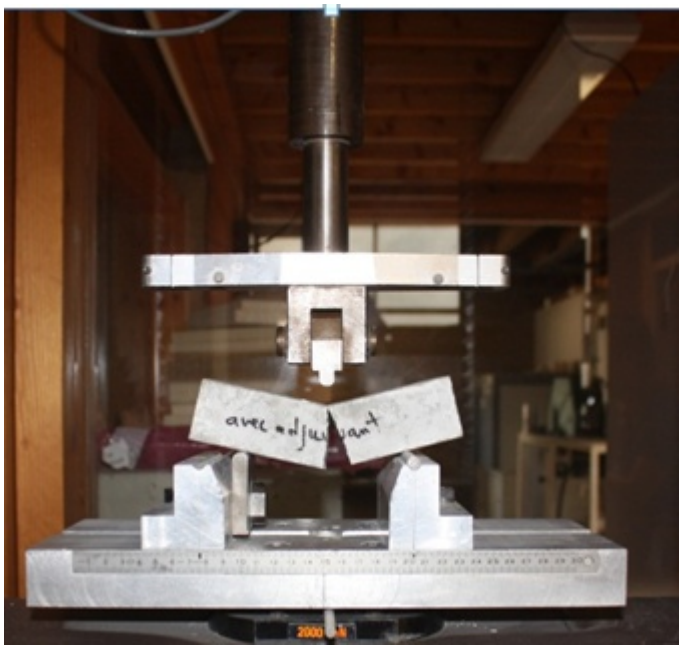


***Figure II. 29**: Schéma de l'essai de flexion 3 points.*

III. 3. 4. 3. Résistance à la compression

La résistance à la compression a été mesurée suite à la rupture en flexion et après 28 jours de cure sur les éprouvettes de dimensions 40x40x160 mm^3. Les demi-prismes des éprouvettes obtenues après rupture en flexion seront rompus en compression comme indiqué

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

sur la **Figure II. 29**, avec une vitesse de charge de 2400N/s. La charge de rupture sera enregistrée. Si F_c est la charge de rupture, la contrainte de rupture vaudra :

$$R_c(Mpa) = \frac{F_c(N)}{b^2(mm^2)} = \frac{F_c(N)}{1600(mm^2)} \qquad \textbf{(Eq II. 27)}$$

La résistance à la compression a été déterminée en utilisant une machine Denison avec une capacité de charge de 2400 kN **(Figure II. 30)**.

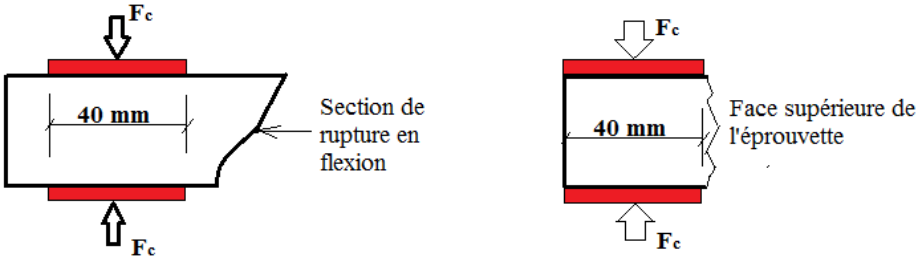


Figure II. 30 *: Dispositif de rupture.*

Figure II. 31*: Schéma de l'essai de la résistance à la compression.*

Les résultats obtenus pour chaque des 6 demi-prismes sont arrondis 0,1 MPa près et on fait la moyenne. Si l'un des 6 résultats diffère de ±10% de cette moyenne, il est écarté et la moyenne est alors calculée à partir des 5 résultats restants. Si à nouveau un des 5 résultats s'écarte de ±10% de cette nouvelle moyenne, la série des 6 mesures est écartée. Auquel cas, il convient de chercher les raisons de cette dispersion : malaxage, mise en place, conservation ...

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Lorsque le résultat est satisfaisant, la moyenne ainsi obtenue est la résistance du ciment à l'âge considéré.

III. 3. 5. Techniques d'analyses

III. 3. 5. 1. Microscope Electronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage en électron secondaires, permet de réaliser un examen global de la morphologie avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'on microscope optique (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus) et de déterminer la composition du matériau. La préparation des échantillons à analyser par MEB consiste à la rendre conducteur en employant une matière essentiellement composée, d'or.

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur l'exploitation des signaux liés aux interactions entre les électrons primaires de fortes énergies et le matériau **[HAG 80, SEL 70]**.

Un faisceau d'électrons d'énergie E_o émis par un canon thermoionique (filament de W) frappe la surface du matériau à observer. Cette dernière, sous l'impact des électrons primaires, réagit en émettant différents types de signaux. Une détection synchrone entre le balayage du faisceau et les électrons émis par le matériau permet de reconstituer un signal observable sur un écran vidéo.

Parmi les différents signaux obtenus suite au bombardement électronique :

- Les électrons secondaires sont utilisés pour réaliser des analyses topographiques de surface des échantillons : suite à l'impact des électrons incidents par les reliefs de l'échantillon, les électrons secondaires émis donnent des zones claires et d'autres sombres respectivement de la présence de creux ou de bosses à la surface de l'échantillon.
- D'autres électrons secondaires émis à plus haute énergie peuvent aussi être utilisés en MEB pour donner une indication de composition de surface. Cette analyse supplémentaire nécessite d'acquisition d'un matériel supplémentaire appelé détecteur.

Le spectromètre de rayon X à dispersion d'énergie (EDX) est généralement lié au MEB. Il permet d'obtenir des informations relatives à la composition atomique de l'échantillon.

Le principe de l'analyse X sur MEB est de recueillir et de classer les rayons X issus des interactions entre l'échantillon observé et les électrons primaires incidents du MEB. Ces rayons sont ensuite collectés à travers un détecteur qui émet un signal proportionnel à

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

l'énergie du photon X incident. Ce signal est ensuiteamplifié jusqu'à être incrémenté sur le spectre X par l'intermédiaire d'un système à impulsion de type "analyseur multicanal" (**figure II. 32**).

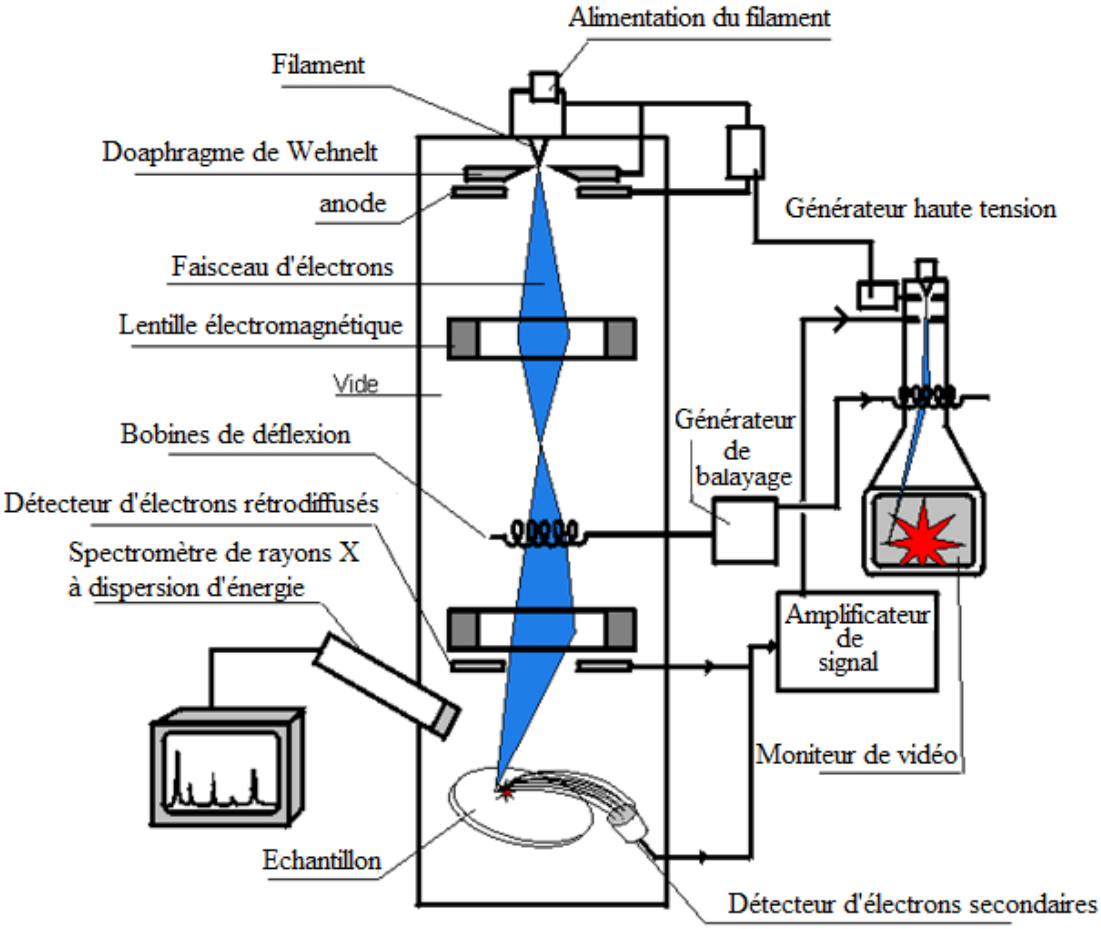


***Figure II. 32** : Principe de fonctionnement du Microscope Electronique à Balayage (MEB) couplé à l'analyse EDX.*

Dans cette étude, la morphologie des échantillons est caractérisée avec un microscope FE-SEM, Supra® 55 VP, Carl Zeiss NTS GmbHavec une colonne Gemini et un détecteur EDS Oxford (80 mm^2), ou un Philips XL 20. La composition du matériau est déterminée grâce à un système de spectroscopie à dispersion d'énergie de rayon X (OXFORD).

III. 3. 5. 2. Diffraction des Rayon X (DRX)

La technique de Diffraction des Rayons X (DRX) a été utilisée afin d'étudier la structure cristalline des composés formés à la surface de l'échantillon testé et aussi dans le mortier. Cette technique ne fonctionne que sur matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins et produits organiques cristallisés). Ceux-ci, en raison de leur faible coefficient d'absorption, pénètrent en profondeur dans la matière. Lorsqu'une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

radiation RX frappe un plan réticulaire d'un cristal, la radiation incidente est partiellement réfléchie sur le plan d'atomes (**Figure II. 33**). L'intensité absorbée par un plan réticulaire est très faible et le phénomène de réflexion partielle se reproduit en cascade sur l'ensemble des plans d'atomes du cristal. On n'observe cependant une réflexion de la radiation incidente que pour une valeur bien définie de l'angle d'incidence. Ce phénomène résulte d'interférences entre les radiations réfléchies par l'ensemble des plans parallèles. En effet, pour que les ondes réfléchies soient en phase au moment où elles atteignent le détecteur, il faut que les divers trajets parcourus par la radiation soient égaux à un nombre entier n de longueur d'onde λ. L'intensité lumineuse sera donc maximum pour un angle d'incidence θ satisfaisant à l'équation suivante (loi de Bragg).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \qquad \textbf{(Eq II. 28)}$$

où n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction » et θ est la moitié de déviation représente l'angle formé entre la radiation incidente et la famille des plans diffractants. Cette dernière dépend de la distance d_{hkl} entre les plans

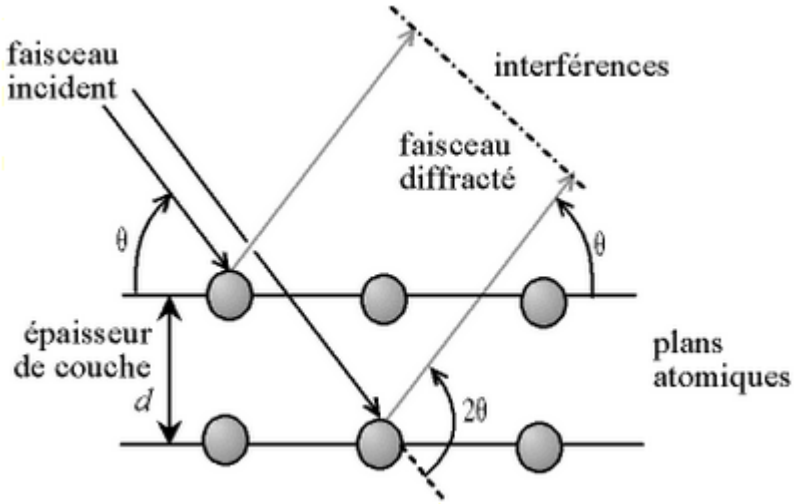


***Figure II. 33** : Loi de Bragg donnant les directions où les interfaces sont constructrives.*

❖ Diffraction de rayon X sur poudres

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, suivant un certain angle incident, pour un certain rayonnement incident (rayon X = 0,5 ≤ λ ≤ 2 Angström), afin de satisfaire la loi de Bragg. Les intensités relatives des pics de diffraction restent à peu près constantes d'une mesure d'échantillon à une autre. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif polyphasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase.

La détermination de cette signature peut se faire soit de manière expérimentale (mesure d'un produit pur dans des conditions idéales), soit par simulation numérique à partir de la structure cristallographique connue. Cette signature est consignée dans une fiche sous la forme d'une liste de pics ; la position en 2θ est convertie en distance inter réticulaire *d* par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X (et donc du type de source de rayons X utilisée).

Dans cette étude, les mesures DRX ont été conduites avec un diffractomètre D8 Discover, BRÜKER équipé d'une anticathode de Cu (radiation Cu Kα) (y = 1,5418 Å) sous 40 kV, 20 mA, une vitesse de balayage de 0,015 ° par pas et un temps de mesure de 6 secondes par pas.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. Références biobibliographiques :

[ASS 02] B. ASSOULI, Etude par émission acoustique associées aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université Ibn Toafail (Kenitra-Maroc) et l'Institut National des Sciences Appliquées (Lyon-France), décembre 2002.

[ASS 03] B. ASSOULI, H. IDRISSI, A. SRHIRI,Characterization and control of selective corrosion of brass by acoustic emission, NDT&E International, 2003, Vol. 36, p 117-126.

[AST 82] ASTM, E610-82, Standard definitions of terms relating to acoustic emission, American Society for Testing and Materials designation E 610-82, Philadelphia PA, 1982.

[AST 99] ASTM C 876, Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, Norme ASTM, 1991, réapprouvée en 1999.

[BEL 02] F. BELLENGER, H. MAZILLE, H. IDRISSI,Use of acoustic emission technique for the early detection of aluminium alloys exfoliation corrosion, NDT&E International, 2002, Vol. 35, p 385-392.

[BOC 70] J. O. M. BOCKRIS et A. K. N. REDDY, Modern electrochemistry , Plenum Press, New York Edition, 1970.

[BRO 92] J. BRON. P. OLIVIER,Les bétons, Bases et donnés pour leur formulation,Ecolefrançaise du béton, Editions Eyrolles, 1992.

[CAR 91] J. J. CARPIO PEREZ, Etude et recherche des Laboratoires des ponts et chaussées, Série ouvrages d'art, Edition, France,1991.

[DAW 81] J.L. DAWSSON, D.G.JHON, P.C.SEARSON, Method for detecting the presence or absence of corrosion of catholically protected structures,British Corrosion Journal, 1981, Vol. 16, p 102-105

[DHO 92] L. DHOUIBI née HACHANI, Comportement des bétons tunisiens dans des milieux de diverses salinités : Utilisation des méthodes électrochimiques et étude de la diffusion des ions chlorures, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Tunis, 1992.

[DHU 04] L. DHOUIBI, Etude de l'inhibition de la corrosion des armatures du béton par application de techniques électrochimiques et analytiques,Faculté des sciences de Tunis, 2004.

[DRO 87] F. DROUILLARD, Introduction to acoustic emission technology, Nondestructive Testing Handbok, In: K. MILLER, P. MCINTIRE, American Society for Nondestructive Testing, 1987, vol. 5, p.1-10.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[ETT 09] N. ETTEYEB, Etude de l'inhibition de la corrosion des armatures du béton par des composes phosphatés, Thèse de doctorat, Février 2009.

[FEL 98] J. FELIU, A. GONZÁLEZ, C. ANDRADE, S. FELIU, Equivalent circuit for modeling thesteel-concrete interface. II. Complications inapplying the Stern-Geary equation to corrosion rate determinations, Corrosion Science, 1998, Vol. 40, p 995-1006.

[FER 98] F. FERRER, Etude et contrôle de l'abrasion-corrosion de matériaux métalliques en milieu aqueux. Caractérisation de l'endommagement par émission acoustique et techniques électrochimique, Thèse LPCI,LYON, INSA de Lyon, 1998.

[FER 99] F. FERRER F, H. IDRISSI, H. MAZILLE, P. FLEISCHMANN, P. LABEEUW, On the potential of acoustic emission for the characterization and understanding of mechanical damaging during abrasion-corrosion processes. Wear, 1999, Vol. 231, p 108-115.

[FLE 92] P. FLEISCHMANN, Emission acoustique et endommagement des matériaux métalliques, In : contrôle non destructif, Lyon, CAST, INSA, 1992, p 33.

[FOR 36] F. FORSTER, E. SCHEIL. Akustischeuntersuchung der bildung von martensit made,In: Acoustic study ofthe formation ofmartensiteneedies, Zeitschrift fur Metallhmde, 1936, Vol. 29, p 245-247.

[FRE 01] M. FREGONESE, H. IDRISSI, H. MAZILLE, L. RENAUD,Y. CETRE,Initiation and propagation steps in pitting corrosion ofaustenitic stainless steels: monitoring by acoustic emission,Corrosion Science, 2001, Vol. 43, p 627-641.

[GAB 94] C. GABRIELLI. Mesures d'impédances, Technique de l'ingénieur, P 2 210, Avril 1994.

[HAC 94] L. HACHANI, C. FIAUD, E. TRIKI, A. RAHARINAIVO,Characterization of steel/concrete interface by electrochemical impedance spectroscopy, British Corrosion Journal, 1994, Vol. 29, 122-127.

[HAG 80] R. HAGEGE. La pratique du microscope électronique conventionnel,New York: Masson, 1980, p 123.

[HIR 91] R. HIRAYAMA, S. HARUYAMA, Electrochemical impedance for degraded coated steel having pores, Corrosion, 1991, Vol. 47, p 952-958.

[IDR 00-A] H. IDRISSI, J. DERENNE, H. MAZILLE,Detection of pitting corrosion of aluminiumalloys by acoustic emission technique, Journal of acoustic emission, 2000, Vol. 18, p 409-416.

[IDR 00-B] H. IDRISSI, A. LIMAM,Reliability ofacoustic emission technique to assess corrosion of reinforced concrete,Journal of Acoustic Emission, 2000, Vol. 18, p 307-313.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[KAI 50] J. KAISER, Untersuchung Über das auftreten der âuchen beim zugversuch: An investigation into the occurrence of noises in tensile tests or a study of acoustic phenomena in tensile test, Thèse de doctorat, Munich, 1950.

[KED 01] M. KEDDAM, Formation permanente, Mesures d'impédance appliquées à l'électrochimie, Université de Paris VI, 2001.

[OLT 95] R. OLTRA, B. CHAPEY, L. RENAUD, Abrasion-corrosion studies of passive stainless steels in acidic media: combination of acoustic emission and electrochemical techniques. Wear, 1995, Vol. 186-187, p 533-541.

[PEC 06] D.S. PECH, Etude du comportement anticorrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma. Thèse de doctorat, INSA de Lyon 2006, p207.

[PER 92] M. PERDRIX, Propagation des ondes ultrasonores dans : Essais non destructifs,L'émission acoustique, Mise en œuvre et applications, Lyon : CAST-INSA, 1992, p31.

[ROG 92] J. ROGET, Applications de l'émission acoustique dans le contrôle industriel des matériaux métalliques In : Essais non destructifs, L'émission acoustique, Mise en œuvre et applications, Lyon : CAST- INSA, 1992, p 48.

[ROS 97] R. ROSAKIS, J.K. KNOWLES, Unstable kinetic relations and the dynamics of solid phase transitions, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1997, Vol. 45, n°11-12, p 2055-2081.

[SAR 02] M. SAREMI, E. MAHALLATI,A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution, Cement and Concrete Research, 2002, Vol. 32 p 1915 – 1921.

[SEL 70] P. SELME, Le microscope électronique. Paris : Presses universitaires de France, 1970, p 126.

[TRA 06] W. TRABELSI, Recherche de nouveaux prétraitements non toxiques à base de molécules de silane pour la protection de l'acier galvanisé contre la corrosion. Thèse de doctorat, Institut Nationale des Sciences Appliquées et de Technologies INSAT, Tunis, 2006.

[VED 10] R. VEDALAKSHMI, N. PALANISWAMY, Analysis of the electrochemical phenomenon at the rebar–concrete interface using the electrochemical impedance spectroscopic technique, Magazine of Concrete Research, 2010, Vol. 62, p 177–89.

[WEN 90] F. WENGER, Analysis of local corrosion of large metallic structures or reinforced concrete structures by electrochemical impedance spectroscopy (EIS),ElectrochemicaActa, 1990, Vol. 35, p 1573-1578.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[YUY 84] S. YUYAMA, T. KISHI, Y. HISAMATSU, Fundamental aspects of AE monitoring on corrosion fatigue processes in austenitic stainless steel,Journal of materials for energy systems, 1984, Vol. 5, p. 212-221.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE III

Etude et caractérisation de l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 en milieu simulant le béton

I. Introduction 109
II. Etude et caractérisation de la couche de phosphate formée en milieu alcalin 109
II. 1. Comportement électrochimique 109
II. 2. Caractérisation analytique 113
II. 3. Activité acoustique 115
II. 3. 1. Effet de la teneur de Na_3PO_4 sur l'évolution de l'émission acoustique 115
III. Comportement électrochimique de l'acier prétraité en milieu simulant le béton chloruré 117
IV. Evaluation du seuil critique d'amorçage de la corrosion de l'acier prétraité 121
IV. 1. Evolution de la résistance de polarisation et du potentiel de corrosion 121
IV. 2. Diagrammes d'impédance électrochimique 122
IV. 3. Analyse de la surface par MEB 124
IV. 4. Courbes de polarisation cyclique 126
V. Corrélation de l'émission acoustique avec les courbes de polarisation 129
VI. Conclusion 136
VII. Référence bibliographiques: 138

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. Introduction

Dans le cas des constructions en béton armé, la durabilité de l'ouvrage dépend essentiellement de la tenue des armatures à la corrosion. Dans les conditions normales, le béton du fait de sa forte alcalinité, apporte aux armatures une excellente protection face à la corrosion. Dans ces conditions, l'acier est protégé grâce à la formation d'un film passif dense. Cependant, ce dernier peut être détruit, dès qu'une certaine quantité de chlorures atteint l'armature. Pour exprimer la teneur critique des ions chlore nécessaire pour l'amorçage de la corrosion, il est habituel de considérer le rapport $[Cl^-] / [OH^-]$, des ions activant Cl^- par rapport aux ions passivant OH^-. Généralement, la valeur 0,6, est considérée comme un seuil critique où les ions Cl^- provoquent une corrosion localisée des armatures.

L'emploi des inhibiteurs de corrosion représente l'un des moyens de protection contre la dégradation de ces armatures dans le béton. Ces composés diminuent l'intensité de corrosion du métal tout en conservant ses différentes caractéristiques physico-chimiques.

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier l'efficacité inhibitrice du phosphate trisodique Na_3PO_4 en milieu simulant le béton chloruré. L'accent sera mis sur l'effet de cet inhibiteur sur le seuil critique $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ à partir duquel une corrosion localisée de l'armature peut s'amorcer. Pour ce faire, des mesures électrochimiques (polarisation cyclique, émission acoustique, spectroscopie d'impédance électrochimique) et des méthodes de caractérisation (MEB, EDS, DRX ...) ont été utilisées.

II. Etude et caractérisation de la couche de phosphate formée en milieu alcalin

II. 1. Comportement électrochimique

Le comportement électrochimique du film formé sur l'acier au cours de son immersion dans la solution 0,2% de $Ca(OH)_2$ sans inhibiteur et dans la solution 0,2% de $Ca(OH)_2$ contenant différentes teneurs d'inhibiteur : Na_3PO_4, $12H_2O$ (1%, 3%, 5%), a été étudié moyennant l'enregistrement des courbes : $E_{corr} = f(t)$, $R_p = f(t)$ et l'enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique. L'essai a duré 7 heures dans un bain non agité et à température ambiante.

Les figures III. 1a et 1b illustrent l'évolution au cours du temps, du potentiel de circuit ouvert ($E_{OCP} = E_{corr}$) et de la résistance de polarisation (R_p).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Il apparait que, ces paramètres électrochimiques (R_p, E_{OCP}) croissent rapidement en présence de phosphate. En effet, dans la solution 0,2% de $Ca(OH)_2$ contenant 5% Na_3PO_4, la résistance de polarisation (R_p) atteint 140 kΩ.cm² et le potentiel de corrosion est égal à -215mV/ECS, alors que ces paramètres sont respectivement égaux à 37 kΩ.cm² et -430 mV/ECS avec l'acier immergé dans la solution exempte de phosphate. Cette évolution est sans aucun doute liée à la formation et à la croissance d'un film protecteur à base de phosphate sur la surface métallique.

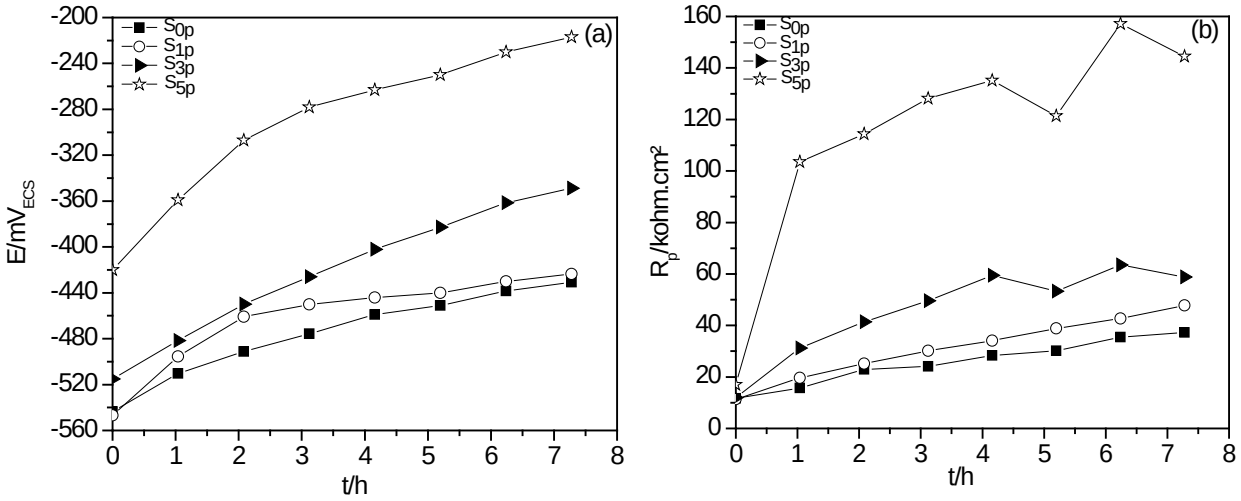


Figure III. 1 *: Evolution du potentiel de circuit ouvert (E_{OCP}) (a) et de la résistance de polarisation (Rp) (b) d'une électrode en acier, durant 7h d'immersion dans les solutions : (S_{0p}): 0,2% $Ca(OH)_2$, (S_{1p}): S_{0p} + 1% Na_3PO_4, $12H_2O$, (S_{3p}) : S_{0p} + 3% Na_3PO_4, $12H_2O$ et (S_{5p}): S_{0p} + 5% Na_3PO_4, $12H_2O$.*

La figure III. 2 illustre les diagrammes d'impédances représentés dans le plan Nyquist, de l'électrode en acier après 7 heures d'immersion dans les solutions : S_{0p}, S_{1p}, S_{3p} et S_{5p}.

L'addition de l'inhibiteur à base de phosphate conduit à l'augmentation de la taille des diagrammes d'impédance. Selon la littérature **[KOU 82, NGA 03, NOB 04, XIA 00]**, l'évolution est caractéristique de la croissance d'une couche protectrice à la surface métallique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

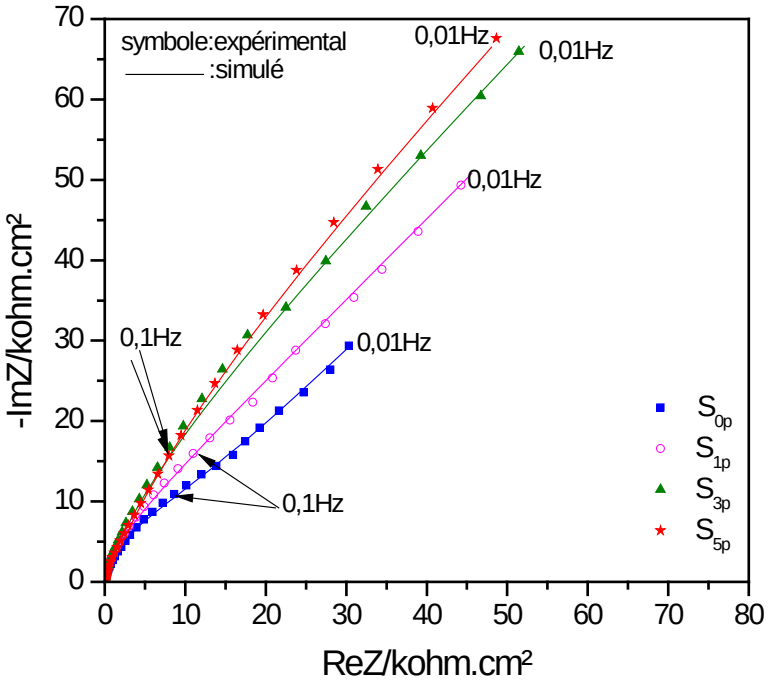


***Figure III. 2** : Diagrammes d'impédance (plan Nyquist) d'une électrode en acier, après 7h d'immersion dans les solutions :*
(S_{0p}): 0,2% $Ca(OH)_2$, (S_{1p}): S_{0p} + 1% Na_3PO_4, $12H_2O$, (S_{3p}) : S_{0p} + 3% Na_3PO_4, $12H_2O$ et (S_{5p}): S_{0p} + 5% Na_3PO_4, $12H_2O$.

Les diagrammes d'impédance sont formés de deux boucles capacitives de forme asymétrique. Les valeurs ont été modélisées en utilisant le circuit électrique équivalent représenté sur **la figure III. 3**. Il est composé de deux constantes de temps. La première, située dans le domaine des hautes fréquences (HF), a été attribuée à la formation d'un film passif à la surface de l'électrode. La capacité diélectrique de ce film C_f est de quelques dizaines de nF/cm². Elle est associée en parallèle avec la résistance ionique R_f du film.

La deuxième constante de temps située, au domaine des basses fréquences (BF), caractérise le processus de transfert de charge ayant lieu dans les défauts de ce film. Elle est constituée d'une résistance R_t associé en parallèle avec la capacité de la double couche (C_{dc}). Une impédance de Warbourg (W) a été ajoutée en série avec la résistance R_t. Cette impédance de diffusion tend, aux basses fréquences, vers la résistance de diffusion R_D (**Equation III. 1**).

$$Z_w = R_D \times \frac{th\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D_i}}}{\sqrt{\frac{jw\delta^2}{D_i}}} \qquad \textbf{(Eq III.1)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Où R_D terme réel dépendant de la concentration C_i de l'espèce i au sein de la solution, du coefficient de diffusion D_i et de la cinétique de réaction à l'interface métal/film, exprimé en ($cm^2.s^{-1}$). δ est l'épaisseur du film (cm).

Selon les travaux de Eichler et al. **[EIC 09]**, la présence de l'impédance de Warburg indique un processus de diffusion de l'oxygène dans le cas d'un acier dans un état passif, immergé dans une solution simulant le béton ce qui conforme les résultats obtenus.

Les valeurs des résistances R_t (extrapolées aux basses fréquences à partir de ces diagrammes) et de R_f (résistance ionique du film), sont rassemblées dans le **tableau III. 1**. Il apparaît clairement que ces résistances varient dans le même sens. Elles augmentent avec la concentration du phosphate dans le bain de prétraitement. Cette évolution montre que la présence de l'inhibiteur améliore les propriétés du film formé à la surface de l'acier, à savoir la diminution de sa conductivité (laquelle est liée à sa résistance ionique) et l'augmentation de sa résistance à la corrosion. Ceci plaide en faveur d'une précipitation de composés à base de phosphates dans les défauts du film, bloquant ainsi les sites anodiques de l'acier.

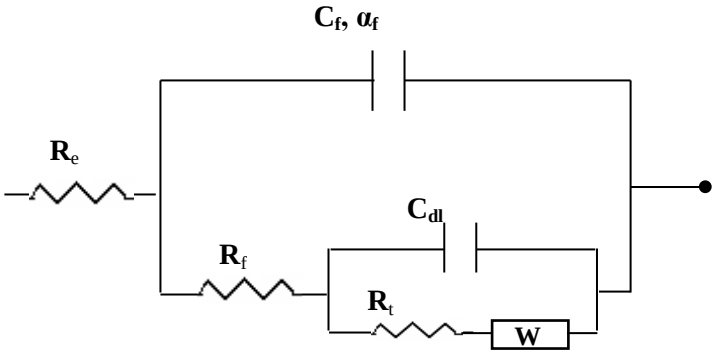


Figure III. 3: *Circuit électrique équivalent (CEE) utilisé pour la modélisation de l'ensemble des diagrammes d'impédance de la figure III. 2.*

Tableau III. 1 *: Valeurs des résistances R_f et de R_t déterminées à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance de la figure III. 2.*

bains de prétraitement	$R_f \pm 2$ (kΩ.cm²)	$R_t \pm 2$ (kΩ.cm²)
S_{0p} : $Ca(OH)_2$	23	94
S_{1p} : $Ca(OH)_2$+1%Na_3PO_4	34	197
S_{3p} : $Ca(OH)_2$+3%Na_3PO_4	48	209
S_{5p} : $Ca(OH)_2$+5%Na_3PO_4	55	231

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

II. 2. Caractérisation analytique

Etant donné que la meilleure performance du film de surface, a été obtenue suite à son prétraitement dans la solution S_{5p}, nous l'avons analysé par MEB, EDX et DRX, afin de connaitre sa nature. **Les figures III. 4a, b et c** illustrent les résultats obtenus.

L'observation au MEB **(Figure III. 4a)**, laisse apparaître des « bâtonnets » ayant des directions diverses. L'analyse par EDX, montre que ces structures renferment environ 14,2% de phosphore **(Figure III. 4b)**. L'analyse DRX (cf. **Figure III. 4c)** indique que ces bâtonnets sont essentiellement constitués de $FePO_4$ et $Fe_3(PO_4)_2$**. Les équations III.2 et III.3** donnent les réactions de formation de ces composés.

$$3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} + 8H_2O \rightarrow Fe_3\,(PO_4)_2.8H_2O \qquad \textbf{(Eq III. 2)}$$

$$Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4 \qquad \textbf{(Eq III. 3)}$$

Selon la littérature **[LOR 73]**, la morphologie de ces bâtonnets est typiquement liée à la formation de phosphate de fer, particulièrement la vivianite de formule chimique $Fe_3(PO_4)_2$, $8H_2O$. Ce composé phosphaté se forme dans des conditions légèrement réductrices et en présence de fortes concentrations de fer et d'ions phosphate disponibles. Selon le diagramme E-pH **[POR 07]**, ce précipité est stable dans un milieu tel que son pH varie entre 5 et 7,5 et à un potentiel qui appartient à l'intervalle -300 et 100 mV/ENH. Dans notre cas, ces précipités sont notés uniquement dans les sites anodiques liés à une corrosion localisée, engendrée par les défauts et/ou la microporosité du film formé à la surface de l'acier. En effet, dans ces sites anodiques, en raison de l'oxydation de l'acier dans un environnement confiné, le pH peut diminuer et atteindre des valeurs inférieures à 7 conduisant ainsi, à la précipitation des phosphates à base du fer et au blocage des sites anodiques **(Figure III. 4a)**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

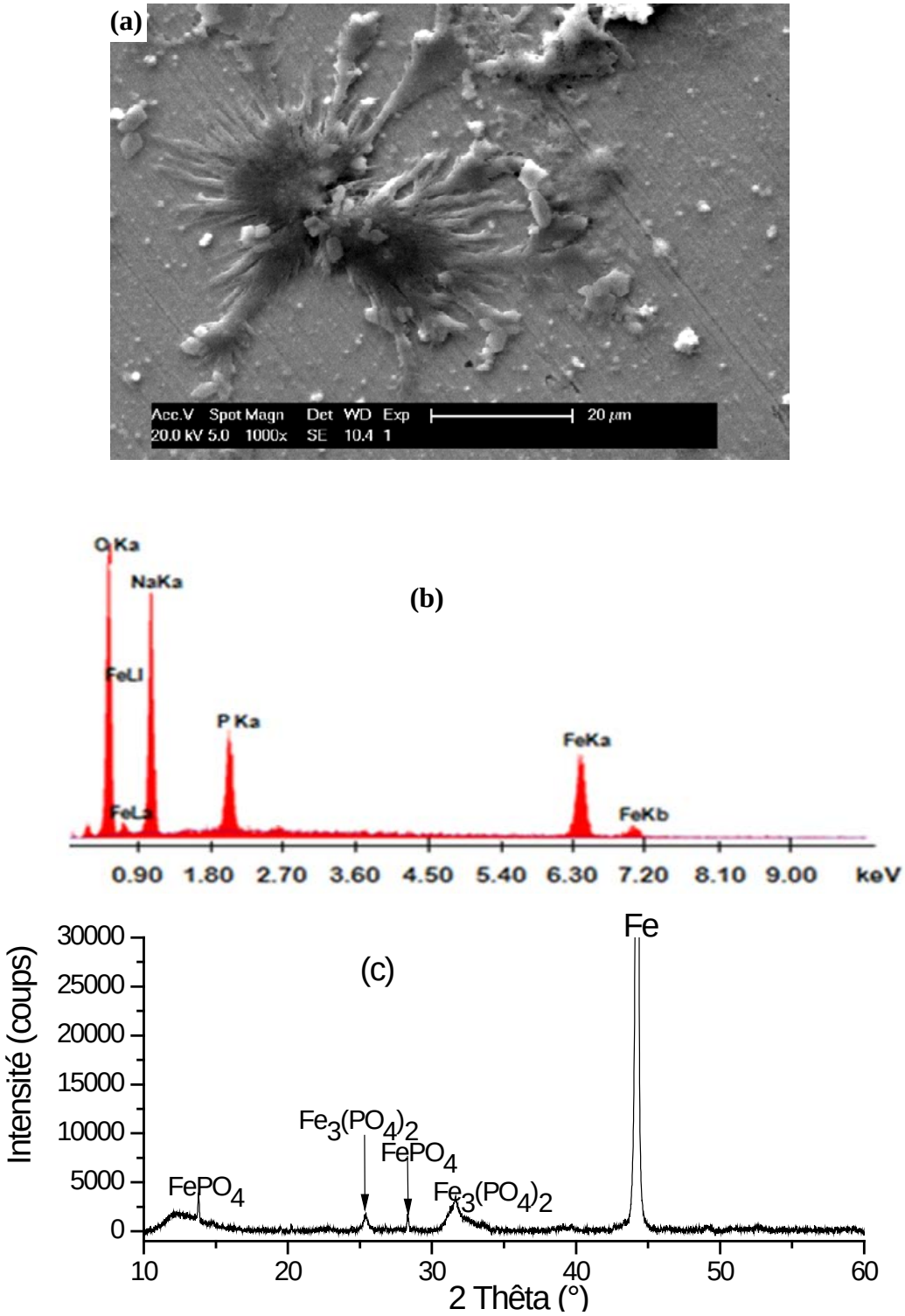


Figure III. 4 *: Micrographie MEB (a), spectre EDX (b) et diffractogramme DRX (c) d'une électrode en acier après 7h de traitement dans la solution* S_{5p} *(0,2%* $Ca(OH)_2$ *+ 5%* Na_3PO_4*, 12* H_2O*).*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

II. 3. Activité acoustique

II. 3. 1. Effet de la teneur de Na_3PO_4 sur l'évolution de l'émission acoustique

La figure III. 5. visualise l'évolution de l'activité acoustique lors de l'immersion de l'électrode d'acier, durant 7 heures, dans les solutions S_{0p}, S_{1p}, S_{3p} et S_{5p}.

On remarque que, l'activité acoustique augmente rapidement au début d'essai, puis se stabilise après un certain temps.

En absence de phosphate (solution S_{0p}), l'activité ainsi que les paramètres acoustiques sont très faibles (**Figure III. 5 et 6**). Ceci peut être expliqué par l'absence des composés à base de phosphate à la surface de l'échantillon. En présence de l'inhibiteur l'activité ainsi que les paramètres acoustiques de l'électrode augmentent **(Figue III. 5) (Figure III. 6b, c et d)**. Cette évolution est très remarquable dans le cas de l'échantillon immergé dans la solution riche en phosphate S_5. Ceci est dû sans aucun doute à la formation d'un film passif à la surface de l'échantillon renforcé par les composés phosphatés : $Fe(PO_4)$ et le $Fe_3(PO_4)_2$.

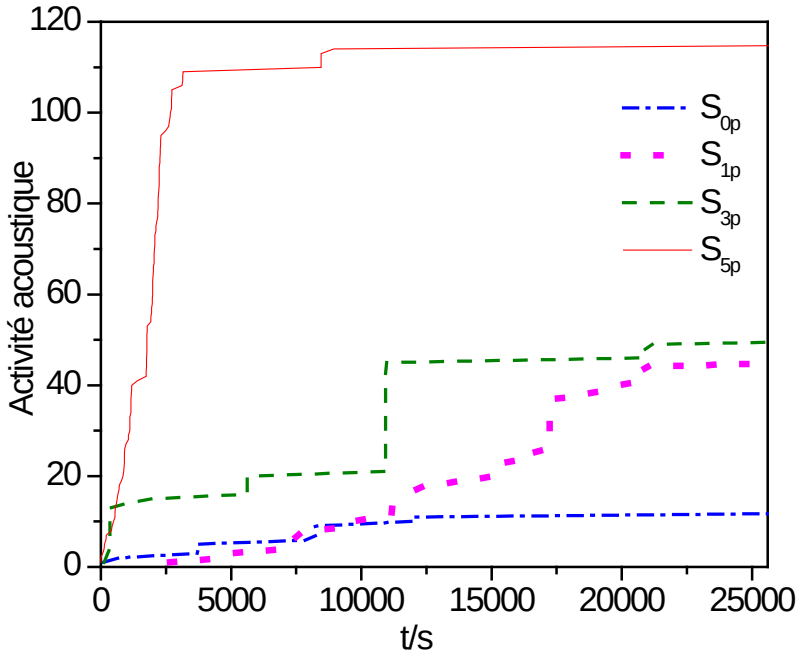


***Figure III. 5** : Evolution de l'activité acoustique d'une électrode en acier, durant 7h d'immersion dans les solutions :*
(S_{0p}): 0,2% $Ca(OH)_2$, (S_{1p}): S_{0p} + 1% Na_3PO_4, $12H_2O$, (S_{3p}) : S_{0p} + 3% Na_3PO_4, $12H_2O$ et (S_{5p}): S_{0p} + 5% Na_3PO_4, $12H_2$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

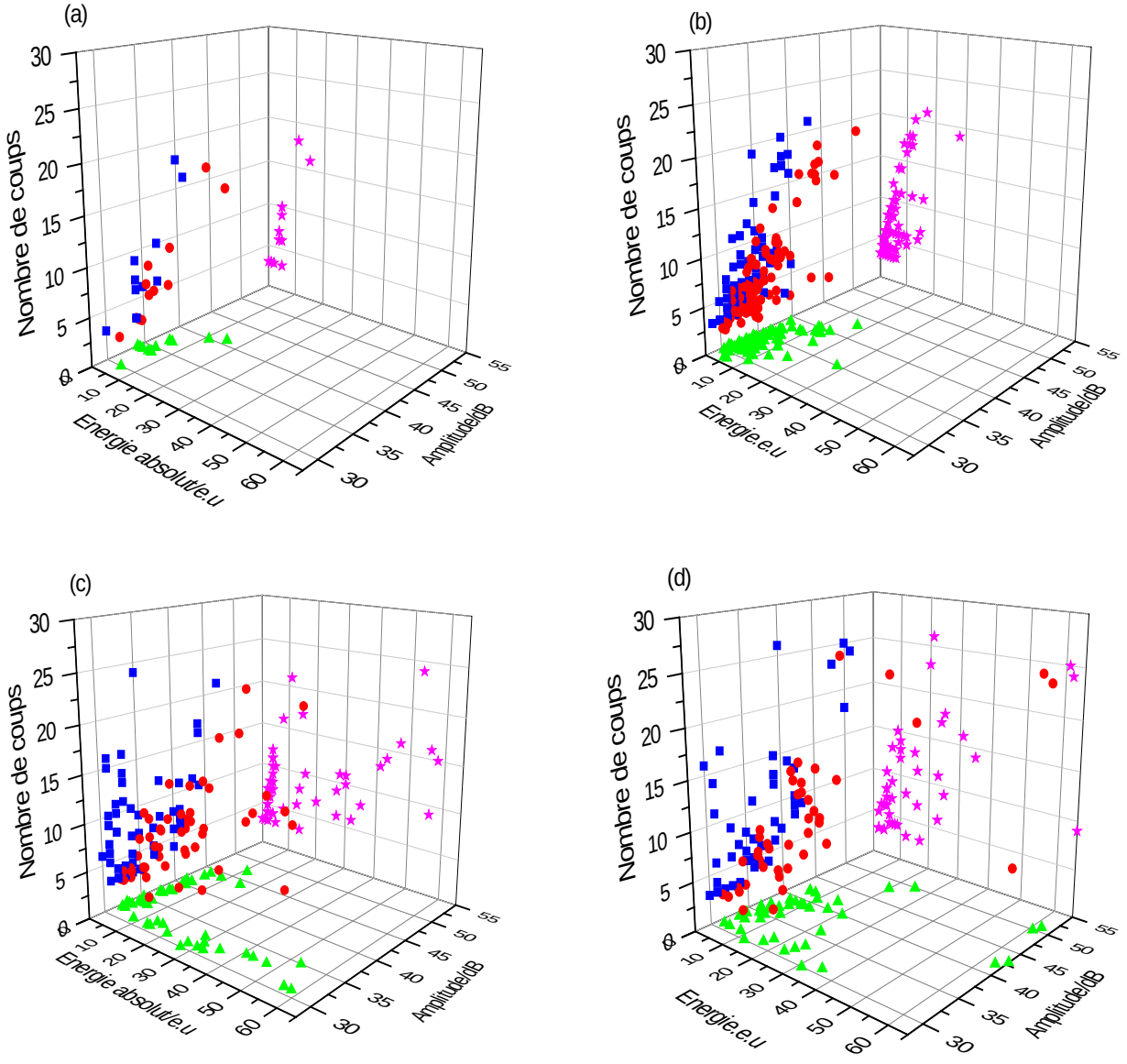


Figure III. 6 *: Représentation en 3D des paramètres acoustiques (Nb de coups, amplitude et énergie absolu) enregistrés durant 7h de l'acier traité dans les solutions :*
a: S_{0p} (0,2% $Ca(OH)_2$), b: S_{1p} (S_{0p} + 1% Na_3PO_4, $12H_2O$), c: S_{3p} (S_{0p} + 3% Na_3PO_4, $12H_2O$) et d: S_{5p} (S_{0p} + 5% Na_3PO_4, $12H_2O$).

Il paraît ainsi, que 5% Na_3PO_4, $12H_2O$ peut être considérée comme une concentration optimale du bain de prétraitement. Pour des concentrations supérieures, la solubilité de Na_3PO_4 devient difficile. Compte tenu de ce qui précède, la suite de l'étude concernera les deux solutions (S_{0P}) 0,2% de Ca $(OH)_2$ et (S_{5P}) 0,2% de $Ca(OH)_2$+ 5% Na_3PO_4.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. Comportement électrochimique de l'acier prétraité en milieu simulant le béton chloruré

Le rapport R = [Cl^-] / [OH^-] = 0,6, est généralement considéré, comme une valeur critique de l'amorçage d'une corrosion localisée de l'acier dans une solution interstitielle de béton, **[HAC 94, ASS 05]**. Par conséquent, le comportement électrochimique du film passif formé au préalable sur l'acier (suite à l'immersion dans les solutions S_{0P} ou S_{5P}) a été étudié respectivement dans les mêmes solutions S_{0P} et S_{5P} dans lesquelles NaCl a été ajouté avec un rapport R = 1 (supérieure à la valeur critique).

La figure III. 7 rassemble les courbes E_{corr} = f(t) et R_p = f(t) obtenues. Nous remarquons qu'en milieu ($S_{0P}R_1$), les valeurs du potentiel de corrosion et de la résistance de polarisation (E_{corr} et R_p) ont diminué par rapport à celles relevées en solution sans chlorure (S_{0P}). En effet, initialement, E_{corr} = -430 mV/ECS et R_p = 37 kΩ.cm² et après 7 heures de contact avec les chlorures, ces valeurs atteignent respectivement -550 mV/ECS et 10 kΩ.cm². Il semble bien que la présence des ions Cl^- dans le milieu, entraine la destruction de la couche passive initialement formée à la surface de l'électrode en favorisant par la suite l'amorçage et la propagation de la corrosion.

En revanche, dans le milieu ($S_{5P}R_1$), ces paramètres varient faiblement **(Figure III. 7a et b)**. La présence des composés phosphatés $Fe(PO_4)$ et $Fe_3(PO_4)_2$ dans les porosités du film de surface, renforcent sa passivité et maintiennent sa résistance à la corrosion.

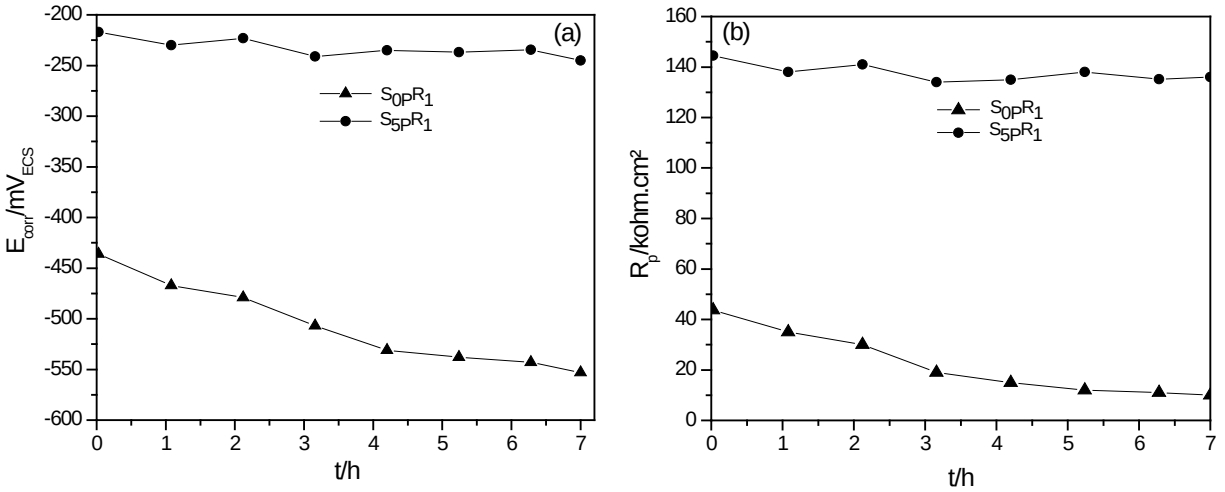


***Figure III. 7** : Courbes E_{corr}= f (t) (a) et R_p = f (t) (b) enregistrées dans les milieux : $S_{0P}R_1$ avec l'acier préalablement traité dans la solution S_{0P} (Motif : triangle). $S_{5P}R_1$ avec l'acier préalablement traité dans la solution S_{5P} (Motif : cercle).*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les courbes de polarisation cyclique de l'acier traité au préalable dans la solution S_{0P} (Chaux uniquement) ont été enregistrées dans les solutions S_{0P} et $S_{0P}R_1$ **(Figure III. 8, a et b)**. En absence de chlorure, l'acier présente un état passif **(Figure III. 8a)**. Toutefois, la courbe I = f (E), enregistrée dans le milieu $S_{0P}R_1$ **(Figure III. 8b),** montre la présence d'une boucle d'hystérésis. Le potentiel de corrosion relevé sur la courbe de polarisation retour $E_{(anode\ /\ cathode)}$ est ≈ -0,7V/SCE. Ce potentiel est inférieur à celui noté sur la courbe aller $E_{(cathode\ /\ anode)}$ ≈ -0,4V/SCE. Ces résultats montrent un comportement typique de la corrosion localisée par piqûre.

La courbe de polarisation de l'acier préalablement traité dans la solution S_{5P} (Chaux uniquement + phosphate), a été tracée dans les solutions S_{5P} et $S_{5P}R_1$ **(Figure III. 8c et 8d).** Les deux courbes n'enregistrent pas de boucle hystérésis caractéristique de la corrosion par piqûre. Elles montrent, un large palier de passivation qui démarre immédiatement après le potentiel de corrosion (E_{corr}) jusqu'au potentiel de transpassivation ou de piqûre (environ 0,7 V / ECS). Les valeurs de E_{piq} et E_{rep} sont sensiblement identiques. Durant la polarisation inverse, la densité de courant diminue rapidement montrant une re-passivation rapide. Il apparait clairement que le film formé sur l'acier, par traitement dans la solution S_{5P}, résiste à la corrosion par piqûre, dans un milieu simulant le béton chloruré, avec un rapport R = 1. L'observation au MEB des électrodes ayant subies la polarisation cyclique, indique la présence de piqûres sur l'échantillon étudié dans la solution ($S_{0P}R_1$) **(Figure III. 9a)**. Alors que celui étudié dans la solution ($S_{5P}R_1$) **(Figure III. 9b),** montre toujours la présence du film à base de phosphate à la surface de l'échantillon. L'analyse de cette surface par EDX révèle le pic de phosphate avec un pourcentage massique égal à 13,8 **(Tableau III. 2).**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

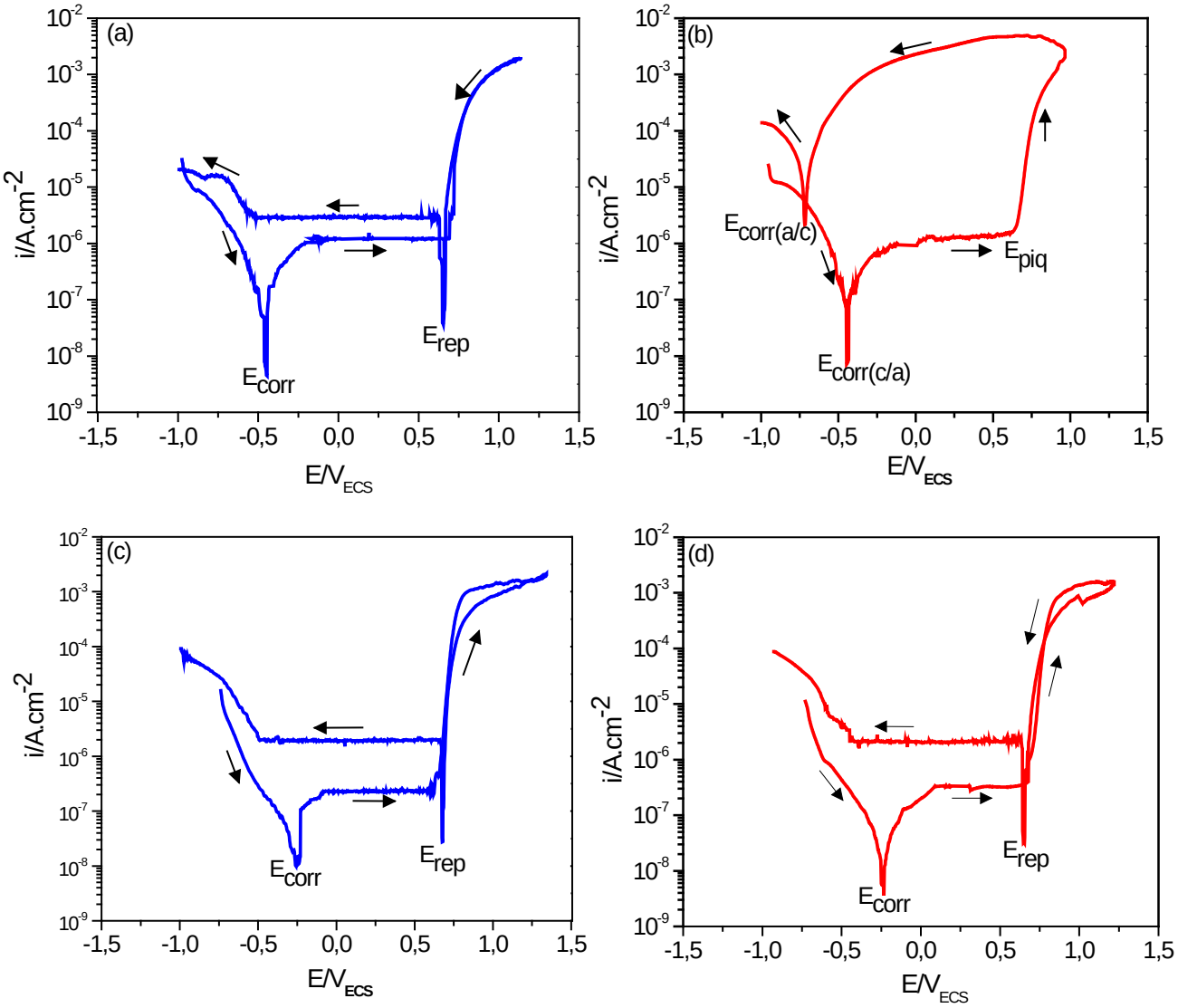


Figure III. 8 *: Courbes de polarisation cyclique enregistrées dans les milieux :*
(a) :S_{0P} et (b): ($S_{0p}R_1$) avec l'acier préalablement traité dans la solution S_{0P}.
(c) :S_{5P} et (d): ($S_{5p}R_1$) avec l'acier préalablement traité dans la solution S_{5P}.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

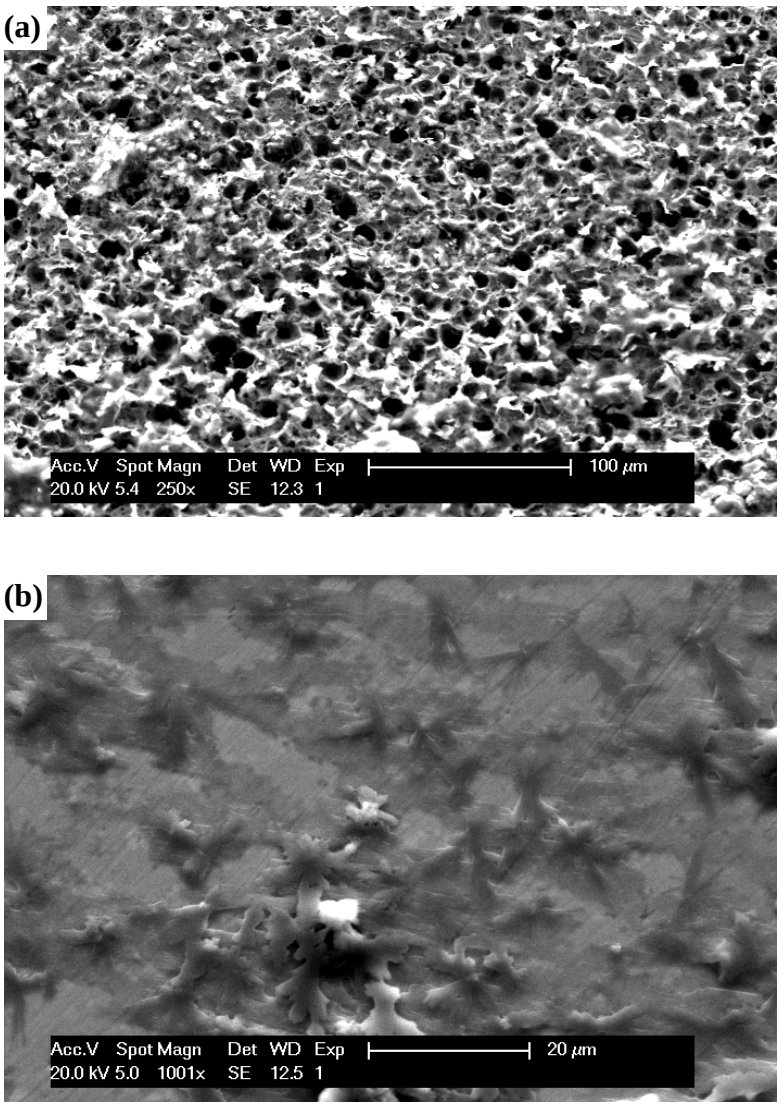


Figure III. 9 *: Micrographies MEB des électrodes ayant subies la polarisation cyclique, dans les solutions :*
a :(S_{0P}+Cl^-) et b : (S_{5P}+Cl^-).

Tableau III. 2 *: Composition (% en poids) déterminée par analyse EDX de la surface de l'électrode d'acier à la fin de la polarisation cyclique dans la solution (S_{5P}+Cl^-).*

Elements	O	P	Fe	Na	Ca
% massique	23,2	13,8	37,8	24,3	0,8

A la lumière de ces résultats, il apparaît clairement que le traitement de l'acier dans un milieu alcalin riche en phosphate permet de renforcer le film de passivation et d'augmenter sa résistance à la corrosion localisée. Dans ce qui suit, on va augmenter progressivement le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

rapport molaire R= [Cl^-] / [OH^-] de 5 à 20, afin de déterminer le seuil critique en ions chlorures, qui conduit à la rupture de ce film passif formé au préalable dans le milieu S_{5P}.

IV. Evaluation du seuil critique d'amorçage de la corrosion de l'acier prétraité

IV. 1. Evolution de la résistance de polarisation et du potentiel de corrosion

Les courbes E_{corr} = f (t) et R_p = f (t) de l'acier ayant été immergé au préalable dans la solution S_{5P}, ont été enregistrées dans la même solution (S_{5P}) à laquelle a été ajoutée du NaCl à différentes teneurs de façon à ce que le rapport molaire R= [Cl^-] / [OH^-] peut avoir une valeur entre 5 et 20 (**Figure III. 10**).

Il apparaît que les paramètres R_p et E_{corr} diminuent lorsque le rapport molaire R= [Cl^-] / [OH^-] augmente. Cette variation est plus remarquable avec R= 16 et R= 20. En effet, la forte teneur des ions agressifs dans le milieu, conduit à une destruction quasi générale du film formé sur l'acier prétraité. La régénération des composés phosphatés sur les sites anodiques semble difficile.

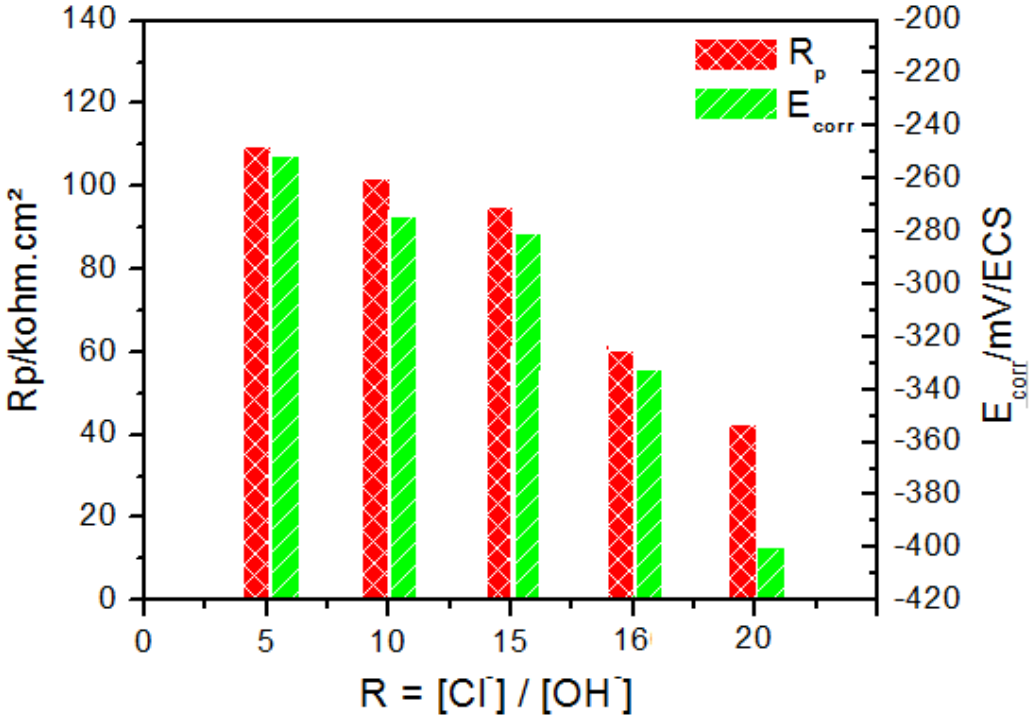


Figure III. 10 *: Histogrammes E_{corr}= f (t) et R_p = f (t) tracés après 7h d'immersion dans le milieu S_{5P}+ Cl^- avec $5 \leq R \leq 20$, de l'acier préalablement traité dans la solution S_{5P}.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. 2. Diagrammes d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimiques (Nyquist et de Bode) **(Figure III. 11),** de l'acier traité au préalable dans la solution S_{5P}, ont été mesurés au potentiel de corrosion, après 7h d'immersion dans la solution (S_{5P}+ Cl^-) tel que : $5 \leq R \leq 20$. Ces diagrammes d'impédance ont été modélisés avec le même circuit électrique équivalent présenté dans la **figure III. 3**. Les caractéristiques électrochimiques, déduites de ces diagrammes, sont représentées dans le **tableau III. 3**.

Tous les diagrammes d'impédances présentent deux arcs capacitifs. La capacité haute fréquences est associée aux propriétés diélectriques du film, tandis que la boucle basses fréquences caractérise le comportement du substrat à travers la porosité de ce film.

L'impédance de diffusion de Warburg (Z_w) se trouve en série avec la résistance de transfert de charge R_t.

L'examen du **tableau III. 3**, montre:

- Une diminution de la résistance de transfert de charge et un accroissement de la capacité de double couche et du paramètre de Warburg W. Cette évolution est généralement liée à une augmentation du mouvement ionique et de l'oxygène dissous à l'interface électrolyte-film, à la dissolution du film de surface et à la formation de produits de corrosion. Ce comportement de l'interface est bien distingué pour R > 15. Dans ce cas, l'inhibition de la corrosion est difficile.

- Une augmentation de la résistance ionique du film pour $R \leq 15$. Ceci montre que la porosité du film diminue suite à la précipitation de produits de corrosion ou de produits à base de phosphate ($FePO_4$ et $Fe_3(PO_4)_2$) dans les pores débouchant. Lorsque R > 15, la résistance R_f diminue. Ceci est lié une augmentation du nombre de pores remplis d'électrolyte et au développement du processus de corrosion.

En fin d'essai, les surfaces ont été observées visuellement. Les produits de corrosion ont été détectés seulement sur les échantillons ayant subi l'essai dans les solutions S_{5P} + Cl^- avec $R \geq 15$. A ce stade de mesure, la quantité de phosphate devient insuffisante pour maintenir le rapport (phosphate/ chlorure) important pour protéger l'acier.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

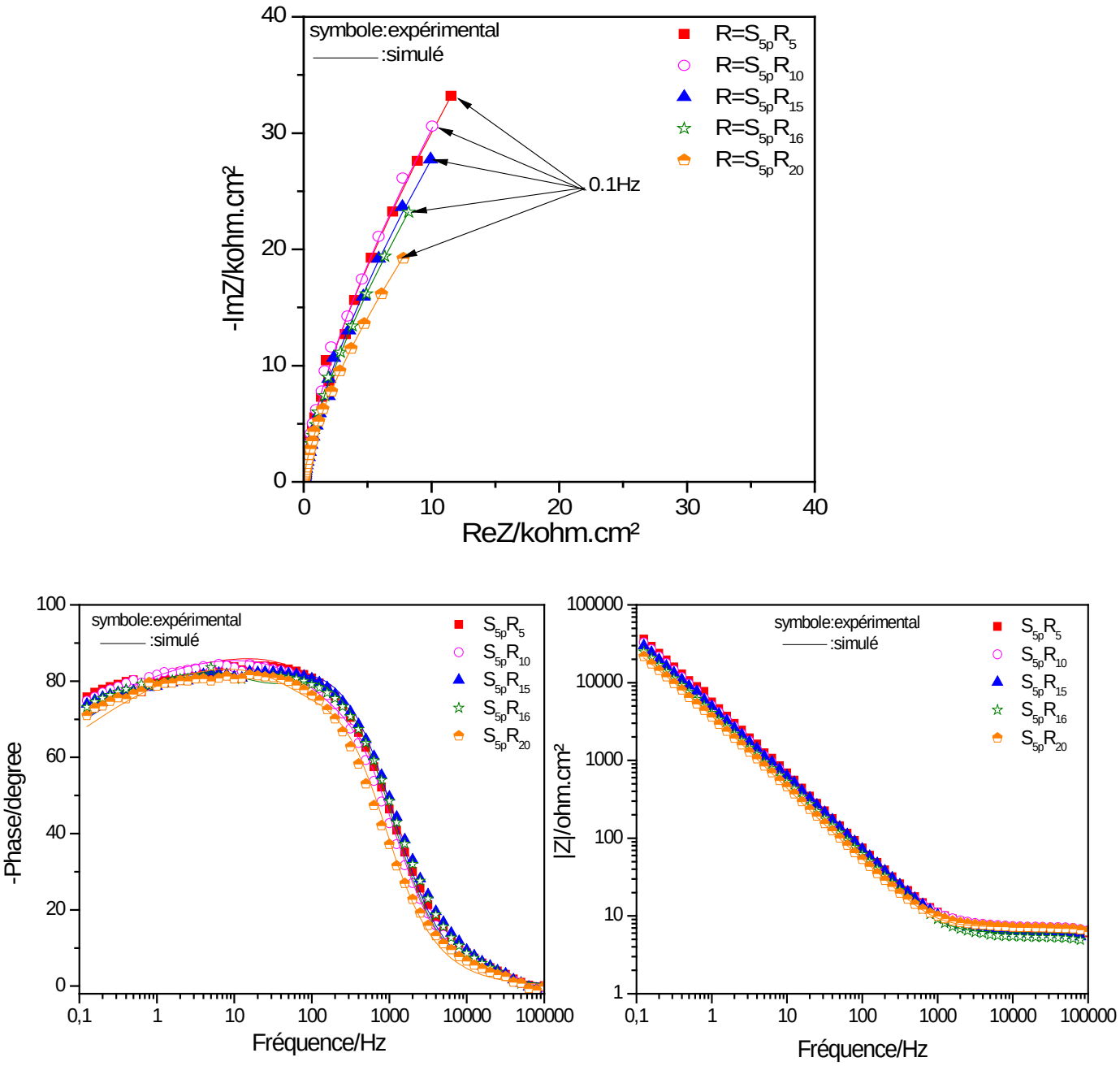


Figure III. 11 : *Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist et Bode) de l'acier préalablement traité dans la solution S_{5P} et après 7h d'immersion dans le milieu S_{5P}+ Cl^- avec* $5 \leq R \leq 20$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

***Tableau III. 3**: Valeurs des paramètres électrochimiques extrapolées à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance de la figure III. 11.*

R=[Cl^-]/[OH^-]	$R_e \pm 0,2$ ($\Omega.cm^2$)	$C_f \pm 0,2$ ($\mu F. cm^{-2}$)	$R_f \pm 5$ ($\Omega.cm^2$)	$C_{dl} \pm 5$ ($\mu F. cm^{-2}$)	$(R_t \pm 5)10^3$ ($\Omega.cm^2$)	$(W \pm 0,1)/10^{-5}$ ($S.sec^{0,5}. cm^{-2}$)
5	6,06	18,4	116,3	181,4	87,73	1,48
10	6,63	20,9	227	203,62	78,16	1,55
15	6,85	21	1115	239,7	66,40	1,81
16	7,22	24,5	663,8	281,29	56,58	2,14
20	7,34	27,2	251,7	388,18	41	2,86

IV. 3. Analyse de la surface par MEB

A la fin du test de corrosion, les surfaces des aciers ont été observées au MEB. Nous remarquons:

- Lorsque le rapport molaire R est compris entre 1 et 15, le film à base de phosphate semble intact et couvre la totalité de la surface (**Figure III. 12**).

- Quand 15 < R ≤ 20, le film de phosphate initialement en forme de bâtonnets (**Figure III. 4**) change de morphologie. Il est dégradé en certains points de la surface (**Figure III. 13a)**. Ceci est dû à la présence d'ions chlorures à une concentration élevée dans le milieu. L'analyse EDX montre également une diminution de la quantité de phosphore (≈ 9%) (**Figure III. 13b**) **(Tableau III. 4).**

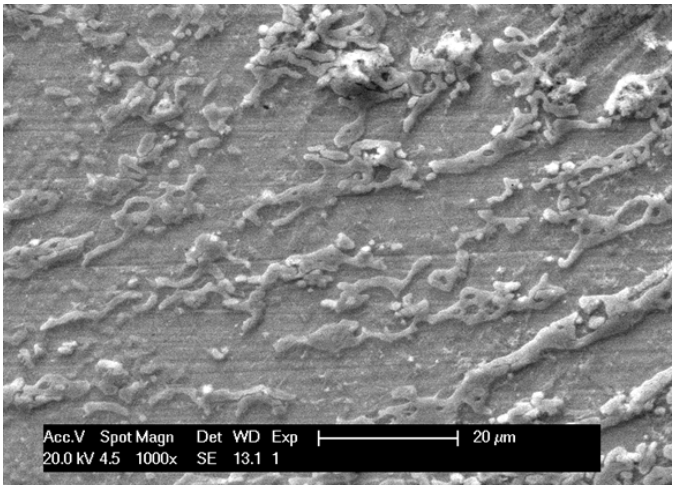
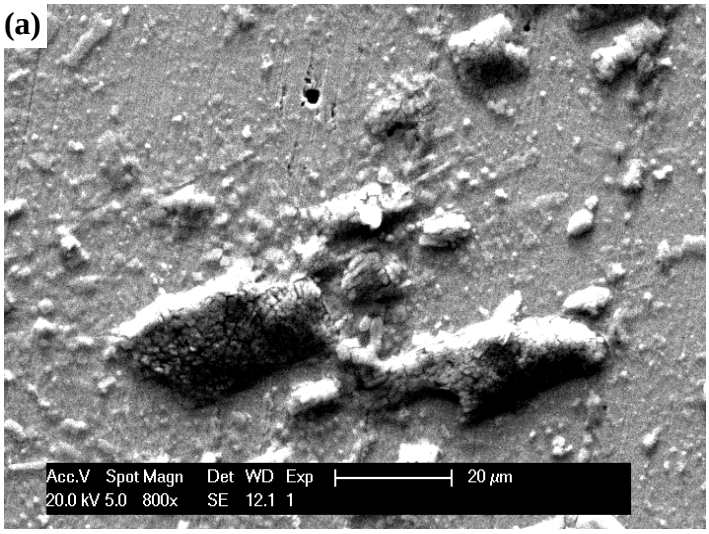


***Figure III. 12** : Micrographie MEB de l'électrode en acier prétraité pendant 7h dans la solution S_{5P} et après 7h d'immersion dans la même solution contenant les ions chlorure, R = 15.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés



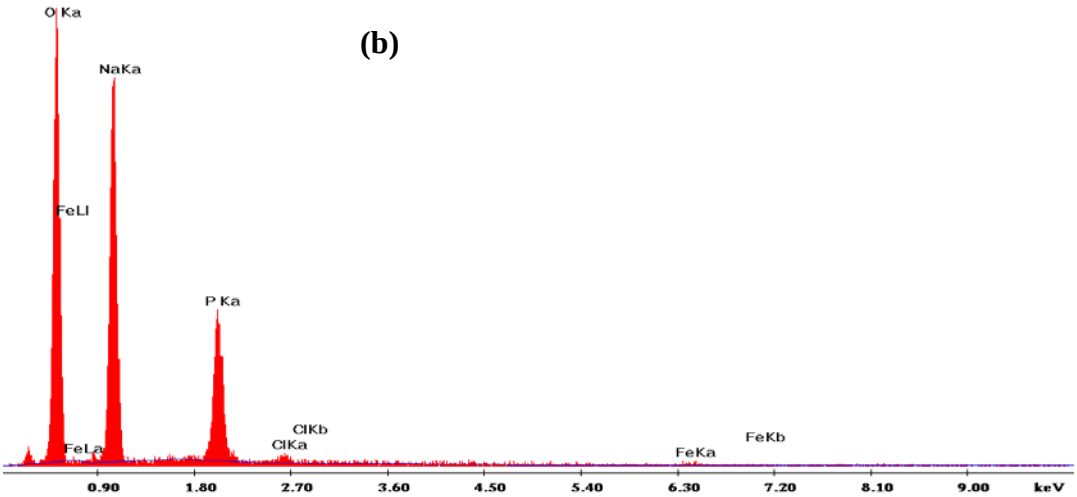


Figure III. 13 *: Micrographie MEB (a) et analyse EDX (b) de la surface de l'électrode en acier prétraité pendant 7h dans la solution S_{5P} et après 7h d'immersion dans la même solution contenant les ions chlorure, R = 20.*

Tableau III. 4 *: Composition (% en poids) déterminée par analyse EDX de la surface de l'électrode d'acier prétraité pendant 7h dans la solution S_{5P} et après 7h d'immersion dans la même solution contenant les ions chlorure, R = 20.*

Elements	O	P	Fe	Cl	Na
% massique	32,6	9,55	26,11	0,61	31,13

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. 4. Courbes de polarisation cyclique

Afin de confirmer les résultats précédents, les courbes de polarisation cycliques ont été enregistrées pour chaque échantillon, à la fin des mesures de potentiel de corrosion (E_{corr}). La **figure III. 14** illustre les courbes de polarisation, de l'électrode d'acier prétraité (7h dans la solution S_{5P}), enregistrées après 7h d'immersion dans la même solution contenant les ions chlorure, avec $5 \leq R \leq 15$. Les paramètres électrochimiques E_{corr}, E_{piq}, $|E_{piq}-E_{corr}|$, I_{corr}, E_{rep} et $I_{a/c}$ extrapolés à partir de ces courbes de polarisation sont rassemblés dans le **tableau III. 5**

Les courbes sont typiques d'un système passif. Elles sont caractérisées par un palier de passivation et l'absence de la boucle d'hystérésis. L'augmentation du courant anodique au-delà du potentiel E_{piq} est attribué à la transpassivité le l'électrode et à l'oxydation de l'eau (pH = 12, EO_2/H_2O = 0,520 mV / ECS). Dans ce cas, le film formé à la surface de l'électrode au potentiel de corrosion reste stable et protège efficacement l'acier contre la corrosion localisée. A la fin de la polarisation, l'observation au MEB montre que la surface métallique renferme toujours des zones caractérisées par les «bâtonnets aléatoires" avec une morphologie légèrement modifiée. Les bâtonnets sont toujours riches en phosphore (entre 13% et 15%) **(Figure III. 15a et b).**

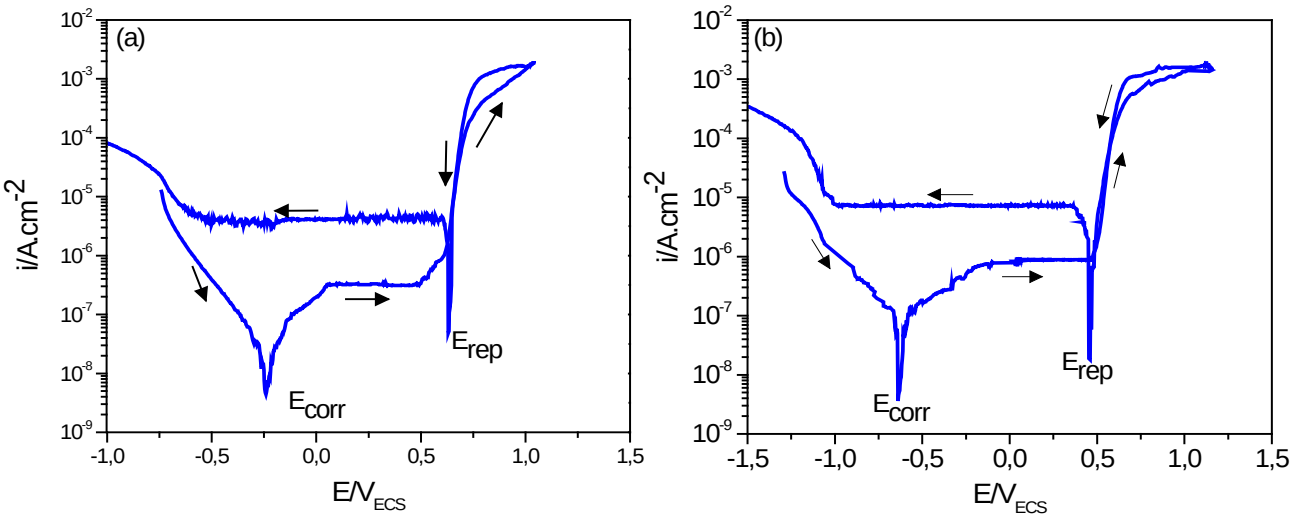


***Figure III. 14** :Courbes de polarisation cyclique de l'acier préalablement traité (dans la solution S_{5P}) et enregistrées après 7h d'immersion dans le milieu S_{5P}+ Cl^- avec $5 \leq R \leq 15$: (a) : R=5, (b) : $5 < R \leq 15$.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau III. 5 *: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation (P.C) de la figure III.14a, b.*

R	E_{corr}±0,005 V/SCE	I_{corr}±0,01 µA/cm²	E_{piq}±0,002 V/SCE	$\lvert E_{piq}-E_{corr} \rvert$ ±0,002 V/SCE	E_{rep}±0,002 V/SCE	$I_{a/c}$±0,1 µA/cm²
1	-0,246	< 0,15	0,658	0,431	0,680	2,1
5	-0,250		0,656	0,416	0,668	4,1
10	-0,255		0,650	0,409	0,651	6,6
15	-0,263		0,644	0,398	0,629	7,4

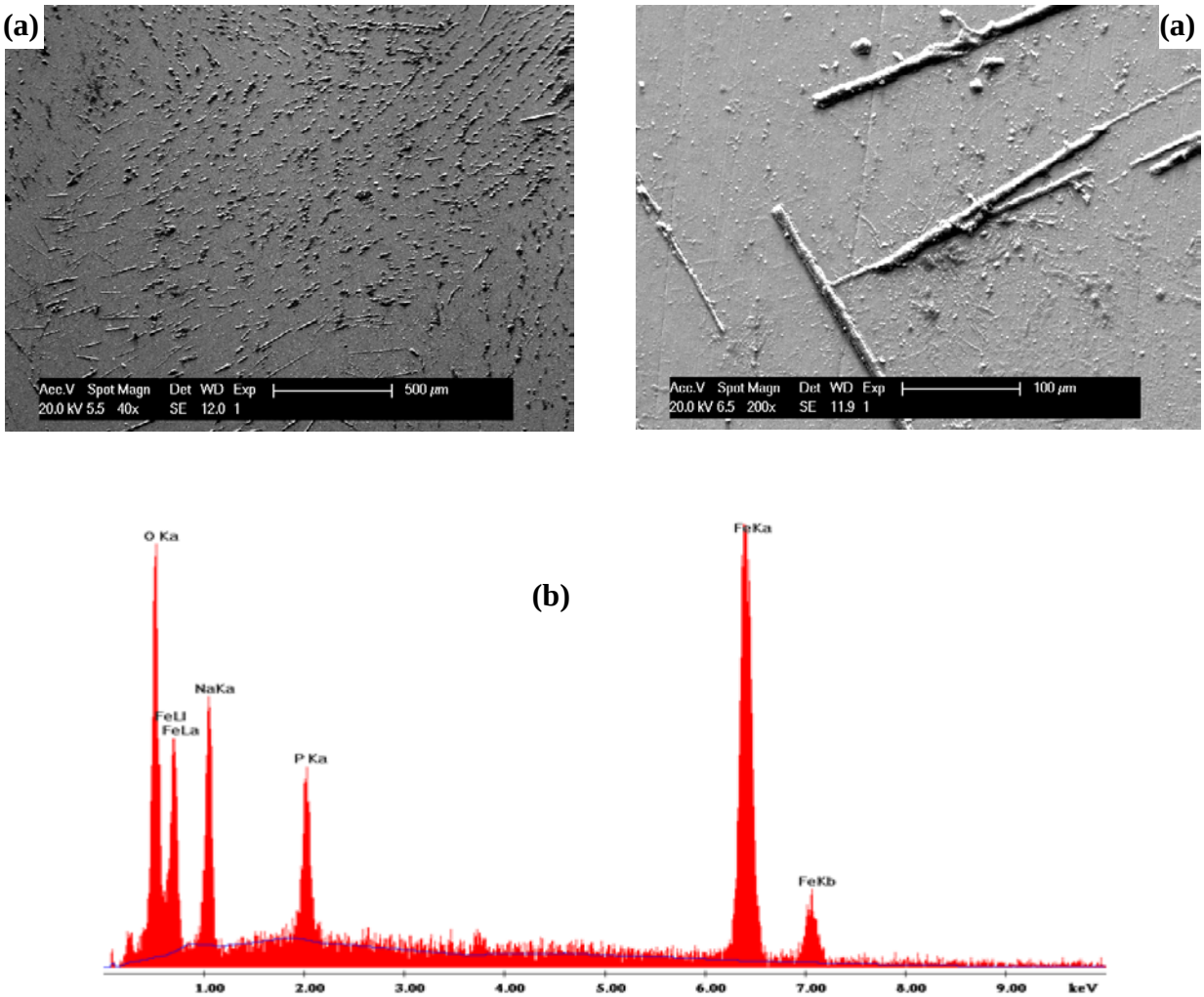


Figure III. 15*:Micrographies MEB (a) et analyse EDX (b) de la surface de l'acier préalablement traité (dans la solution S_{5P}) et ayant subi la polarisation dans le milieu S_{5P} + Cl^- avec R = 15.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Lorsque les chlorures sont introduits avec un rapport molaire de 15 < R ≤ 20 **(Figure III. 16a et b),** les courbes de polarisation cyclique révèlent une boucle d'hystérésis caractéristique de la corrosion localisée. Le potentiel de repassivation (E_{rep}) diminue (E_{rep}<-0,398V/ECS) et la densité de courant est élevée (7 µA/cm² < $I_{a/c}$ < 46 µA/cm²) **(Tableau III. 6)**. Ces phénomènes indiquent la perte de la passivité du métal. Dans ces conditions, le film de surface apparaît discontinu et hétérogène **(Figure III. 17).** Sa teneur en phosphore est faible (inférieur à 2%) **(Tableau III. 7)**. La propagation des piqûres sur l'acier prétraité peut être commencée à des potentiels supérieurs à E_{rep}, générant des produits de corrosion dispersés et creux formés sur la surface de l'acier. En effet, au fond de la piqûre, la dissolution du fer sous forme Fe^{2+} crée un champ électrique qui déplace vers ce fond des ions Cl^- pour neutraliser chimiquement la solution et forme des complexes de chlorures de fer **(Equation III. 4).**

$$Fe^{2+} + 2Cl^- \rightarrow FeCl_2 \qquad \textbf{(Eq III. 4)}$$

L'hydrolyse des complexes de chlorures de fer provoque une acidification du fond de piqûre à pH < 3,5. Dans ces conditions, le milieu devient très agressif et cause l'auto-propagation de la piqûre. Ceci confirme bien la disparition des composés à base de phosphate et la formation des composés solubles.

L'ensemble de ces résultats est convergent et montre que pour l'acier préalablement traité dans un milieu alcalin phosphaté, la rupture de la couche passive et la propagation des piqûres se manifestent lorsque le rapport R est supérieur à 15.

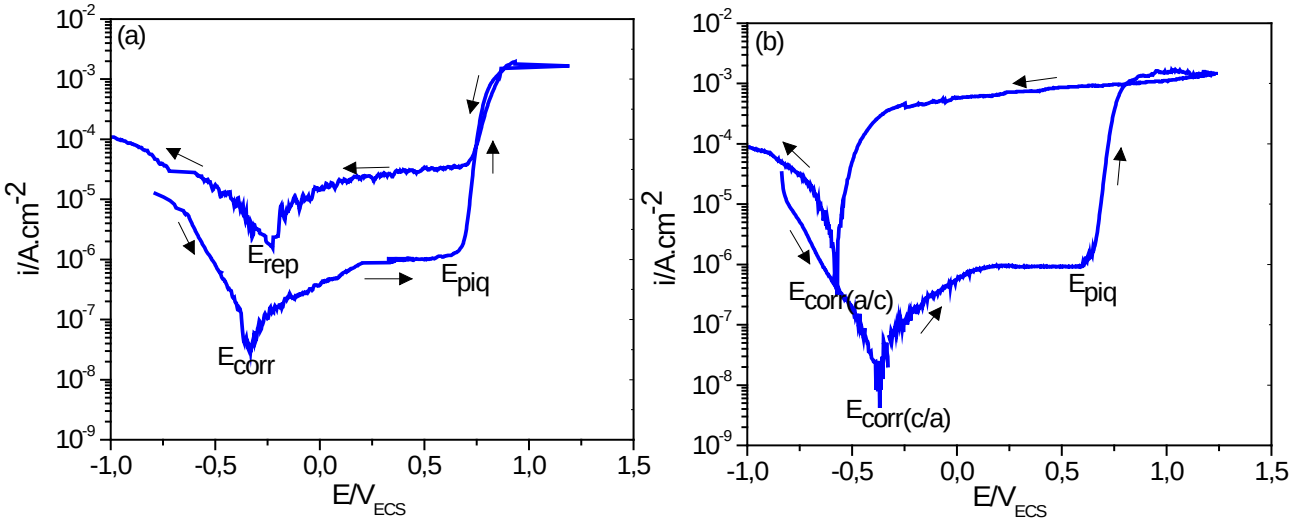


***Figure III. 16** :Courbes de polarisation cyclique de l'acier préalablement traité (dans la solution S_{5P}) et enregistrées après 7h d'immersion dans le milieu S_{5P}+ Cl^- avec 15 <R ≤ 20 :*
(a) : R=16 et (b) : R=20.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau III. 6 *: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation (P.C) de la figure III. 16a et b.*

R	$E_{corr(c/a)}$±0,005 V/SCE	I_{corr}±0,01 µA/cm²	E_{piq}±0,002 V/SCE	$\lvert E_{piq}-E_{corr(c/a)} \rvert$ ±0,002 V/SCE	$E_{corr(a/c)}$±0,002 V/SCE	$I_{corr(a/c)}$±0,1 µA/cm²
16	-0,332	0,11	0,627	0,295	-0,252	10
20	-0,398	0,12	0,600	0,202	-0,623	46

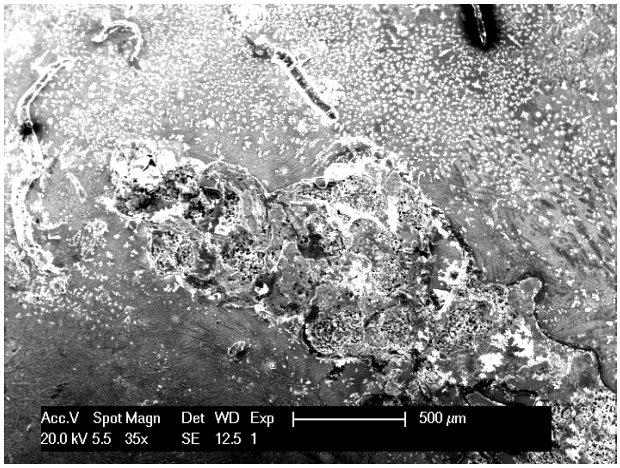


Figure III. 17*: Micrographies MEB de la surface de l'acier préalablement traité (dans la solution S_{5P}) et ayant subi la polarisation dans le milieu S_{5P} + Cl^- avec R = 20.*

Tableau III. 7*: Composition (% en poids) déterminée par analyse EDX de la surface de l'acier préalablement traité (dans la solution S_{5P}) et ayant subi la polarisation dans le milieu S_{5P} + Cl^- avec R = 20.*

Elements	O	P	Fe	Cl	Na
% massique	7,45	1,89	77,83	1,01	11,8

V. Corrélation de l'émission acoustique avec les courbes de polarisation

Après traitement dans la solution S_{5P}, l'évolution de l'activité acoustique de l'électrode traitée, a été enregistrée dans la même solution (R = 0), lors du tracé de la courbe de polarisation cyclique **(Figure III. 18).** Lors de la polarisation anodique, nous notons l'absence de l'activité acoustique. La densité de courant d'entretien du film passif est inférieure à 0,15 µA/cm^2. A des potentiels imposés supérieurs à 670 mV / ECS (E_{piq}), la densité de courant anodique augmente rapidement. Cette évolution est liée non seulement à la transpassivité et à

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

la dissolution de l'acier, mais aussi à la réaction de l'oxygène en raison d'une surtension appliquée au potentiel redox $E_{O2/H2O}$ **(Equation III. 5).**

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \qquad \textbf{(Eq III. 5)}$$

Cette réaction conduit à la libération de bulles de gaz, qui est un phénomène émissif **[XIA 00]**. Ce phénomène explique l'augmentation observée de l'activité acoustique (800 salve / h) et des paramètres acoustiques tels que l'amplitude, le nombre de coups et l'énergie (**Figure III. 19**).

Durant la polarisation inverse, une diminution de densité de courant anodique reliée avec la stabilité de l'activité acoustique a été observée. La repassivation de l'acier est effectuée rapidement à un potentiel proche à celui de la corrosion par piqûre. (E_{rep} = E_{piq}) **(Figure III. 16)**. La repassivation instantanée de l'acier arrête immédiatement l'évolution de l'activité acoustique.

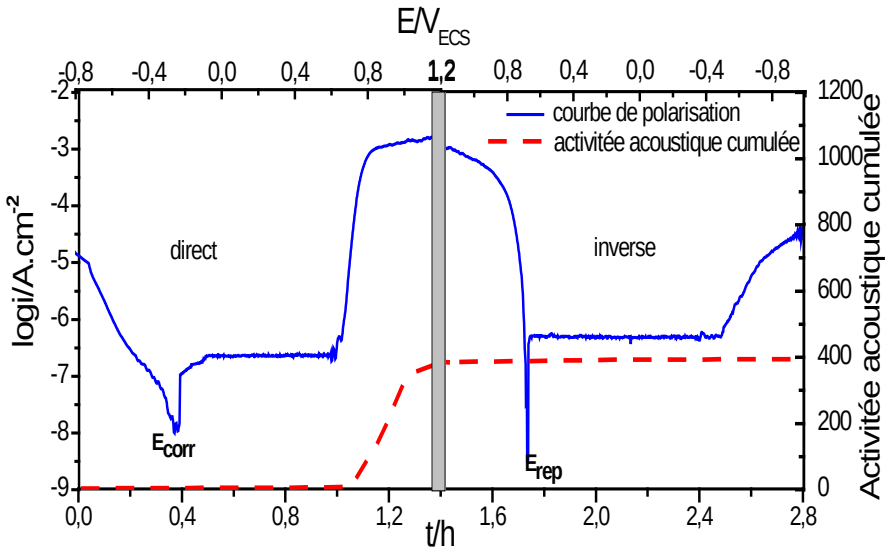


***Figure III. 18** : Corrélation de courbe de polarisation et l'activité acoustique de l'acier immergé dans la solution S_{5P}.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

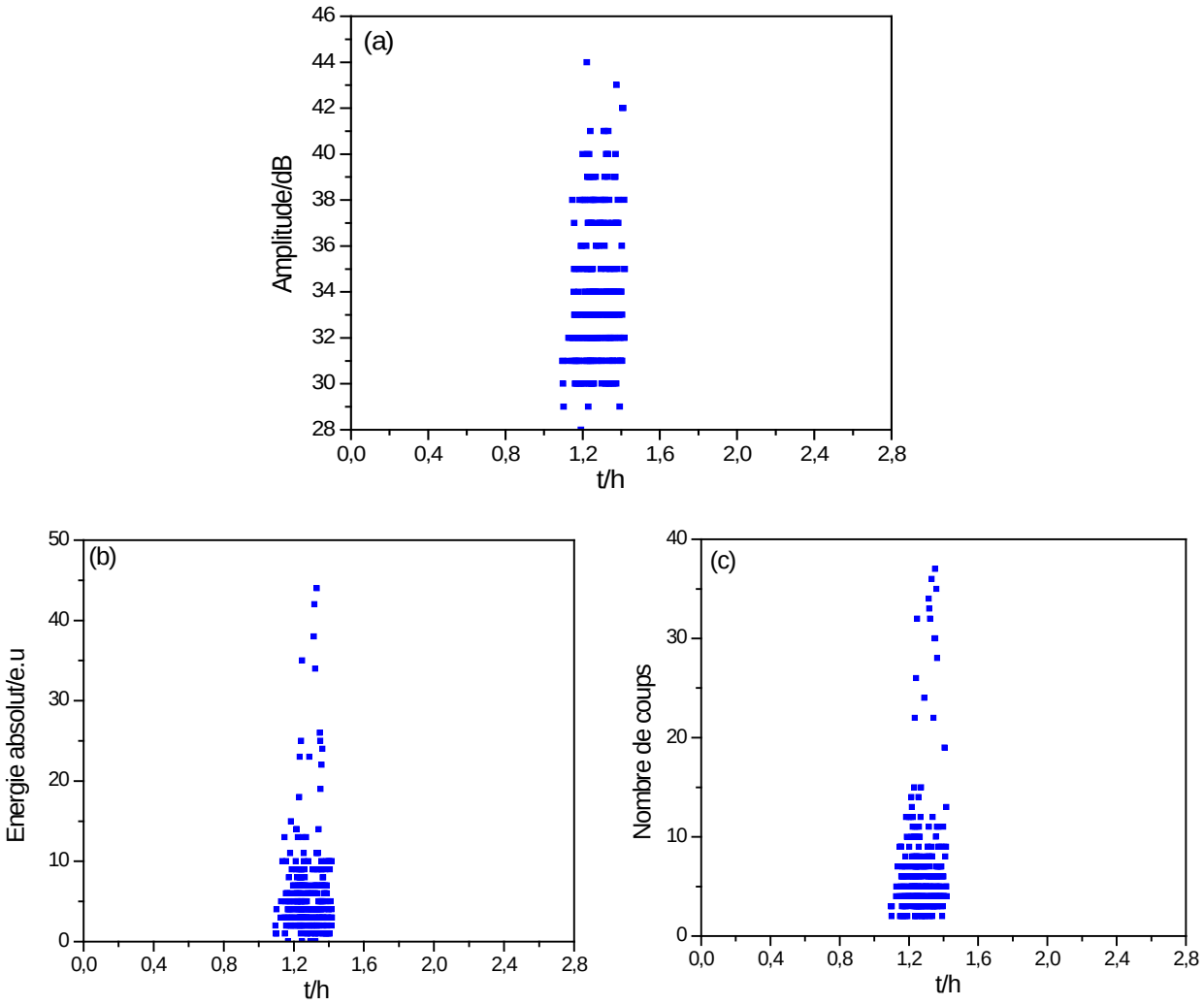


Figure III. 19 *: Evolution des paramètres acoustiques de l'électrode d'acier immergé dans la solution S_{5P}:*
(a) amplitude en fonction du temps,
(b) énergie absolue en fonction du temps
(c) nombre de coups en fonction du temps.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'évolution de l'activité acoustique de l'électrode traitée, a été enregistrée dans la solution S_{5P} laquelle a été enrichie en ions chlorure avec un rapport $0 < R \leq 15$ **(Figure III. 20)**. La corrélation entre l'activité acoustique et les courbes de polarisation cyclique est similaire à celle obtenue pour R = 0. Il paraît que les propriétés physicochimiques (morphologie, porosité, compacité), du film passif formé en présence de phosphate, sont responsables de sa résistance à la corrosion localisée. La présence des chlorures, n'a pas d'effet significatif sur le comportement électrochimique de l'acier prétraité.

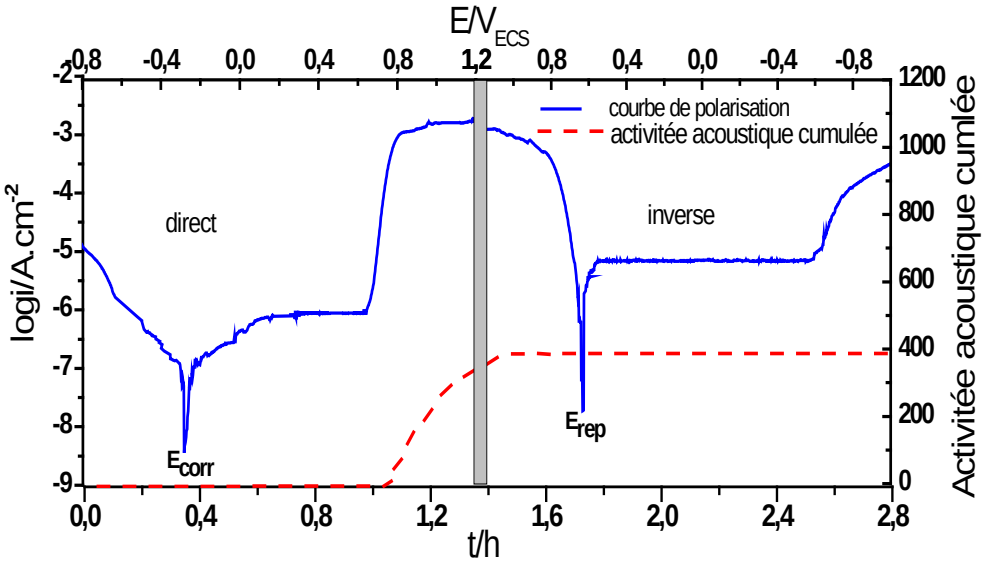


***Figure III. 20** : Corrélation de courbe de polarisation et l'activité acoustique de l'acier immergé dans la* solution $S_{5P}+Cl^-$ ($0 < R \leq 15$).

L'activité acoustique de l'électrode traitée, a été enregistrée dans la solution S_{5P} avec un rapport $15 < R \leq 20$ **(Figure III. 21)**. La réponse acoustique de l'acier change. Lors du tracé de la courbe de polarisation direct, une augmentation de la densité de courant est observée juste après le potentiel de piqûration (E_{piq}). Elle est accompagnée par un accroissement considérable de l'activité acoustique. Cette forte activité est liée à la rupture locale du film passif dû à la présence de chlorure dans le milieu à une concentration élevée et également à l'évolution de l'oxygène selon le potentiel du couple redox O_2/H_2O **(Equation III. 5).**

Lors du balayage retour, on note, la présence d'une boucle hystérésis et une densité de courant anodique importante à des potentiels inférieurs au potentiel de piqûre. Dans ce cas, l'activité acoustique, estimée à environ 925 salves / h continue à augmenter **(Figure III. 21)**. Ce comportement reflète un mécanisme de la corrosion localisée par piqûre **[NOB 04]**. En effet, après la germination des piqûres associée à la destruction locale de film passif leur

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

propagation conduit à la diminution de pH à l'intérieur des piqûres **[RAM 08]**. Ainsi, la réduction des protons H^+, **(Equation III. 6)** dans les cavités des piqûres provoque la coalescence et la libération des bulles de dihydrogène.

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \qquad \textbf{(Eq III. 6)}$$

Ces phénomènes de réaction de dégagement d'hydrogène (HER) sont responsables de la forte augmentation de l'activité acoustique. Durant cette période, on assiste à un accroissement des paramètres acoustiques : amplitude, énergie et nombre de coups (**Figure III. 22**) et (**Tableau III. 8**), et trois types de signaux ont été enregistrés. Des signaux de pic de fréquence égale à 148 kHz et qui sont caractéristiques aux dégagements gazeux (**Figure III. 23a)**. Des signaux de pic de fréquence égale à 178 kHz, attribués à la formation des microfissures du film passif formé préalablement à la surface de l'échantillon (**Figure III. 23b**), et d'autres signaux associés à la formation des macro-fissures. Ces deniers sont caractérisés par des pics de fréquences très élevées par rapport aux autres signaux (**Figure III. 23c**).

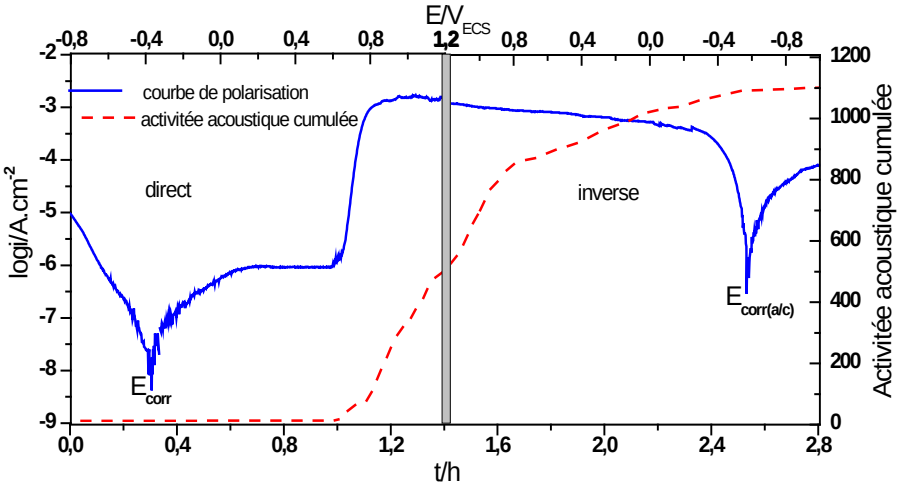


***Figure III. 21** : Corrélation de courbe de polarisation et l'activité acoustique de l'acier immergé dans la* solution S_{5P}+Cl^- *(*15 < R ≤ 20*).*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

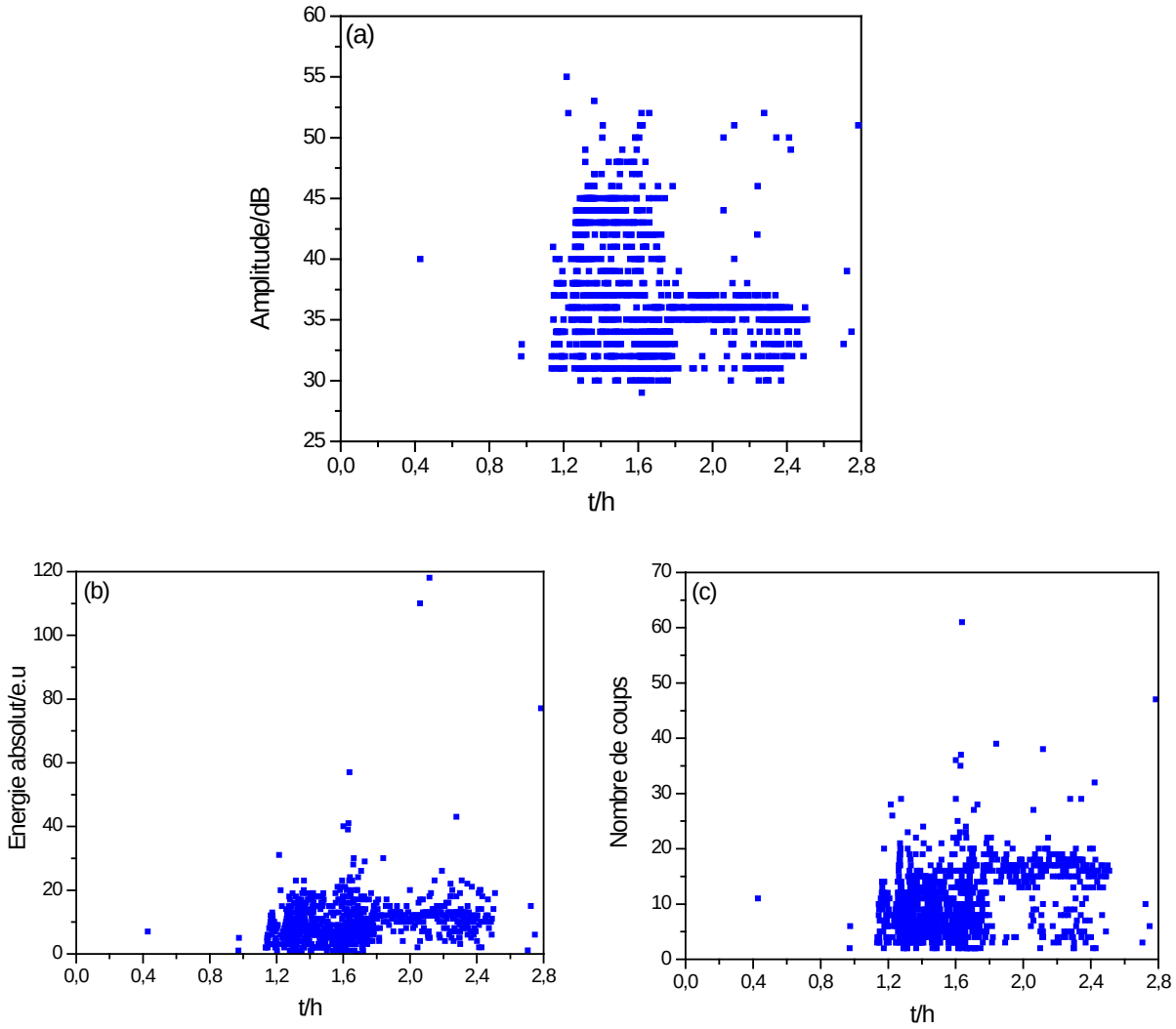


Figure III. 22 *: Evolution des paramètres acoustiques de l'électrode d'acier immergé dans la solution* $S_{5P}+Cl^-$ *(*$15 < R \leq 20$*):*
(a) amplitude en fonction du temps,
(b) énergie absolue en fonction du temps
(c) nombre de coups en fonction du temps.

Tableau III. 8 *: Paramètres acoustiques des signaux enregistrés lors de l'augmentation de la densité de courant, de l'électrode d'acier immergé dans la solution* $S_{5P}+Cl^-$ *(*$15 < R \leq 20$*).*

Nombres de salves	Amplitude (dB)	Nombre de coups	Energie (e.u)
8384 salves/h	< 60	< 60	< 120

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

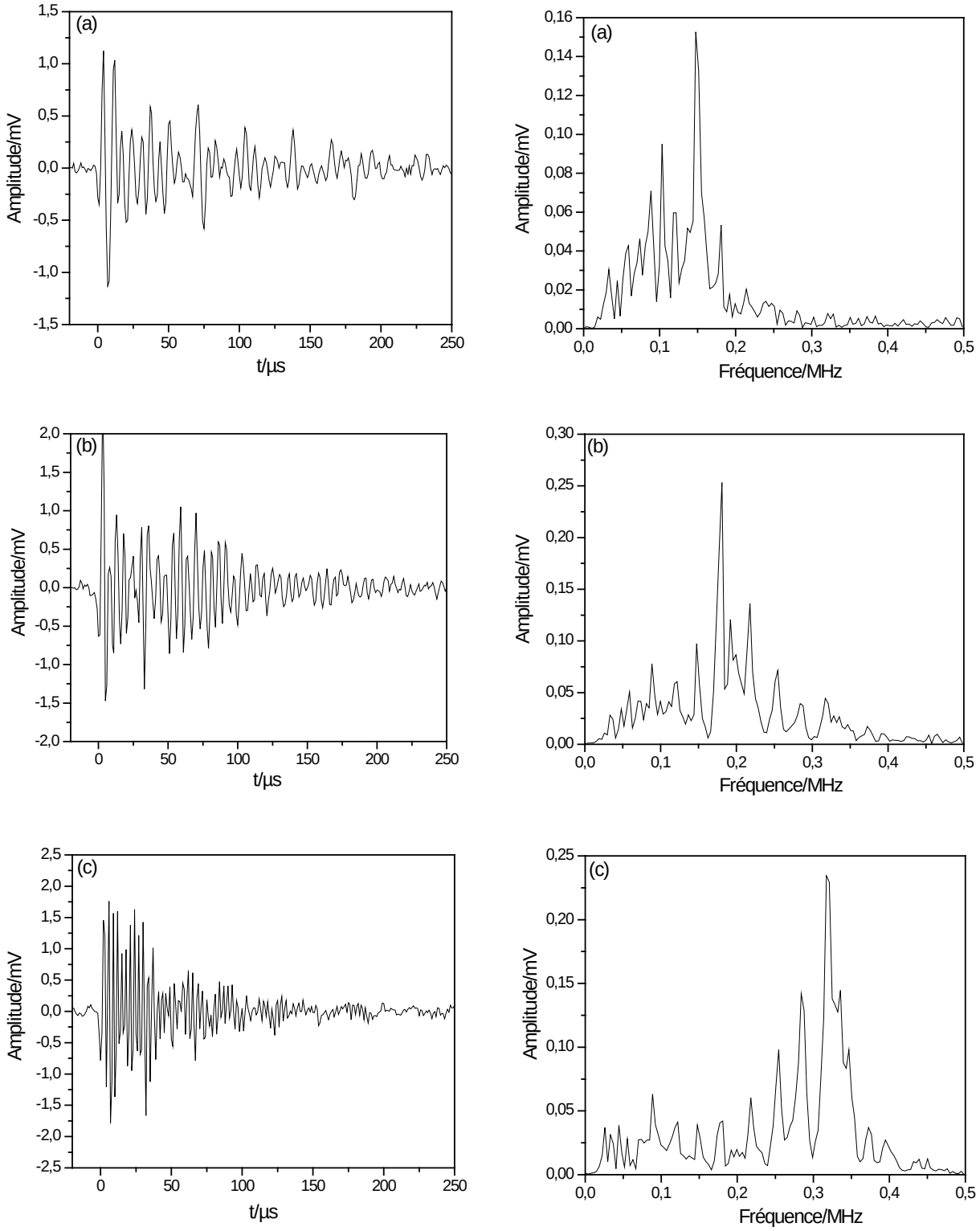


Figure III. 23 *: Formes d'ondes et leurs densités spectrales enregistrées lors de la corrosion de d'acier immergé dans la solution $S_{5P}+Cl^-$ ($15 < R \leq 20$).*
(a) : dégagement des bulles gazeuses,
(a) : formation des micro-fissures,
(b) : formation des macro-fissures.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

VI. Conclusion

Dans ce travail, une nouvelle méthode d'étude et de caractérisation de l'efficacité de Na_3PO_4 vis-à-vis de la corrosion localisée de l'acier en milieu simulant le béton chloruré a été présentée. L'étude a été menée en utilisant plusieurs mesures électrochimiques couplées avec la technique d'émission acoustiques et des observations au MEB et d'analyse EDX et DRX. La nature de protection du film passif contre la corrosion localisée et le seuil critique $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ (R) sont déterminés.

Les résultats ont permis de dégager les points suivants:

1- Le traitement de l'acier dans la solution 0,2% $Ca(OH)_2$ + 5% Na_3PO_4 conduit à la formation d'un film renfermant des composés phosphatés particulièrement la vivianite de formule chimique $(PO_4)_2Fe_3$, $8H_2O$. Ce composé précipite sous forme de "bâtonnets aléatoires" dans les porosités du film de surface. Sa formation entraîne une diminution considérable des pores débouchant ou encore de l'aire active au contact avec l'électrolyte. Ce film à base de phosphate renforce la passivation de l'acier et augmente considérablement sa résistance à la corrosion localisée. En effet, le rapport critique R d'amorçage à la corrosion localisée atteint la valeur 15. Cette valeur est nettement supérieure à celle de l'acier sans utilisation d'inhibiteur Na_3PO_4 (R ~0,6).

2- Les résultats d'émission acoustique sont en bon accord avec les résultats électrochimiques. Pour un rapport $R \leq 15$, l'acier reste à l'état passif; l'activité acoustique, l'amplitude, l'énergie absolue et le nombre de coups sont faibles. A ce stade, le film de surface résiste à la dissolution. Sa teneur en phosphore est voisine de 13%. Lorsque le rapport $15 < R \leq 20$, la courbe de polarisation cyclique présente une boucle hystérésis caractéristique de la corrosion localisée par piqûre. L'impédance totale du système chute considérablement. Ceci a été lié, à une forte teneur en chlorure dans le milieu, à la destruction quasi générale du film formé au préalable sur la surface de l'acier et à la disparition des composés phosphatés (% de P est voisin de 2). La surface active au contact de l'électrolyte augmente entrainant l'accroissement de l'intensité de corrosion. De même, l'augmentation de l'activité acoustique enregistrée montre clairement un phénomène de la corrosion localisée dont le mécanisme conduit à la formation des bulles gazeuses. Le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

dégagement de ces dernières est le phénomène responsable d'un comportement émissif.

3- Cette étude a montré que l'EA est une technique sensible qui permet le contrôle de la corrosion et la propagation des piqûres.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

VII. Référence bibliographiques:

[ASS 05] B. ASSOULI, F. SIMESCU, G. DEBICKI, H. IDRISSI, Detection and identification of concrete cracking during corrosion of reinforced concrete by acoustic emission coupled to the electrochemical techniques, NDT & International,2005, Vol. 38, p 682-689.

[EIC 09] T.EICHLER, B. ISECKE, R. BABLER, Investigations on the re-passivation of carbon steel in chloride containing concrete in consequence of cathodic polarization, Materials and Corrosion, 2009, Vol. 60, p 119–129**.**

[HAC 94] L.HACHANI, C. FIAUD, E. TRIKI, A. RAHARINAIVO, Characterization of steel/concrete interface by electrochemical impedance spectroscopy, British Corrosion Journal, 1994, Vol. 29, p 122-127.

[KOU 82] M. KOUDELA, J. SANCHEZ, J. ANGUSTINSKY, On the nature of surface films formed on iron in aggressive and inhibiting polyphosphate solutions, Journal Electrochemical Society, 1982, Vol. 192, p 1186-1191.

[LOR 73] G. LORIN, La phosphatation des métaux, Editions Eyrolles, Paris, 1973.

[NGA 03] V.T. NGALA, C.L.PAGE, M.M. PAGE, Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 2: sodium monofuorophosphate, Corrosion Science, 2003, Vol. 45, p 1523-1537.

[NOB 04] V. NOBEL PUJOL-LESUEUR, Thèse de doctorat, Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6,2004.

[POR 07] V. PORPINO LEMOS, M. LIMA DA COST, R. LIMA LEMOS, M. SERGIO GOMES DE FARIA, Vivianite and siderite in lateritic iron crust: an example of bioreduction, Quim Nova Journal,2007, Vol. 30, p 36-40.

[RAM 08] S.RAMADAN, L. GAILLET, C. TESSIER, H. IDRISSI, Detection of stress corrosion cracking of high-strength steel used in prestressed concrete structures by acoustic emission technique. Applied Surface Science, 2008, Vol. 54, p 2255–2261.

[XIA 00] S. XIAN MING, Y. ZHENG XIAN, N. TUAN ANH, S. ZHI YONG, A. RECEP, S. SHIZHE, An electrochemical and microstructural characterization of steel-mortar admixed with corrosion inhibitors, Science in china Series E: Technological Sciences, 2000, Vol. 52, p 52-66.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE IV

Etude de la diffusion des chlorures dans le mortier : Evaluation de la période critique d'initiation à la corrosion et de la vitesse de diffusion

I. Introduction 140
II. Détermination de la période critique à partir des courbes $E_{ocp} = f(t)$ 140
III. Comportement électrochimique de l'acier à différents stades de corrosion 142
IV. Calcul du coefficient de diffusion des chlorure à différents stade de corrosion de l'acier 150
IV. 1. Mesure des profils de concentration 150
IV. 2. Calcul du coefficient de diffusion apparent des chlorure : $D_{app.mortier}$ 151
V. Conclusion 153
VI. Références bibliographiques: 155

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons montré que les phosphates introduits en même temps que les ions chlorures en milieu simulant le béton ont bien inhibé la corrosion de l'acier prétraité. La valeur du rapport critique R = $\frac{[\text{Chlorure}]}{[\text{hydroxyde}]}$ de l'amorçage de la corrosion par piqûre dépasse 15. Ceci est dû principalement au renforcement de la passivité de l'acier par des composés à base de phosphate. Leur présence dans les sites anodiques, freine la dissolution métallique et augmente la résistance de l'acier à la piqûration. Leur effet inhibiteur s'affaiblit considérablement en présence de forte quantité d'ions chlorure à l'interface. Dans ce cas, la teneur des phosphates devient insuffisante pour maintenir la passivité et la corrosion s'amorce.

Dans ce chapitre, notre objectif a été focalisé sur la détermination de la période critique d'initiation à la piqûration. Pour se rapprocher plus de la réalité, les phosphates sont incorporés dans le mortier au moment du malaxage et les ions chlorures diffusent de l'extérieur à travers ce mortier et vont atteindre progressivement l'acier. La période critique d'amorçage de la corrosion a été estimée d'une part à partir de la vitesse de diffusion des ions chlorures par le biais du calcul du coefficient de diffusion apparent de ces ions. D'autre part, par le suivi au cours du temps des paramètres électrochimiques de l'acier moyennant principalement la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour mener à bien cette partie, nous avons utilisé la technique de cellule de diffusion. Rappelons que la couche de mortier malaxé avec le phosphate est séparée par 2 compartiments dont l'un renferme 3% de NaCl et l'autre contient de l'eau distillée. Ce dernier est désigné par compartiment test. Il comprend une électrode en acier qui va être sujette principalement aux mesures d'impédance électrochimique au cours du temps. La teneur des chlorures dans le compartiment test est également mesurée périodiquement. L'étude comparative a été effectuée avec une cellule témoin où le mortier a été fabriqué sans phosphate.

II. Détermination de la période critique à partir des courbes $E_{ocp} = f(t)$

Avant de tracer le spectre d'impédance électrochimique de l'électrode en acier plongé dans le compartiment test, son potentiel de corrosion a été relevé. **La figure IV. 1** illustre la courbe $E_{ocp} = f(t)$ obtenue. A titre comparatif, nous avons également présenté la courbe enregistrée avec la cellule témoin.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

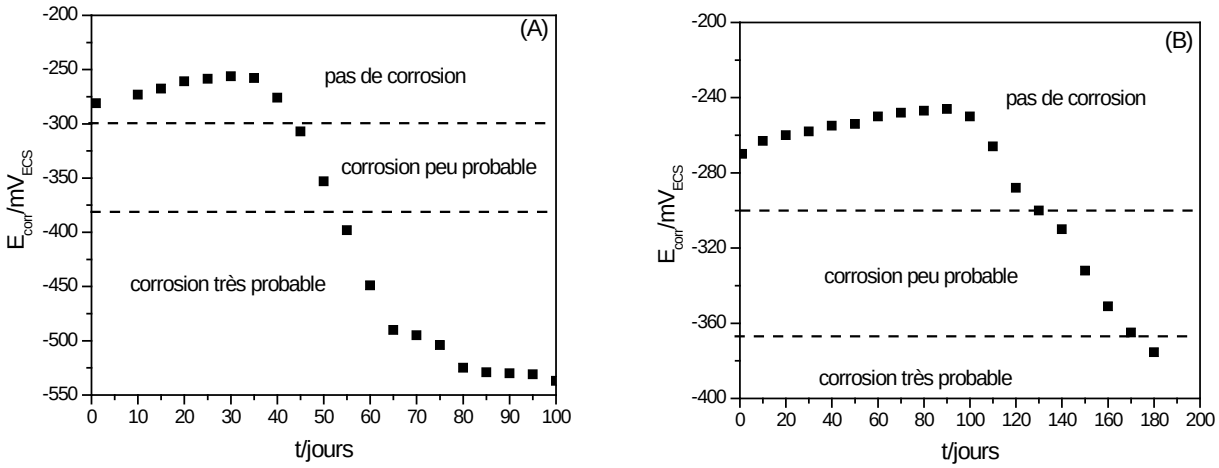


***Figure IV. 1** : Courbe E_{ocp} = f (t) de l'acier immergé dans le compartiment test de la cellule de diffusion.*
(A) : Mortier « témoin » encastré dans la cellule.
(B) : Mortier adjuvanté par Na_3PO_4 et encastré dans la cellule.

Les courbes ont la même allure. Ainsi, durant une période initiale notée t_1, le potentiel de corrosion de l'acier augmente au cours du temps. En parallèle le pH du compartiment test croit également vers des valeurs basiques. L'accroissement du potentiel est lié sans aucun doute à la formation d'un film passif thermodynamiquement stable à la surface métallique. Nous remarquons que le couple (E_{ocp}, t_1) est égal à (-240 mV/ ECS, 100 jours) et (-250 mV/ ECS, 30 jours) respectivement avec l'acier de la cellule fabriqué avec le mortier adjuvanté par Na_3PO_4 et avec celui de la cellule témoin. Nous pensons que l'augmentation de la période critique d'initiation à la corrosion par piqûre de 30 à 100 jours est due d'une part à la diffusion des phosphates à travers la couche de mortier. Leur présence à l'interface a favorisé le renforcement de la passivité et l'augmentation de la résistance à la piqûration de l'acier. D'autre part, à la réaction des phosphates avec les composants du ciment et la formation de composés phosphatés qui ont colmaté les pores du mortier et ont freiné la diffusion des chlorures.

Au-delà de t_1, le potentiel de l'acier relatif à la cellule témoin, accuse une chute considérable pour atteindre au bout de 90 jours - 531 mV/ ECS. Selon la norme ASTM **[AST 09]**, cette valeur indique une corrosion active de l'acier. L'évolution est liée à la diffusion des ions chlorures qui ont atteint l'armature à une teneur élevée, engendrant ainsi la corrosion. En revanche, le potentiel de l'acier afférent à la cellule renfermant le mortier phosphaté, diminue progressivement au cours du temps. Il ne dépasse pas -360 mV/ECS après 160 jours d'essai.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Selon la même norme, l'acier est dans un état passif-actif. La probabilité de corrosion demeure faible.

III. Comportement électrochimique de l'acier à différents stades de corrosion

Le suivi du potentiel de corrosion au cours du temps a permis d'évaluer la probabilité de corrosion de l'acier au cours du temps et d'estimer le période d'initiation à la corrosion par piqûre. L'enregistrement des spectres d'impédance de l'acier permet d'étudier son comportement électrochimique durant les différents stades de corrosion (état passif, état passif-actif, corrosion) et de confirmer la période d'initiation à la corrosion. **Les figures IV. 2a et IV. 2b** présente l'évolution au cours du temps des diagrammes d'impédance correspondant à l'acier placé : dans la cellule témoin et dans la cellule contenant le mortier malaxé avec Na_3PO_4. Les motifs correspondent aux spectres expérimentaux et le trait continu est lié au diagramme calculé.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

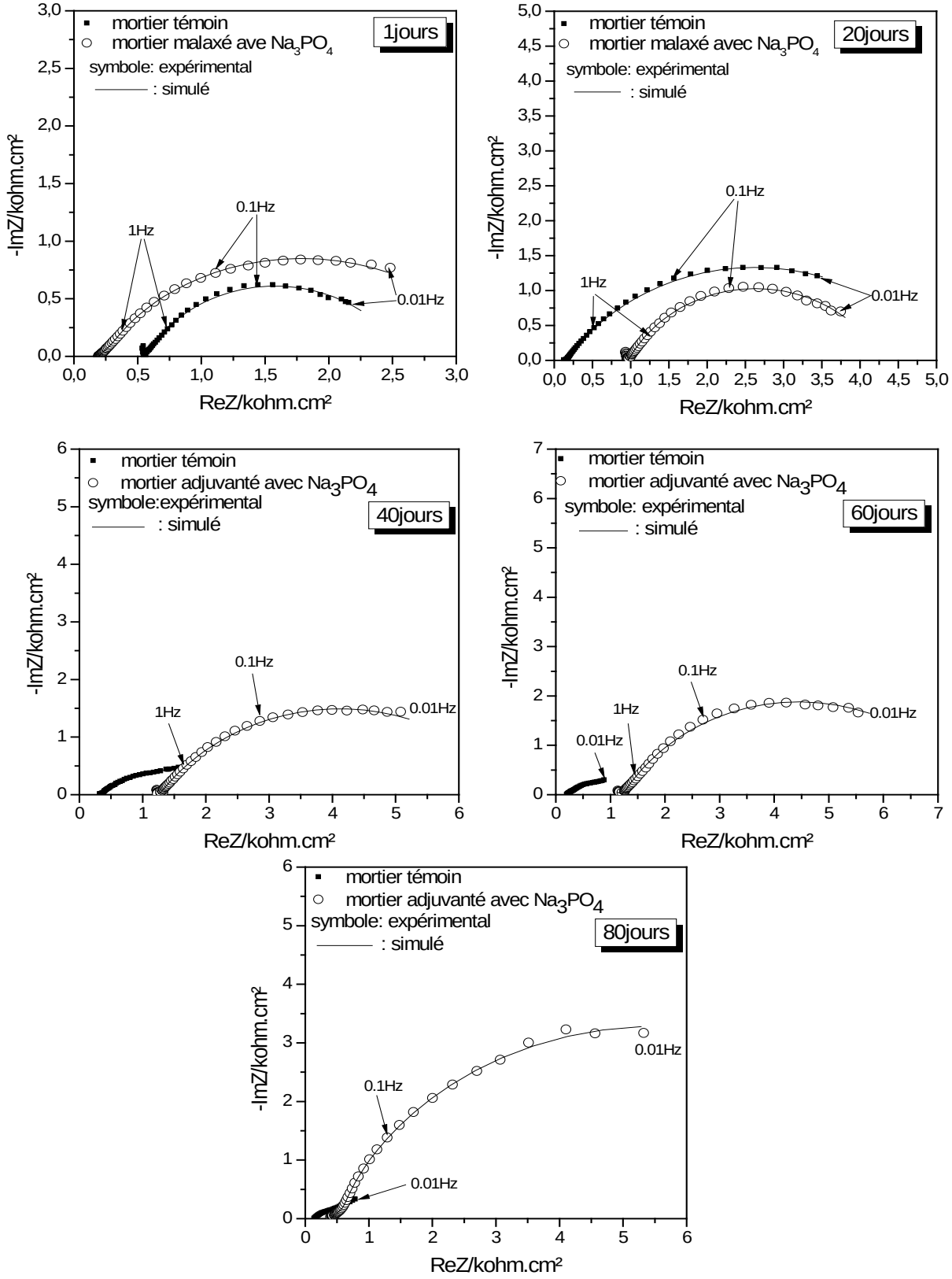


***Figure IV. 2a**: Evolution des diagrammes d'impédance électrochimique* « Nyquist », *de l'acier immergé dans le compartiment test de la cellule de diffusion contenant le mortier témoin et le mortier malaxé avec Na_3PO_4.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

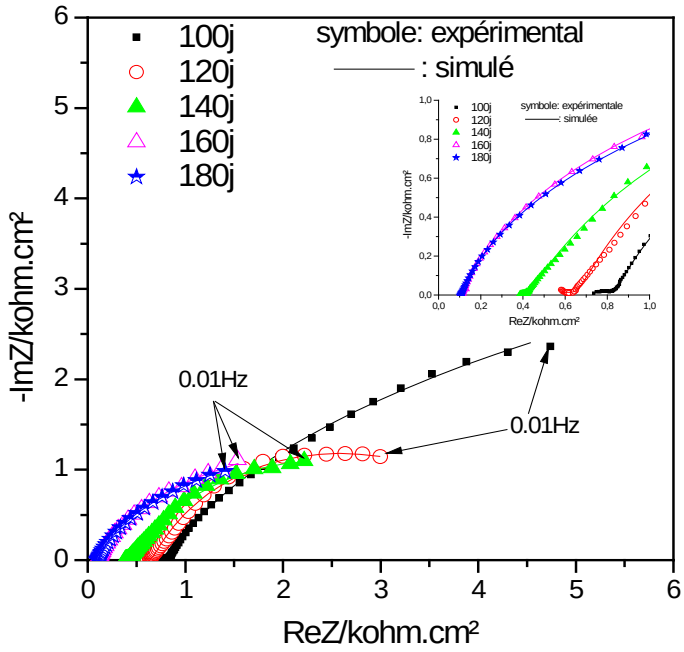


***Figure IV. 2b**: Evolution des diagrammes d'impédance électrochimique* « Nyquist », *de l'acier immergé dans le compartiment test de la cellule de diffusion contenant le mortier malaxé avec Na_3PO_4.*

Tous les diagrammes d'impédance « Nyquist », à différentes dates de mesures, présentent deux boucles capacitives. La modélisation des spectres a été élaborée en adoptant le circuit électrique équivalent de la **figure IV. 3**. Il est composé de deux constantes de temps, placées en série avec la résistance de l'électrolyte R_e. La première constante de temps est attribuée à la formation d'une couche passive sur la surface de l'acier. Sa présence est due à la nature alcaline du milieu. Elle est composée du paramètre Q_f associé à la capacité du film, en parallèle avec sa résistance R_f. La valeur de la capacité non idéale a été calculée en utilisant un élément de constante de phase CPE (noté Y) et en appliquant la formule de H. Ma **[MA 00]** :

$$C = (Y.\ R^{1-n})^{1/n} \qquad \textbf{(Eq IV.1)}$$

R est la résistance associée à l'élément CPE.

n est le coefficient de dispersion.

Le comportement CPE est expliqué par l'hétérogénéité du film formé à la surface de l'acier **[BRU 84, JAM 05, TRA 05]**. La deuxième constante de temps est relative au processus de transfert de charge. Elle comprend le paramètre Q_{dl} associé à la double couche et la résistance de transfert de charge R_{tc}.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

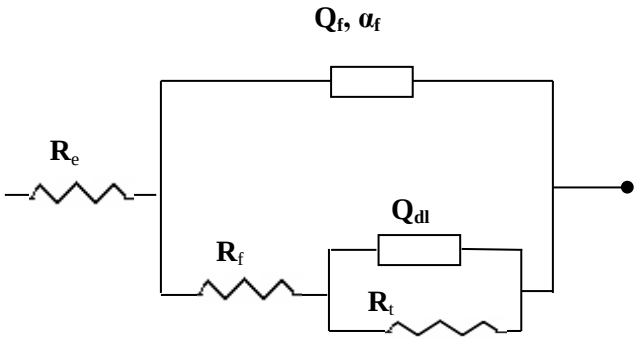


Figure IV. 3: *Circuit électrique équivalent (CEE) utilisé pour la modélisation de l'ensemble des diagrammes d'impédance de la figure IV. 2a et IV. 2b.*

Les tableaux IV. 1 et IV. 2 rassemblent les valeurs des différents paramètres décrivant le comportement électrochimique de l'acier placé dans le compartiment test des deux cellules de diffusion. Nous avons également porté au cours du temps l'évolution des résistances R_f (**Figure IV. 4A)** et R_{tc} (**Figure IV. 4B**).

Tableau IV. 1: *Evolution au cours du temps des différents paramètres de circuit électrique décrivant le comportement électrochimique de l'acier immergé dans la cellule contenant le mortier témoin.*

Durée (jour)	$R_e \pm 2$ (Ω.cm^2)	$R_f \pm 2$ (Ω.cm^2)	$C_f \pm 0,2$ (µF/cm^2)	$R_{tc} \pm 2$ (Ω.cm^2)	$C_{dl} \pm 0,2$ (µF/cm^2)
1	195,6	510,3	20,79	2724	973,7
10	153,3	520	20,4	3822	694,02
20	146	580	18,29	4925	538,5
30	122,7	945	11,22	7201	368,4
40	265,3	720	14,73	3500	757,9
50	215,2	630	16,84	3453	768
60	201,6	600	17,68	3366,2	788
70	160,2	530	20,01	3355,6	790,5
80	145,4	430,5	24,64	3093	857,6
90	160,6	327	32,44	2751,9	963,9

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau IV. 2: *Evolution au cours du temps des différents paramètres de circuit électrique décrivant le comportement électrochimique de l'acier immergé dans la cellule contenant le mortier confectionné avec Na_3PO_4.*

Durée (jour)	$R_e \pm 2$ ($\Omega.cm^2$)	$R_f \pm 2$ ($\Omega.cm^2$)	$C_f \pm 0,2$ ($\mu F/cm^2$)	$R_{ct} \pm 2$ ($\Omega.cm^2$)	$C_{dl} \pm 0,2$ ($\mu F/cm^2$)
1	126	552,4	0,12	2437	843
20	387,5	968,9	0,008	3892	491
40	581	1236	0,006	5710	438
60	620	1261	0,006	6461	410,5
80	407	1350	0,005	12057	220
100	658	945	0,08	7871	337
120	550	847,8	38,1	5691	466,1
140	347	440,5	72,26	4530	585,5
160	106	350	90,94	3893	681,4
180	105	326,5	97,5	3200	828,9

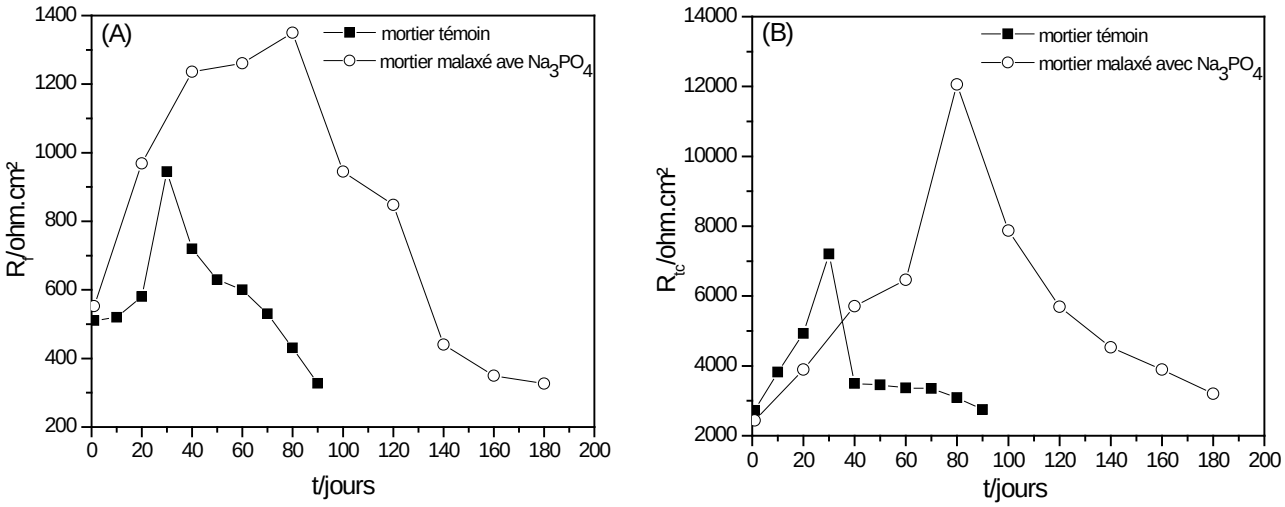


Figure IV. 4: *Evolution des résistances R_f (A) et R_{tc} (B), de l'acier immergé dans le compartiment test des deux cellules de diffusion.*

.

Pour les deux cellules, les résistances R_f et R_{ct} augmentent durant une période initiale et atteignent des valeurs maximales au bout de 30 et 80 jours respectivement avec la cellule témoin et celle renfermant le mortier phosphaté. Par la suite, ces paramètres diminuent au cours du temps. En parallèle, les capacités C_f et C_{dl} évoluent en contre synergie. Durant la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

période initiale notée t_1, l'acier demeure à l'état passif dans les 2 cellules. Ceci est bon accord avec les valeurs de son potentiel de corrosion. D'ailleurs les valeurs de t_1 obtenues par mesure du potentiel ou par SIE sont en bonne concordance. La présence des phosphates dans le mortier double la période d'initiation à la piqûration et renforce les performances du film passif. En effet, les valeurs de résistances sont toujours plus importantes avec la cellule contenant le mortier malaxé avec Na_3PO_4. Au-delà de 30 jours, l'acier placé dans la cellule témoin présente des signes de corrosion. D'après la littérature **[GON 83]**, il s'agit d'une corrosion active. En revanche, l'acier plaqué dans l'autre cellule (mortier à base de phosphate) reste intact au-delà de 80 jours. La corrosion se manifeste après 160 jours d'essai. Ainsi, en absence de phosphate, l'acier présente deux stades de corrosion distincts: le premier où l'acier est dans un état passif (durée t_1 = 30 jours) et un comportement actif où l'acier est sujet à la dépassivation et qui a lieu après la période d'initiation à la piqûration. En revanche, en présence de phosphate dans le mortier, l'acier présente trois comportements : un comportement passif qui dure environ 3 mois. Un comportement actif-passif où la probabilité de corrosion est très faible. Ceci est dû à la présence des phosphates, qui renforcent la passivité et facilitent la repassivation des piqûres. Enfin, un stade de corrosion qui se manifeste au-delà de 6 mois d'essai.

La technique de la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que l'analyse EDX ont été exploitées dans le but d'explorer la présence et la quantité des ions chlorures dans le mortier témoin et dans le mortier contenant Na_3PO_4. Les analyses ont concernées 2 zones, le long de la section transversale du mortier. La zone A est celle en contact avec le compartiment contenant la solution 3% NaCl. Alors que la zone B est en contact avec le compartiment contenant de l'eau distillée (**Figure IV. 5)**.

Les figures IV. 6A et **IV. 6B et le tableau IV. 3** présentent les résultats relatifs aux échantillons découpés du mortier témoin après 100 jours d'essai.

L'observation de la section (A) (**Figure IV. 6A**) montre une densité accrue du mortier. L'analyse par EDX indique la présence des ions chlorures avec un pourcentage de 2,8 % (**Tableau IV. 3)**. L'observation de la section (B) montre une matrice très hétérogène renfermant des sels cristallisés avec la présence des pores. L'analyse par EDX montre un pourcentage de chlorure plus élevé (2 %) (**Tableau IV. 3)** que celui observé dans la zone A. Ce fait traduit le pouvoir de diffusion de Cl^- à travers un mortier caractérisé par un rapport E/C=0,5.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les figures IV. 7A et **IV. 7B** et **le tableau IV. 4** illustrent les résultats afférents aux échantillons prélevés du mortier adjuvanté de phosphate après 180 jours d'essai.

L'observation microscopique de la section (A) (celle en contact avec le compartiment contenant la solution 3% NaCl) (**Figure IV. 7A)**, montre un matériau plus compact que le témoin. D'autre part, des petits bâtonnets ont été observés dans différentes zones du mortier. L'analyse révèle qu'ils contiennent essentiellement l'élément phosphore. La région (B) (en contact avec le compartiment contenant de l'eau distillée) du mortier renferme également cet élément. Ce fait indique que les phosphates sont bien répartis dans le mortier. Nous pensons qu'une partie a réagi avec les composants du ciment, a colmaté ses pores et a freiné la diffusion des ions chlorures. Ceci a été confirmé par analyse EDX (**Tableau IV. 4**). L'autre partie, a diffusé à travers la couche de mortier, a atteint la surface métallique et a ralenti la vitesse de corrosion. Ceci est en bon accord avec les résultats électrochimiques.

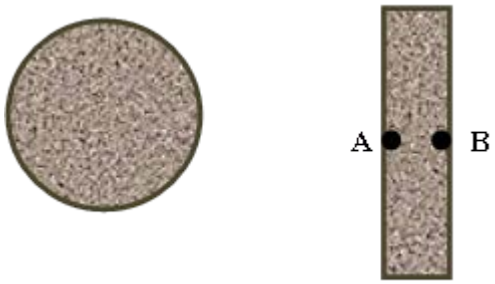


Figure IV. 5: *Les différentes sections de l'éprouvette de mortier et localisation des régions A et B analysées.*

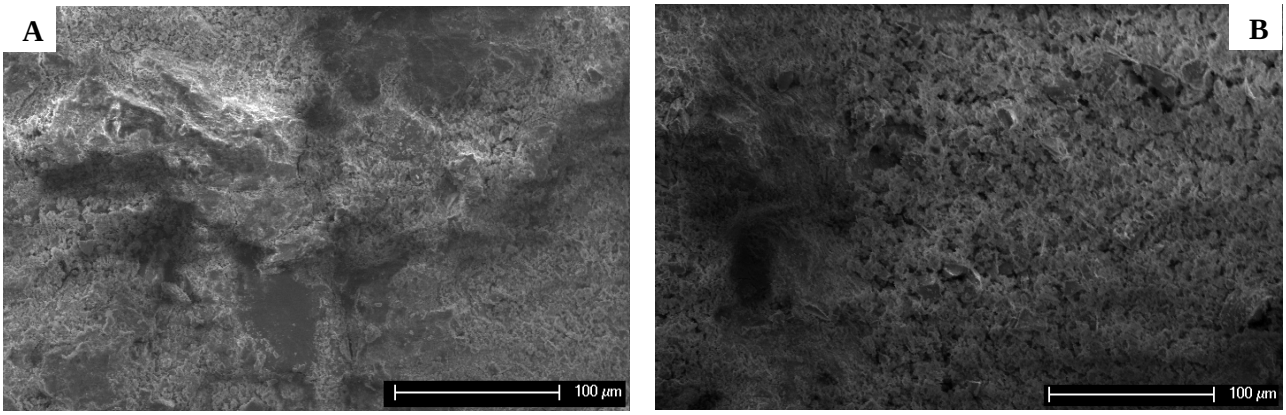


Figure IV. 6: *Micrographie MEB du mortier témoin ayant séjourné 100 jours dans la cellule de diffusion.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau IV. 3: *Composition de la section A et B du mortier témoin ayant séjourné 100 jours dans la cellule de diffusion.*

	Zones	O	Si	Cl	Ca
% atomique	A	47,09	19,12	2,8	30,99
	B	47,53	33,24	2,01	17,23

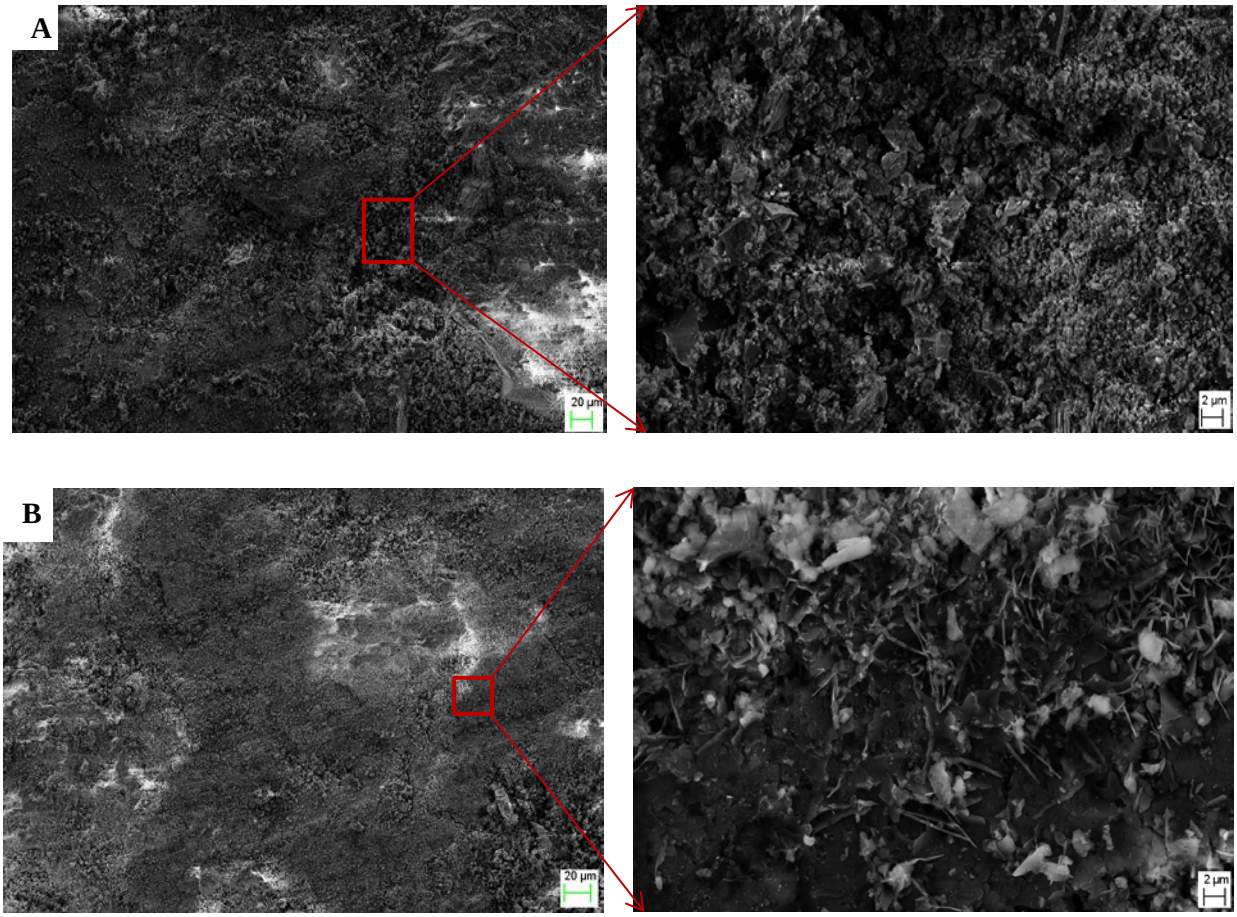


Figure IV. 7:*Micrographies MEB du mortier contenant 5%Na_3PO_4 ayant séjourné 180 jours dans la cellule de diffusion.*

Tableau IV. 4: *Composition de la section A et B du mortier contenant 5% Na_3PO_4 ayant séjourné 180 jours dans la cellule de diffusion.*

	Zones	O	Si	Cl	Ca	P
% atomique	A	47,3	21,08	2,29	28,5	0,83
	B	48,11	34,48	0,93	15,4	1,08

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

IV. Calcul du coefficient de diffusion des chlorure à différents stades de corrosion de l'acier

IV. 1. Mesure des profils de concentration

La concentration en ions chlorures diffusés dans le compartiment test, soit à travers le mortier témoin soit à travers le mortier malaxé avec Na_3PO_4 a été mesurée grâce à l'emploi d'une électrode spécifique aux ions chlorures (ORION 96-17). La précision des mesures est garantie dans l'intervalle de valeur de 5. 10^{-5} à 10^{-1} M. La reproductibilité de l'instrument est évaluée à ± 2%.

La figure IV. 8 illustre l'évolution au cours du temps, de la concentration en chlorures, dans le compartiment test.

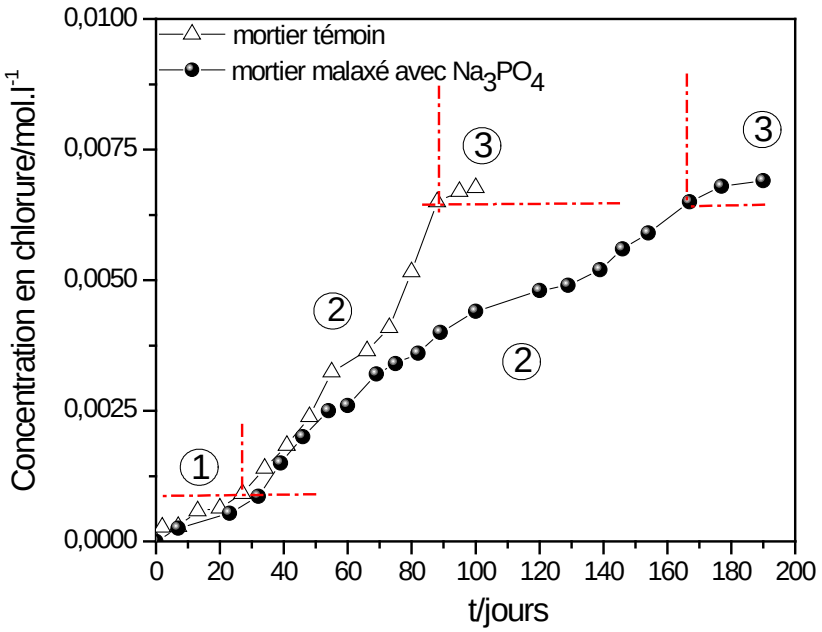


Figure IV. 8: *Variation au cours du temps de la concentration des ions chlorures diffusés dans le compartiment test des cellules de diffusion.*

La courbe correspondant au mortier témoin est subdivisée en 3 régions différentes.

- La première région s'étale à environ 30 jours. La teneur des chlorure libre demeure faible, inférieure à 6.10^{-4} M et varie légèrement. C'est la période initiale notée t_1, où l'armature reste à l'état passif.

- La deuxième région est caractérisée par une pente très importante. La concentration des chlorures qui diffusent atteint environ 65.10^{-4} M après 3 mois. Cette concentration provoque

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

la corrosion de l'acier. Ce qui justifie, la valeur cathodique de son potentiel de corrosion (-550 mV/ ECS) et la valeur faible de sa résistance de transfert de charge (3 kΩ.cm^2). L'analyse visuelle de l'échantillon montre une surface totalement corrodée.

- La troisième région présente un état stationnaire. La teneur des chlorure qui diffuse reste quasiment constante au cours du temps. Le mortier est saturé. L'armature est dans un état avancé de corrosion comme l'indique l'observation visuelle.

Dans le cas de la cellule de diffusion comportant l'éprouvette malaxée avec Na_3PO_4, la courbe $[Cl^-] = f(t)$ renferme également trois branches. La première caractérisée par une pente assez faible. La concentration en ions chlorure augmente progressivement et atteint 44.10^{-4} M, après une période voisine de 100 jours. Cette valeur est plus faible que celle obtenue avec la cellule témoin après la même période d'essai. Durant cette période, les mesures électrochimiques ont indiqué que l'acier reste passif. Au-delà de cette période, la courbe renferme un pseudo-palier qui s'étend à deux mois de mesure. C'est la deuxième période, où l'acier est à l'état actif-passif. La concentration des chlorures atteint la valeur 0,65 10^{-2} M. C'est la valeur correspondant au seuil critique de l'amorçage de la corrosion dans le cas du mortier sans inhibiteur. Cependant, l'analyse visuelle en fin de cette période, ne montre aucune tâche de corrosion à la surface de l'échantillon. Ceci montre bien que les phosphates diffusent à travers la couche de mortier et maintiennent le rapport $\frac{[\text{Chlorure}]}{[\text{Phosphate}]}$ à une valeur plus faible que le seuil critique au-delà duquel le processus de corrosion se déclenche. Après cette période, la concentration des chlorures augmente. Elle atteint 0,7 10^{-2} M, au bout de 6 mois d'essai. L'observation visuelle montre quelques petites tâches de produits de corrosion à la surface métallique.

Les résultats obtenus montrent bien que la présence de l'inhibiteur dans le mortier retarde le phénomène de corrosion et augmente le seuil critique qui dépasse la valeur usuelle (0,610^{-2} mol.L^{-1})

IV. 2. Calcul du coefficient de diffusion apparent des chlorure : $D_{app.mortier}$

D'un point de vue quantitatif, l'étude chronologique de la variation de la concentration en ions chlorures diffusés dans le compartiment test permet l'estimation du coefficient de diffusion apparent $D_{app.mortier}$ des chlorures à travers la couche de mortier. Ce paramètre est considéré comme facteur important indicateur de durabilité des mortiers **[BAS 01, HOU 04, GRU 01]**. Dans ce but, nous avons exploité **l'équation IV. 2** découlant de la première loi de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Fick afin d'estimer la valeur de $D_{app.mortier}$. Rappelons que cette équation est valable pour un matériau isotrope **[CRA 75, GAI 04]**.

$$D_{mortier} = \frac{V_{cell,2}\Delta C_{sol,2}}{A_{mortier}.\Delta t} \times \frac{e_{mortier}}{C_{sol,1} - C_{sol,2}} \qquad \textbf{(Eq IV. 2)}$$

Où $V_{cell,2}$ est le volume du compartiment test de la cellule (initialement exempt de chlorure) (10^{-6} m^3)

$\Delta C_{sol,2}$ est la différence de concentration en chlorures dans le compartiment test (initialement $C_{sol,2}$ est égale à zéro) (mol/ m^3).

$e_{mortier}$ est l'épaisseur du mortier de l'éprouvette encastrée dans la cellule (10^{-2} m).

$A_{mortier}$ est la surface transversale de l'éprouvette de mortier (la face circulaire) (10^{-3} m^2).

$C_{sol,1}$ et $C_{sol,2}$ sont respectivement les concentrations des solutions 1 et 2 : la solution 1 est celle contenant initialement 3% NaCl et la solution 2 est celle remplissant le compartiment test (mol/m^3).

Le coefficient de diffusion apparent $D_{app.mortier}$ a été calculé relativement aux trois périodes mentionnées ci-dessus. Les valeurs sont illustrées dans le **tableau IV. 5**.

***Tableau IV. 5**: Valeurs du coefficient de diffusion apparent $D_{app.mortier}$.*

	Eprouvette en mortier témoin			**Eprouvette en mortier+Na_3PO_4**		
	Période 1	**Période 2**	**Période 3**	**Période 1**	**Période 2**	**Période 3**
$V_{cell,2}$ [10^{-6} m^3]	190	190	190	190	190	190
$\Delta C_{sol,2}$ [mol/ m^3]	0,64	5,58	0,27	0.61	5,74	0,4
$e_{mortier}$[10^{-2} m]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
$A_{mortier}$ [10^{-3} m^2]	3,318	3,318	3,318	3,318	3,318	3,318
Δt [10^3 s]	2592	5184	864	2764	11404	1987
$C_{sol,1}$ [mol/m^3]	500	500	500	500	500	500
$C_{sol,2}$ [mol/m^3]	0,91	6,5	6,77	0,86	6,5	6,9
Coefficient $D_{mortier}$[10^{-11} m^2/s]	0,042	0,18	0,05	0,037	0,087	0,035

Le tableau montre que, le coefficient de diffusion des chlorures relatif au mortier malaxé avec les phosphates demeure très faible pendant la deuxième période, comparativement à celui afférent au mortier non adjuvanté. Ainsi, dans le cas du mortier

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

témoin, le coefficient de diffusion des ions chlorures diffusés à travers le mortier vaut 0,18 10^{-11} m²/s durant la deuxième période. Cette valeur est comparable à celles obtenus par d'autres auteurs tels que T.S. Nguen, S. Kamali-Bernard et H. Hornain **[NGU 09, KAM 09, HOR 07]**. Elle caractérise la diffusion rapide des ions chlorures. Cette date correspond à la chute du module de l'impédance électrochimique et à l'activation du processus de corrosion comme il a été indiqué par l'évolution des paramètres d'interface et celle du potentiel de corrosion (**Figure IV. 3b**) **[GU 98, GON 90]**. Contrairement à l'acier exposé à la diffusion des ions chlorures à travers le mortier confectionné avec Na_3PO_4, le coefficient de diffusion a été évalué à 0,087 10^{-11} m²/s, valeur nettement inférieure à celle caractérisant la diffusion à travers le mortier témoin au cours de la même période.

On déduit, donc, que lorsque l'acier est exposé à la diffusion des ions chlorures à travers le mortier malaxé avec Na_3PO_4, sa corrosion est retardée. Ceci révèle la résistance du mortier adjuvanté à la diffusion des chlorures.

Après 6 mois de mesures, quelques produits de corrosion commencent à apparaître à la surface de l'échantillon. Le pH mesuré dans ces conditions est de l'ordre de 12. Ainsi, en présence d'une forte teneur d'ions chlorures, la corrosion par piqûre de l'acier s'amorce même à pH basique et en présence de phosphate. Ceci est en bon accord avec les résultats du chapitre III.

V. Conclusion

La présente étude a montré que la technique de cellule de diffusion conçue au Laboratoire MATEIS (INSA de Lyon) est un moyen efficace pour l'estimation aussi bien, de la période et du seuil critique d'initiation à la corrosion de l'acier du béton par les chlorures que du coefficient de diffusion apparent de ces ions. Elle permet, de comparer ces paramètres pour des mortiers ayant différentes formulations. Les résultats obtenus sont tout à fait convergents et recoupent ceux obtenus en milieu simulant le béton. Ainsi, il s'avère que, les phosphates réagissent avec les composants du ciment mais également diffusent à travers le mortier. Ceci entraîne un ralentissement considérablement de la vitesse de diffusion des chlorures. Il s'ensuit une augmentation importante de la période et du seuil critique d'initiation de la corrosion.

L'efficacité des phosphates vis-à-vis de la corrosion de l'acier du béton a été ainsi démontrée en milieu simulant le béton moyennant les méthodes électrochimiques ainsi que par la technique de cellule de diffusion. Le dernier chapitre de cette thèse a été dédié

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

principalement à l'évaluation de l'efficacité de cet inhibiteur pour l'acier enrobé de mortier adjuvanté de phosphate et soumis à l'action des chlorures exogènes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

VI. Références bibliographiques:

[AST 09] ASTM C876-09, Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, ASTM International, 2009.

[BAS 01] L. BASHEER, J. KROPP, D.J. CLELAND, Assessment of the durability of concrete from its permeation properties, Construction and Building Materials, 2001, Vol. 15, p 93-103.

[BRU 84] G.J. BRUGG, A.L.G. VAN DEN EEDEN, M. SLUYTERS-REHBACH, J.H. SLUTERS, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, Journal of Elecroanalytical Chemistry, 1984, Vol. 176, p 275-295.

[CRA 75] J. CRANK, The mathematics of diffusion, Brunel university uxbridge, 2nd edition Clarendon press, Oxford, 1975.

[GAI 04] J.M. GAIDIS, Chemistry of corrosion inhibitors, Cement and Concrete Composites, 2004, Vol.26, p 181-189.

[GON 83] J.A. GONZALEZ, C. ALONSO, C. ANDRADE,in: Corrosion of reinforcement in concrete construction, Crane AP, 1983, edited by Ber Pub. Ellis Horwood. Ltd p159.

[GON 90] S. GONI, C. ANDRADE, Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides. Cement and Concrete Research, 1990, Vol. 20, p 525-539.

[GRU 01] K.A. GRUBER, T. LAMROCHAN, A. BODDY, R. D. A. THOMAS, Increasing concrete durability with high reactivity metakoalin, Cement and Concrete Composites, 2001, Vol. 23, p 479-484.

[GU 98] P. GU, J.J. BEAUDOIN, Pour bien mesurer la corrosion de l'armature du béton à l'aide de relevés de potentiel par demi-pile, Publications de l'institut de recherche en construction, Conseil National de recherches du canada, Solution constructive N°18, 1998.

[HOR 07] H. HORNAIN, grandeurs associées à la durabilité des bétons, chapitre III, Jean luis-Guallias, Synthèse des essais croisé de migration des ions chloruresdans le béton sous champ électrique, 2007, p136

[HOU 04] R.D. HOUTON, M.P. TITHERINGTON, chloride resistance of high performance conceretes subjected to accelerated curing. Cement and Concrete Research, 2004, Vol. 34, p 1561-1567.

[JAM 05] H.E. JAMIL, A. SHRIRI, R. BOULIF, M.F. MONTEMOR, M.G.S. FERREIRA, corrosion behavior of reinforced steel exposed to an amino alcohol corrosion inhibitor, Cement and Concrete Composites, 2005, Vol. 27, p 671-678.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[KAM 09] S. KAMALI-BERNARD, F. BERNARD, Effect of tensile cracking on diffusivity of mortar: 3D numerical modeling, 2009, Vol. 47, p 178-185.

[MA 00] H. MA, X. CHENG, G. LI, S. CHEN, Z. QUAN, S. ZHAO, L. NIU, The influence of hydrogen sulfide of corrosion of iron under different conditions, Corrosion Science, 2000, Vol. 42, p 1669-1683.

[NGU 09] T.S. NGUEN, S. LORENTE, M. CARASSES, Effect of the environment temperature on the chloride diffusion through CEM-I and CEM-V mortars: An experimental study, Construction and Building Materials, 2009, Vol. 23, p 795-803.

[TRA 05] G. TRABANELLI, C. MONTICELLI, V. GRASSI, A. FRIGANANI, Electrochemical study on inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete, Cement and Concrete Research, 2005, Vol. 35, p 1804-1813.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE V

Effet de Na_3PO_4 sur les propriétés mécaniques du béton et sur le comportement à la corrosion des armatures

I. Introduction 158
II. Effet de Na_3PO_4 sur la morphologie et sur les propriétés mécaniques du mortier 158
II. 1. Caractérisation morphologique et structurale du mortier 158
II. 2. Propriétés mécaniques 164
II. 2. 1. Mesure du module d'élasticité 164
II. 2. 2. Essai de résistances à la flexion et à la compression 165
III. Influence de Na_3PO_4 sur le comportement à la corrosion des armatures enrobées de mortier 166
III. 1. Etude en polarisation anodique de l'armature 166
III. 1. 1. Mesure du potentiel de corrosion (E_{corr}) 166
III. 1. 2. Enregistrement des voltamogrammes I = f(E) 167
III. 1. 3. Courbes chronoampérométriques I = f(t) 170
III. 1. 4. Diagrammes d'impédance électrochimique 172
III. 1. 5. Détection de la corrosion par émission acoustique 177
III. 1. 6. Inspection visuelle 186
III. 1. 7. Mesure de la teneur des chlorure libres 187
III. 2. Etude sans polarisation anodique 188
III. 2. 1. Suivi du potentiel de corrosion (E_{corr}) au cours du temps 188
III. 2. 2. Suivi de l'impédance électrochimique au cours du temps 189
IV. Conclusion 191
V. Références bibliographiques : 192

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

I. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons montré l'efficacité du phosphate de sodium (Na_3PO_4) contre la corrosion de l'acier dans un milieu simulant le béton, et son effet bénéfique sur le seuil critique et sur la période d'initiation à la corrosion. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de l'ajout de cet inhibiteur (à raison de 5 % par poids de ciment, dans la composition normalisée d'un mortier durci), non seulement sur le comportement à la corrosion de l'armature, mais aussi sur les propriétés mécaniques du mortier. De ce fait, la morphologie et les propriétés mécaniques de mortier adjuvanté de 5 % Na_3PO_4 ou de 5 % Na_3PO_4 + 3% NaCl ont été vérifiées et le comportement à la corrosion de barres d'acier enrobées de ces mortiers a été étudié moyennant diverses techniques électrochimiques : le suivi du potentiel de corrosion au cours du temps (E_{corr} = f(t)), la polarisation cyclique (i=f(E)), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et l'émission acoustique (EA). Le mortier sans adjuvant a joué le rôle de témoin.

II. Effet de Na_3PO_4 sur la morphologie et sur les propriétés mécaniques du mortier

II. 1. Caractérisation morphologique et structurale du mortier

Après 28 jours de cure dans une chambre humide, des échantillons de mortier confectionnés sans (échantillon témoin) et avec l'adjuvant Na_3PO_4, ont été découpés et la partie intérieure de chaque mortier a été observée au Microscope Electronique à Balayage (MEB), puis analysée par EDX et DRX.

L'observation de la section de l'échantillon du mortier témoin (**Figure V. 1a**) montre une densité accrue du mortier. La cartographie des éléments, obtenue par analyse dispersive en énergie (EDX) (**Figure V. 1b**) présente les pics du calcium, du silicium et de l'aluminium. Ces éléments sont caractéristiques des hydrates usuels du ciment (silicate de calcium, aluminates..). L'analyse par DRX (**Figure V. 1c**) révèle la présence de produits cristallisés tels que, la portlandite ($Ca(OH)_2$, la calcite ($CaCO_3$) et l'ettringite formée selon **l'équation V. 1**

$$C_3A + 3CaSO_{4.}.2H_20 + 26\,H_20 \rightarrow C_3A.3CaSO_{4.}.32H_20 \quad \textbf{(Eq V. 1)}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

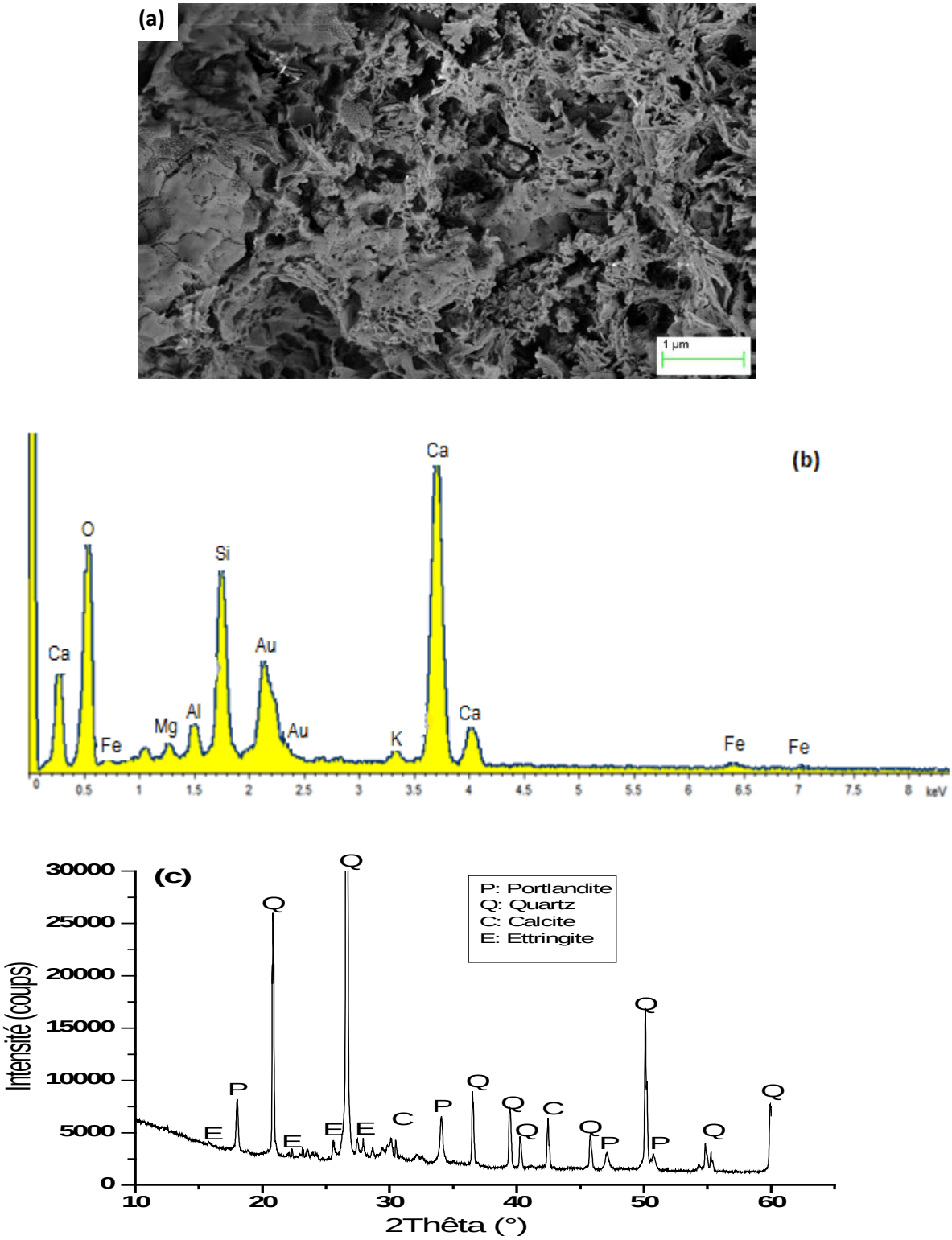


***Figure V. 1**:Micrographie MEB (a), analyse EDX (b) et DRX (c) du mortier témoin après 28 jours de cure.*

L'observation au MEB du mortier fabriqué avec l'adjuvant Na_3PO_4 (**Figure V. 2a**) montre la présence de bâtonnets dispersés sur toute la surface, qui recouvrent et bloquent la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

plupart des pores. Le spectre EDX (**Figure V.2b)**, indique que ces bâtonnets contiennent essentiellement du phosphore et du calcium. L'analyse par DRX **(Figure V. 2c**), a permis d'identifier ces bâtonnets : il s'agit de composés à base de phosphate $Ca_3H_2(P_2O_7)_2.H_2O$ et de $CaHPO_4.H_2O$. Leurs précipitation nous semble liée, non seulement à la présence des phosphates, mais également à l'alcalinité du mortier et à sa richesse en calcium.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

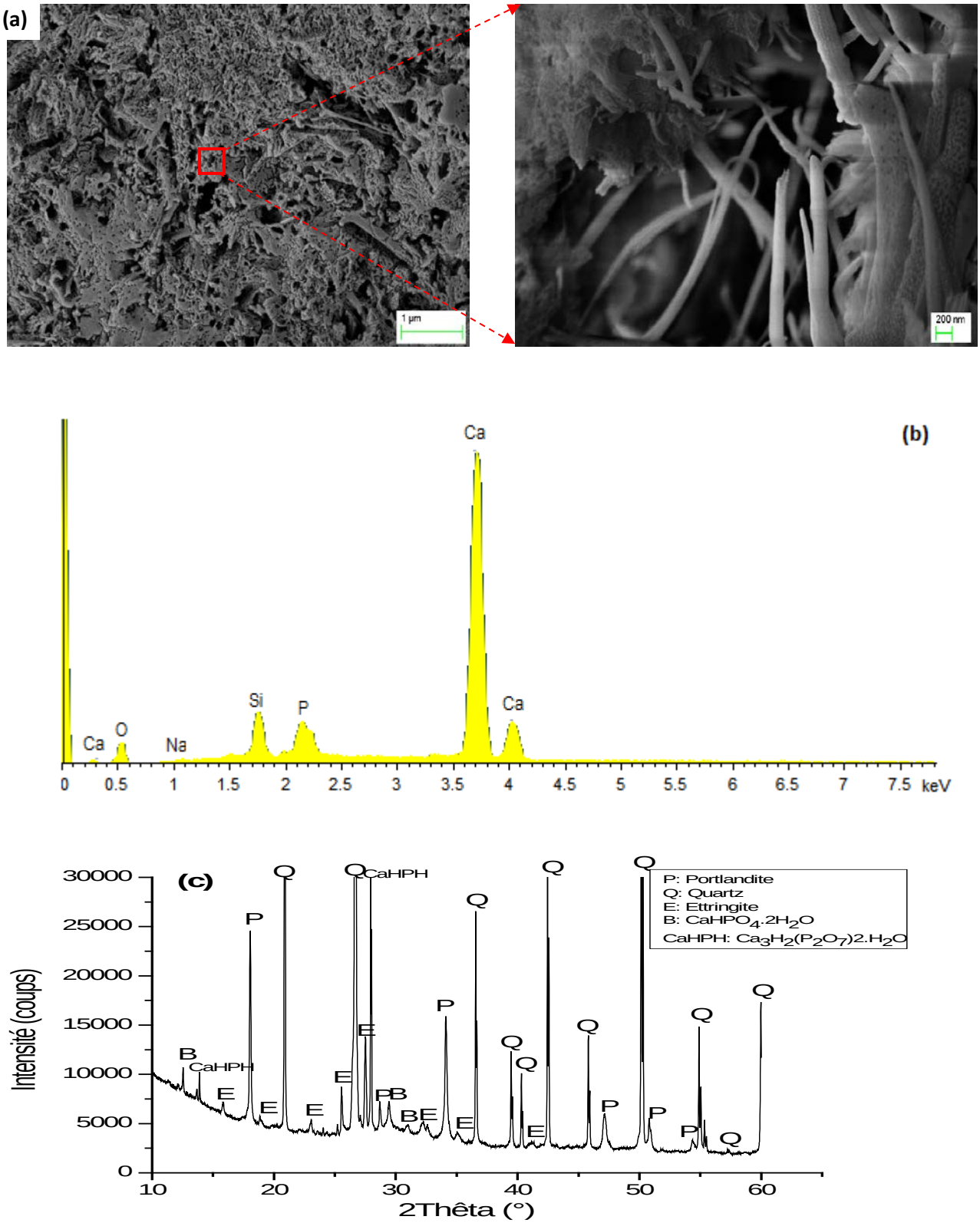


Figure V. 2 *: Micrographies MEB (a), analyses EDX (b) et RDX (c) du mortier contenant 5% Na_3PO_4 après 28 jours de cure.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Quant au mortier contenant 5% d'adjuvant Na_3PO_4 + 3% de NaCl, son observation au MEB (**Figure V. 3a**), montre une matrice très hétérogène renfermant des sels cristallisés, et son spectre EDX (**Figure V. 3b**), renferme les pics d'éléments usuels du mortier témoin (Si, Ca et Al) ainsi que les pics des éléments ajoutés(P, Na et Cl). L'analyse par DRX (**Figure V. 3c**) révèle la présence de chloroapatite $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$. Les ions chlorure introduits dans le béton ont vraisemblablement favorisé la formation de ce composé cristallisé.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

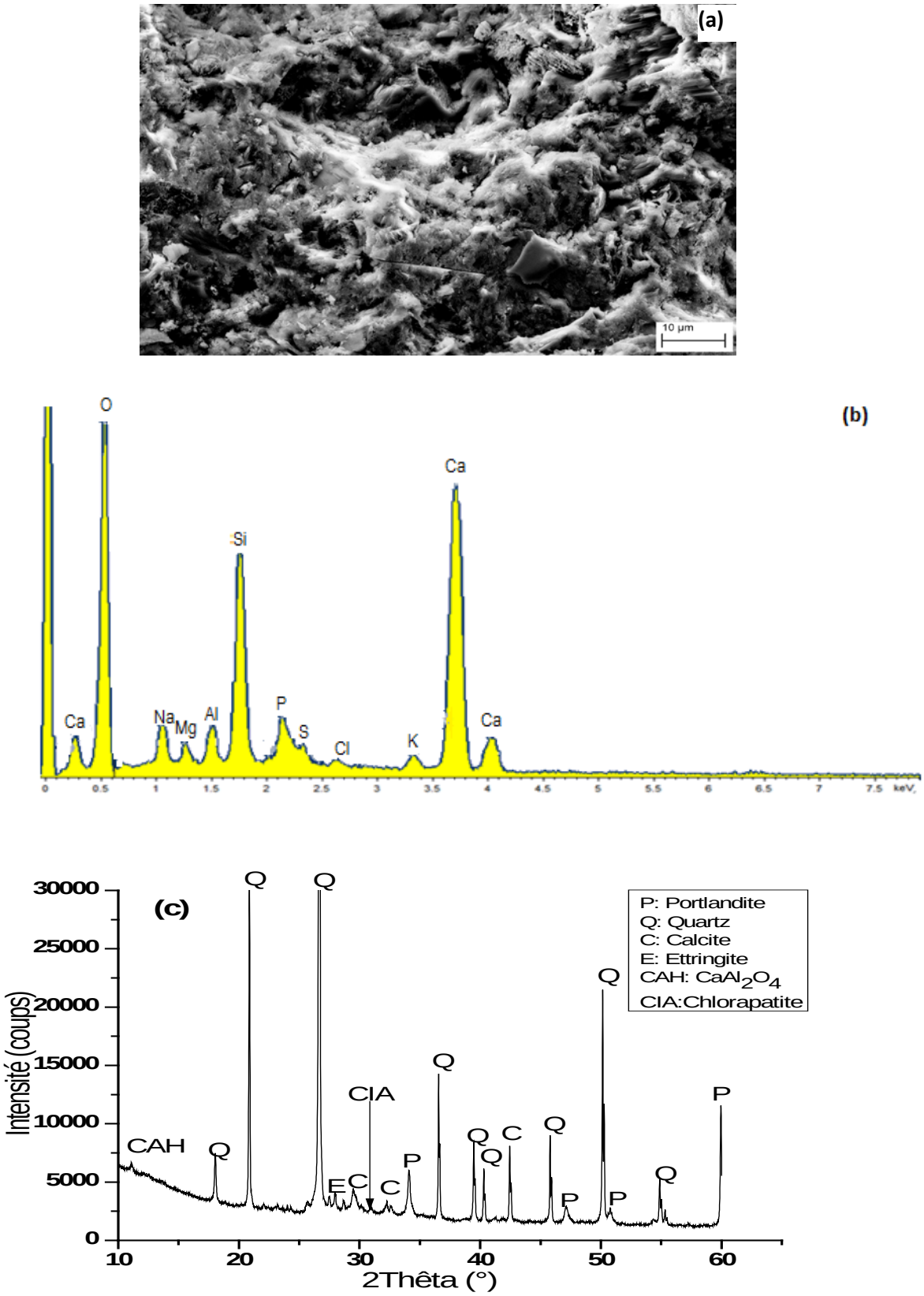


Figure V. 3 : *Micrographie MEB (a), analyses EDX (b) et DRX (c) du mortier contenant 5% Na_3PO_4+3% NaCl, après 28 jours de cure.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

II. 2. Propriétés mécaniques

Il apparait clairement que les phosphates réagissent avec les composants du ciment (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3….) et forment de nouveaux produits dans le béton. Dans la suite de ces travaux, nous allons étudier l'effet de ces composés à base de phosphate sur les propriétés mécaniques du béton.

II. 2. 1. Mesure du module d'élasticité

La nature non-destructive de la mesure du module d'élasticité, ainsi que la rapidité et la simplicité des opérations, permettent de répéter sans restriction les mesures sur un même échantillon pour en observer l'évolution dans le temps.

Par soucis de reproductibilité, chaque essai a été conduit sur trois éprouvettes identiques.

La figure V. 4 montre l'évolution, au cours de la période de cure, du module d'élasticité des différents types d'éprouvettes fabriquées (témoin, additionnée de Na_3PO_4 ou de 5% Na_3PO_4+3% NaCl).

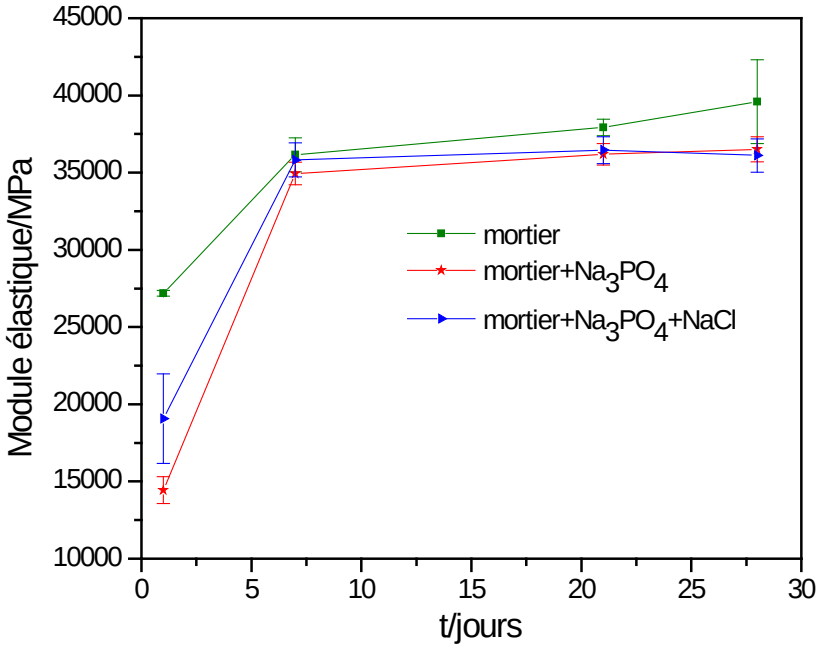


***Figure V. 4**: Evolution au cours de la période de cure du module élastique du mortier, témoin, du mortier avec Na_3PO_4 et du mortier avec Na_3PO_4 + NaCl.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'analyse des courbes montre que le module d'élasticité augmente rapidement pour les trois types de mortiers durant les premiers jours de cure. Ensuite, il se stabilise à une valeur proche de 37 ± 1GPa. Cette évolution montre qu'en début de cure, les réactions d'hydratation se déroulent rapidement et entrainent la formation des hydrates, principalement du CSH. A partir du 7ème jour de cure, la vitesse d'hydratation devient lente et constante. Il se forme des sels cristallisés comme la calcite, l'ettringite et les composés à base de phosphate et /ou chlorure. En outre, il apparaît que les valeurs du module d'élasticité des éprouvettes contenant le Na_3PO_4 sont toujours plus faibles que celles relatives à l'éprouvette témoin. Il semble que la présence de cet adjuvant dans le mortier ralentit la cinétique de l'hydratation du ciment. Il peut être considéré comme un ralentisseur de prise du béton.

II. 2. 2. Essai de résistances à la flexion et à la compression

Le tableau V. 1 regroupe les valeurs des résistances à la flexion et à la compression des trois types d'éprouvettes de mortier après 28 jours de cure.

***Tableau V. 1**: Valeurs des résistances à la flexion et à la compression à 28 jours de cure du mortier malaxé ou non avec Na_3PO_4.*

Mortiers	Résistance à la flexion R_c± 0,2 (kN)	Résistance à la compression R_c± 1 (MPa)
Mortier témoin (E_pT)	3,62	58,20
Mortier +Na_3PO_4 (E_p5P)	3,62	50,00
Mortier +Na_3PO_4+NaCl (E_p5PCl)	3,61	55,50

La résistance à la flexion atteinte après 28 jours de cure est d'environ 3,6 kN pour les trois types d'échantillons. Ceci montre que, la présence de l'inhibiteur à base de phosphate dans l'eau de gâchage n'a pas d'effet significatif sur la résistance à la flexion des mortiers. La résistance à la compression du mortier adjuvanté de Na_3PO_4 est inférieure à celle du mortier témoin. La diminution de cette résistance est due, sans aucun doute, à la disparition d'une partie des hydrates usuels du ciment et à la formation des composés phosphatés ($Ca_3H_2(P_2O_7)_2$, H_2O) et $CaHPO_4$, $2H_20$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. Influence de Na_3PO_4 sur le comportement à la corrosion des armatures enrobées de mortier

III. 1. Etude en polarisation anodique de l'armature

Cette étude a été réalisée sur des armatures d'acier ordinaire enrobées de mortier fabriqué sans et avec ajout de Na_3PO_4 ou Na_3PO_4 + NaCl. Les éprouvettes sans ajout de Na_3PO_4 ni de NaCl, respectant la norme NF EN 197-1**[AFN 01]** et ont servi de témoin (E_pT). Le milieu d'étude de la corrosion est une solution à 3% NaCl. Dans le but d'accélérer les phénomènes de corrosion de l'armature dans son environnement, un potentiel anodique, supérieur au potentiel de piqûre (1000 mV/ECS), lui a été imposé en fin de chaque cycle de mesures électrochimiques. Ainsi, le procédé de mesures (ou les étapes successives) adopté lors de chaque cycle est le suivant :

1- suivi de l'évolution du potentiel de corrosion jusqu'à sa stabilisation,
2- enregistrement du diagramme d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion (E_{corr}),
3- tracé du voltamogramme I = f (E),
4- polarisation anodique à 1000mV/ECS durant 12h et suivi de l'évolution de la densité de courant anodique (courbes chrono-ampérométriques).

Le nombre de cycle effectué dépend du type d'éprouvette testée. Ainsi les mesures sont arrêtées quand l'armature atteint un état actif de corrosion. La 1ère série de mesures effectuées, avant polarisation anodique est notée C_0 (étapes 1, 2 et 3 du cycle). La 2^{ème}série de mesures est notée C_1. Elle comprend la première polarisation anodique (étapes réalisées sont : 4, 1, 2 et 3). La 3^{ème}série de mesures est notée C_2, durant laquelle l'éprouvette subit la 2ème polarisation anodique, suivie des étapes 1, 2 et 3 et ainsi de suite.

III. 1. 1. Mesure du potentiel de corrosion (E_{corr})

Au début de chaque cycle de mesures, le potentiel de corrosion E_{corr} est mesuré. Le **tableau V.2**, rassemble les valeurs de E_{corr} obtenues pour l'ensemble des éprouvettes testées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

***Tableau V. 2**: Valeurs de E_{corr} obtenues lors de chaque cycle de mesures pour l'ensemble des éprouvettes testées.*

Eprouvettes	E_{corr} ± 2 (mV/ ECS)		
	Cycle 0 (C_0)	Cycle 1 (C_1)	Cycle 2 (C_2)
Eprouvette témoin (E_pT)	-326	-546	-
Mortier +Na_3PO_4 (E_p5P)	-246	-210	-530
Mortier +Na_3PO_4+NaCl (E_p5PCl)	-366	-442	

Ces résultats montrent qu'avant polarisation anodique, le potentiel de corrosion de l'armature, pour chaque type d'éprouvette, est relativement élevé. Dans ces conditions, quelle que soit la nature du mortier utilisé, les armatures se trouvent dans un état passif. A la suite du 1^{er}cycle de mesures, la première polarisation anodique entraine une forte diminution du potentiel de corrosion des armatures enrobées de mortier témoin (E_pT) et de mortier adjuvanté de Na_3PO_4+NaCl (E_p5PCl). Cette diminution indique la détérioration de la couche passive et l'attaque de l'acier. Pour l'éprouvette adjuvantée uniquement de Na_3PO_4, la valeur élevée du potentiel de corrosion mesuré, montre que l'acier reste dans son état passif. Ce résultat indique que, malgré la forte polarisation appliquée à l'armature, la présence de l'adjuvant Na_3PO_4 dans le mortier et/ou au contact de l'armature, renforce la passivité de l'acier et améliore sa résistance à la corrosion. Après le 1^{er}cycle (C_1), les mesures des potentiels montrent que, suite à la deuxième polarisation anodique de l'armature, la corrosion est amorcée, quelle que soit la composition de l'éprouvette testée.

III. 1. 2. Enregistrement des voltamogrammes I = f(E)

La figure V.5 illustre les voltamogrammes (aller-retour), enregistrés avec l'ensemble des éprouvettes durant chaque cycle de mesure. **Les tableaux V. 3, V. 4 et V. 5** rassemblent les paramètres électrochimiques extrapolés à partir de ces courbes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

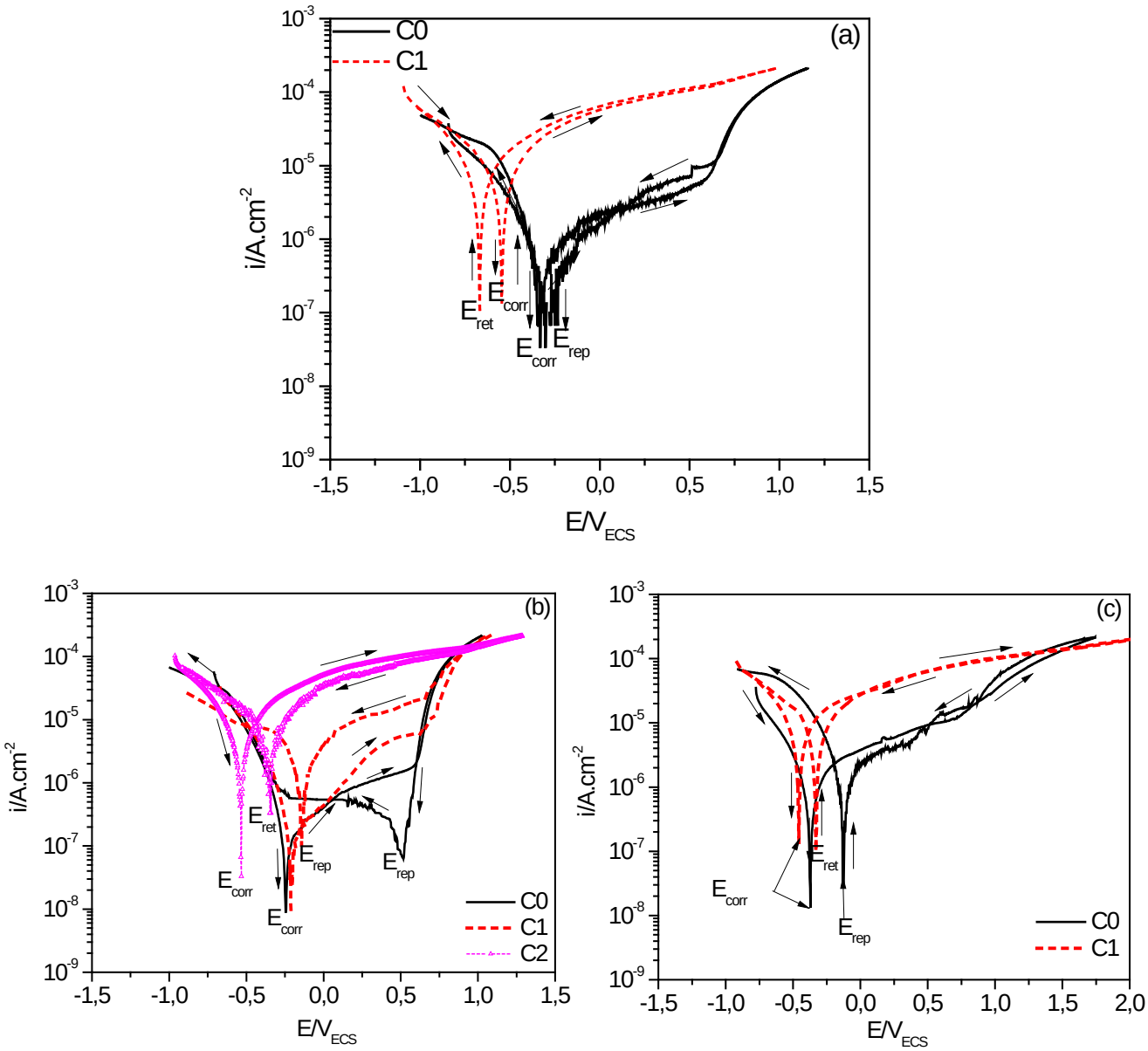


Figure V. 5 : *Courbes de polarisation, enregistrées dans la solution 3%NaCl, de l'armature enrobée de mortier : témoin (E_pT) (a), malaxé avec Na_3PO_4(E_p5P) (b) ou malaxé avec Na_3PO_4 + NaCl (E_p5PCl) (c).*

Tableau V. 3*: Valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation cyclique illustrées sur la figure V. 5a.*

Mortier	Cycles	E_{corr} ± 2 mV/ECS	I_{corr} ± 0,1 µA/cm²	I_{200mV} ± 0,1 µA/cm²	E_{rep} ± 2 mV/ECS	I_{rep} ± 0,1 µA/cm²	E_{piq} ± 2 mV/ECS
EpT	C_0	-326	0,49	2,8	-251	0,5	-
	C_1	-546	5,84	76,3	-669	6,23	589,9

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

***Tableau V. 4**: Valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation cyclique illustrées sur les figures V. 5b.*

Mortier	Cycles	E_{corr} ± 2 mV/ECS	I_{corr} ± 0,1 µA/cm²	I_{200mV} ± 0,1 µA/cm²	E_{rep} ± 2 mV/ECS	I_{rep} ± 0,1 µA/cm²	E_{piq} ± 2 mV/ECS
E_p5P	C_0	-246	0,14	0,89	509	0,38	-
	C_1	-210	0,3	1,59	-135	2,64	-
	C_2	-530	4,8	75,5	-354	4,51	518,2

***Tableau V. 5**: Valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation cyclique illustrées sur les figures V. 5c.*

Mortier	Cycles	E_{corr} ±-2 mV/SCE	I_{corr} ± 0,1 µA/cm²	I_{200mV} ± 0,1 µA/cm²	E_{rep} ± 2 mV/SCE	I_{rep} ± 0,1 µA/cm²	E_{piq} ± 2 mV/ECS
E_p5PCl	C_0	-352	0,87	3,8	-118	1,4	-
	C_1	-452	5,67	39,9	-324	4,45	590

L'allure des courbes de polarisation cyclique enregistrées avec les trois éprouvettes, durant le cycle C_0 (avant polarisation anodique), sont toutes typiques d'un système à l'état passif (**Figure V. 5a, b et c**). Elles sont caractérisées par un large plateau de passivation, une densité faible du courant de corrosion et l'absence de la boucle d'hystérésis. Ce comportement indique qu'avant polarisation anodique, le film passif formé préalablement à la surface de l'armature empêche la corrosion de s'amorcer. L'examen des valeurs caractéristiques mesurées lors de ce cycle montre que l'armature est mieux protégée lorsqu'elle est enrobée de mortier adjuvanté uniquement de Na_3PO_4 (E_p5P). En effet, la densité du courant d'entretien du film formé à la surface de l'armature (I_{200mV} = 0,89 ± 0,01 µA/cm²) est plus faible que celles enregistrées avec les autres éprouvettes. Par ailleurs, le potentiel de piqûre et de repassivation se confondent et la différence $|E_{rep} - E_{corr}|$ est très importante.

Après la première polarisation (enregistrement durant le cycle C_1), le comportement électrochimique de l'éprouvette adjuvantée de Na_3PO_4 (E_p5P) ne change pas. L'absence de la boucle d'hystérésis montre que l'acier demeure à l'état passif. Ce comportement s'explique par le fait que la diffusion des chlorures peut-être ralentie en raison de la formation dans le mortier, de composés de phosphate tel que $CaHPO_4$, $2H_20$. Par ailleurs, lorsque le seuil en chlorure est dépassé, la détérioration locale de la couche passive conduit à l'amorçage d'une corrosion localisée **[HUS 95, SAR 02, MIN 05]**. Dans ces conditions, la présence de PO_4^{3-} dans l'environnement de l'armature conduit à la précipitation de $FePO_4$ et $Fe_3(PO_4)_2$ en bloquant les sites anodiques, et protège ainsi l'acier contre la propagation de cette corrosion.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour les armatures enrobées de mortier témoin (EpT) et de mortier adjuvanté de Na_3PO_4 + NaCl (E_p5PCl) testées dans les mêmes conditions, les courbes de polarisation montrent que le comportement à la corrosion de ces armatures est typique d'un système actif. Nous notons l'absence des paliers de passivation et des densités de courant de corrosion élevées qui caractérisent une corrosion généralisée **(Tableau V. 3 et 5)**. En effet, il nous semble que la teneur en chlorures qui a atteint la surface de l'armature, dépasse largement la valeur critique de dépassivation de l'acier. Par ailleurs, la comparaison des valeurs des potentiels de corrosion, relevées à partir des deux courbes de polarisation aller-retour (**Figure V. 5b et c),** montre que le potentiel retour de l'éprouvette adjuvantée de Na_3PO_4 + NaCl (E_p5PCl), est plus noble que celui de l'électrode non adjuvantée (E_pT). Ce comportement confirme notre interprétation avancée, et plaide en faveur de l'effet bénéfique de PO_4^{3-} contre l'agressivité des ions chlorure.

C'est au-delà de la 2ème polarisation anodique (cycle C_2) que le comportement électrochimique du système adjuvanté uniquement de Na_3PO_4 (E_p5P) devient typique d'un système actif. La densité du courant de corrosion atteint 4,8 µA/cm² après le deuxième cycle **(Tableau V. 4)**. Les ions chlorure dissous dans la solution interstitielle atteignent l'armature entrainant une dépassivation générale de cette dernière. Dans ce cas, la précipitation de composés phosphatés devient insuffisante pour la protéger contre une corrosion généralisée.

III. 1. 3. Courbes chronoampérométriques I = f(t)

Après l'essai voltamétrique (après l'étape 3 de chaque cycle), chaque éprouvette est soumise à un potentiel égal à 1000 mV/ECS durant 12H et les courbes chronoampérommétriques sont enregistrées (**Figure V. 6**). Il apparaît que quel que soit le cycle:

- La densité de courant diminue généralement au cours du temps. Ceci est attribué au développement d'une couche passive ou d'une couche de produits de corrosion à la surface de l'acier.

- Les valeurs des densités de courant enregistrées avec l'éprouvette adjuvantée de Na_3PO_4 sont toujours plus faibles comparativement à celles enregistrées avec les autres éprouvettes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les densités de courant augmentent rapidement du cycle C_1 au cycle C_2, pour les éprouvettes : témoin (E_pT) et adjuvantée de Na_3PO_4+NaCl (E_p5PCl). En revanche, la densité de courant de l'éprouvette Ep5P, varie faiblement.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'enregistrement des courbes de polarisation. Ils confirment que, seule l'éprouvette adjuvantée par Na_3PO_4 (E_p5P) résiste à la corrosion après la première polarisation anodique à 1000 mV/ECS.

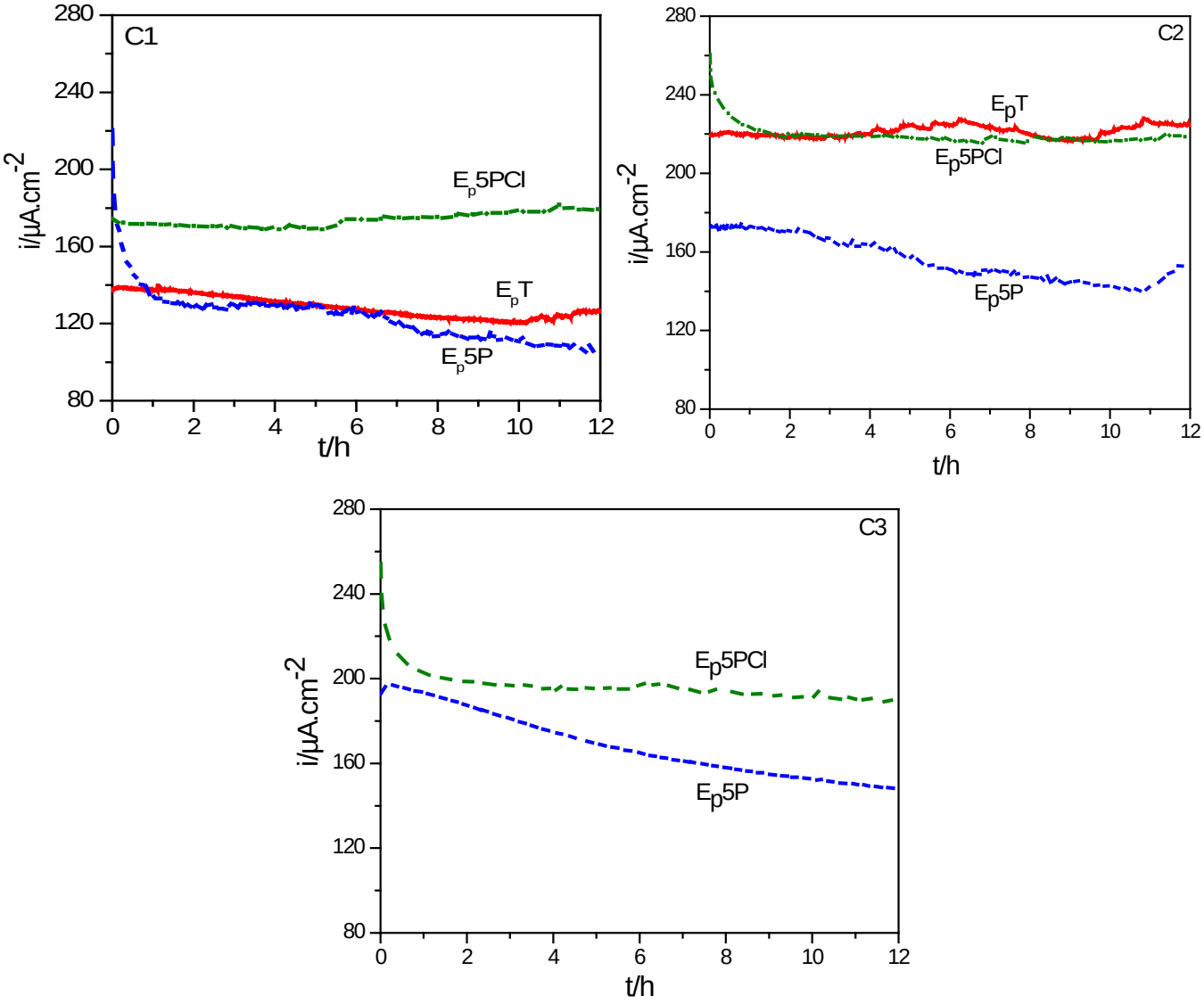


Figure V. 6 : *Courbes I = f (t) relatives aux éprouvettes E_pT, E_p5P et E_p5PCl, enregistrées à $E_{imposé}$ = 1000 mV/ECS dans la solution 3% NaCl durant les cycles C_1, C_2 et C_3.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

III. 1. 4. Diagrammes d'impédance électrochimique

Les figures V. 7, V. 8 et V. 9, montrent les diagrammes d'impédance (Nyquist et Bode) relatifs aux trois éprouvettes (E_pT, E_p5P et E_p5PCl), enregistrés au potentiel de corrosion durant les cycles C_0, C_1 et C_2.

Les diagrammes de Nyquist sont constitués de trois boucles capacitives. Les spectres expérimentaux ont été modélisés par un circuit équivalent à trois constantes de temps (**Figure V. 10)** à l'aide du logiciel ZSimpwin. Ce circuit est composé d'une première impédance relative à l'enrobage du mortier. Elle est constituée de la résistance R_m associée en parallèle avec une constante d'éléments de phase nommée CPE. Son expression d'impédance est la suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{[Y(jw)^p]}$$

Avec $0 \leq p \leq 1$.

Lorsque $p \approx 1$, le CPE est un condensateur idéal et Y est une capacité. Pour $p = 0$, le CPE est considéré comme une résistance pure et $Y = 1 / R$. Finalement, lorsque la valeur de p est égale à 0,5, le CPE peut modéliser un processus de diffusion **[KED 97].** D'autres auteurs montrent qu'une valeur de p inférieure à 1, caractérise un comportement hétérogène de la surface **[MAS 01, BRU 84],** ou une distribution continue de la constante de temps pour les réactions de transfert de charge **[MAC 85, MAC 94, HIR-A 10]**. Dans le cas d'une distribution de temps de relaxation diélectrique dans l'espace de fréquence, le comportement de CPE peut être associé à une distribution de la constante de temps de surface, ou à une distribution de la constante de temps normale liée à une variation de composition et / ou à la densité du film passif **[HIR-B 10, ORA 07]**. Dans notre cas la valeur de p (p=n) est proche de 1 ce qui montre que le CPE est donc un condensateur idéal et Y est une capacité.

La deuxième impédance est due à un film inorganique adhérent sur l'électrode en acier, constitué d'un film riche en chaux **[JAF 93, SAG 92, WEN 87, MON 81],** ou d'un film de produit de corrosion **[JOH 81, LAY 85]**. Cette impédance est caractérisée par une résistance R_i associée en parallèle avec une constante d'élément de phase CPE. Dans notre cas, la valeur de p est proche de 1 donc le CPE peut être considéré comme un condensateur idéal et Y est une capacité.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

La dernière impédance du circuit introduit la résistance de polarisation R_p, qui permet d'estimer le taux de corrosion de l'acier. Elle est caractérisée par la capacité C_p et la résistance R_p.

Les tableaux V. 6, V. 7 et V. 8, rassemblent les valeurs des paramètres électrochimiques extrapolés à partir de l'ajustement de ces diagrammes par le CEE de la **figure V. 10**.

Nous remarquons que la valeur de la résistance de l'électrolyte dans les pores du mortier (R_e) est faible avec le système adjuvanté de Na_3PO_4 (E_p5P) comparativement aux autres valeurs de R_e obtenues avec les autres éprouvettes. Ceci est dû sans aucun doute à la présence d'une teneur élevée en ions phosphates, dans la solution interstitielle du mortier. Cette concentration est suffisante pour renforcer la passivité de l'armature et augmenter considérablement la valeur de sa résistance de polarisation. Cette dernière atteint 245 ± 5 $k\Omega.cm^2$. Elle est seulement de l'ordre de 80 ± 20 $k\Omega.cm^2$ avec les autres éprouvettes.

Après la première polarisation, la taille des diagrammes d'impédance des systèmes témoin (E_pT) ou adjuvanté de Na_3PO_4 + NaCl (E_p5PCl) accuse une diminution considérable, particulièrement en ce qui concerne le système témoin (**Figures V. 7 et V. 9**). Cette évolution s'accompagne d'une diminution de la résistance R_p, et d'une augmentation des valeurs de C_p et de l'élément de phase CPE relatif à l'impédance de la couche de béton (**Tableaux V. 6 et V. 8**). Ce comportement est associé à la formation de produits de corrosion volumineux à l'interface mortier-acier due à l'amorçage et à la propagation de la corrosion à la surface de l'armature. Avec le système adjuvanté de Na_3PO_4 (E_p5P) (**Figure V. 8)**, le comportement électrochimique ne change pas. Malgré la grande polarisation de l'armature, le système retrouve son état passif. La couche de passivation résiste bien à la corrosion. Nous pensons que l'entretien de cette passivation est dû non seulement à l'alcalinité de la solution interstitielle du mortier, mais également à la présence des phosphates avec un rapport critique (phosphate/chlorure) assez élevé au voisinage de l'armature.

A partir de la deuxième polarisation (Cycles C_2 et C_3), la résistance de polarisation relative à l'armature enrobée de mortier malaxé avec Na_3PO_4 (E_p5P) accuse une chute considérable, traduisant l'augmentation de la corrosion. En parallèle, la capacité C_p et les autres résistances (R_e, R_m et R_i) croissent. Ceci est associé à la formation de produits de corrosion sur la surface métallique et à leur migration dans les pores du mortier **[GLA 95, MAM 04]**. Nous pensons qu'à ce stade de mesure, les ions PO_4^{3-} sont transformés en composés solubles telle que la chlorapaptite et leur teneur au voisinage de l'armature devient

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

insuffisante pour maintenir le rapport (phosphate / chlorure) important. La présence de ces composés solubles favorise la dissolution de la couche protectrice formée à la surface de l'échantillon.

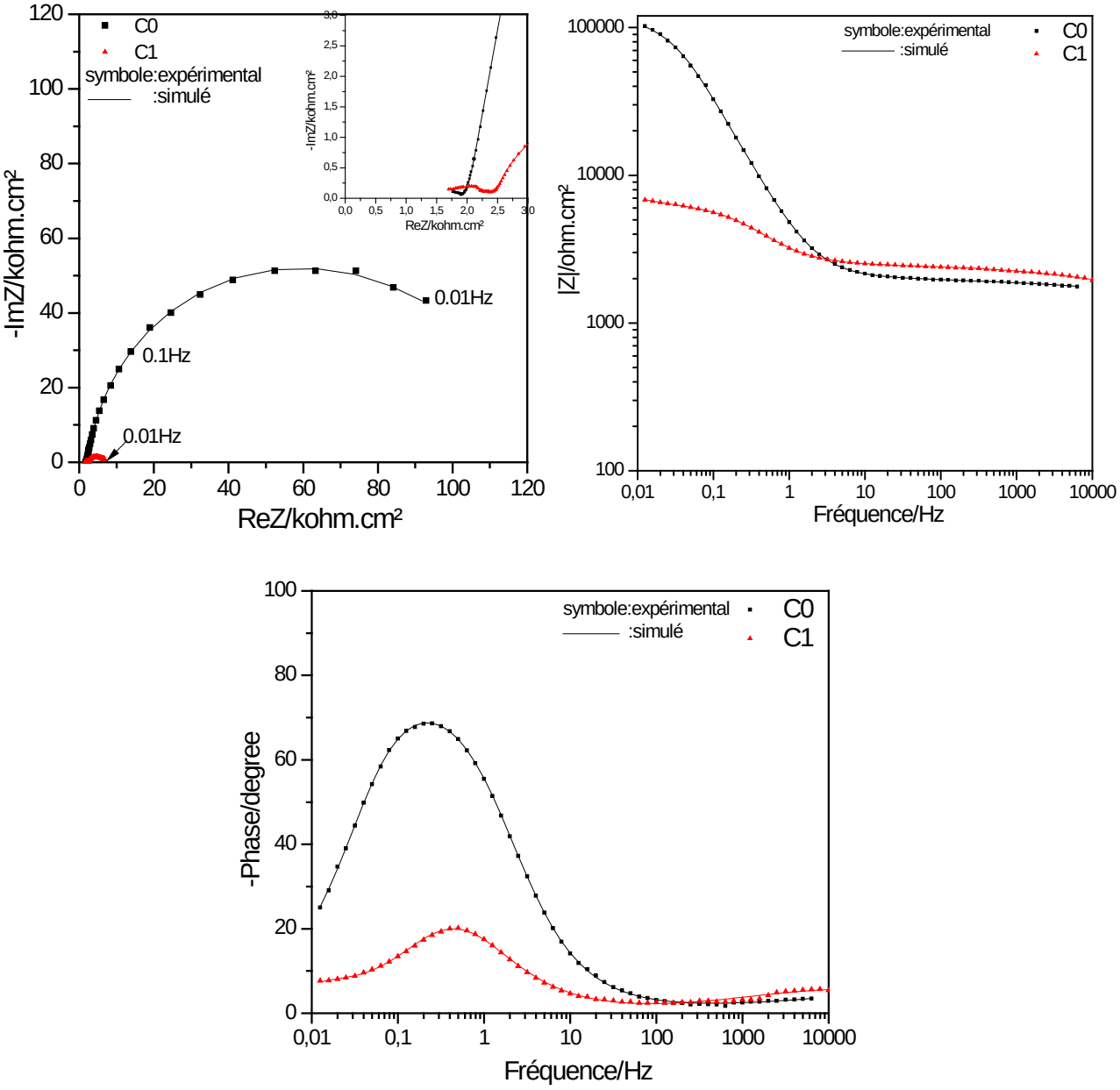


Figure V. 7 : *Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist et Bode), de l'éprouvette témoin (E_pT), enregistrés dans une solution à 3% NaCl aux cycles C_0 et C_1.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau V. 6: *Evolution en fonction de nombre de cycle des différents paramètres déterminés à partir de l'ajustement des diagrammes d'impédance de la figure V. 7.*

Cycles	$((R_e+R_m)\pm0,5)$ $10^3(\Omega.cm^2)$	$Y\pm0,2/10^{-5}$ $(\Omega^{-1}.cm^{-2}\ s^n)$	p	$Y\pm0,2/10^{-5}$ $(\Omega^{-1}.cm^{-2}\ s^n)$	p	$(R_i\pm0,5)10^3$ $(\Omega.cm^2)$	$C_p\pm2$ $(\mu F.\ cm^{-2})$	$(R_p\pm20)$ $10^3\ (\Omega.cm^2)$
C_0	1,2	11	0,8	0,57	0,6	2	73	110
C_1	1,9	17,5	0,8	0,6	0,6	2,5	120	8

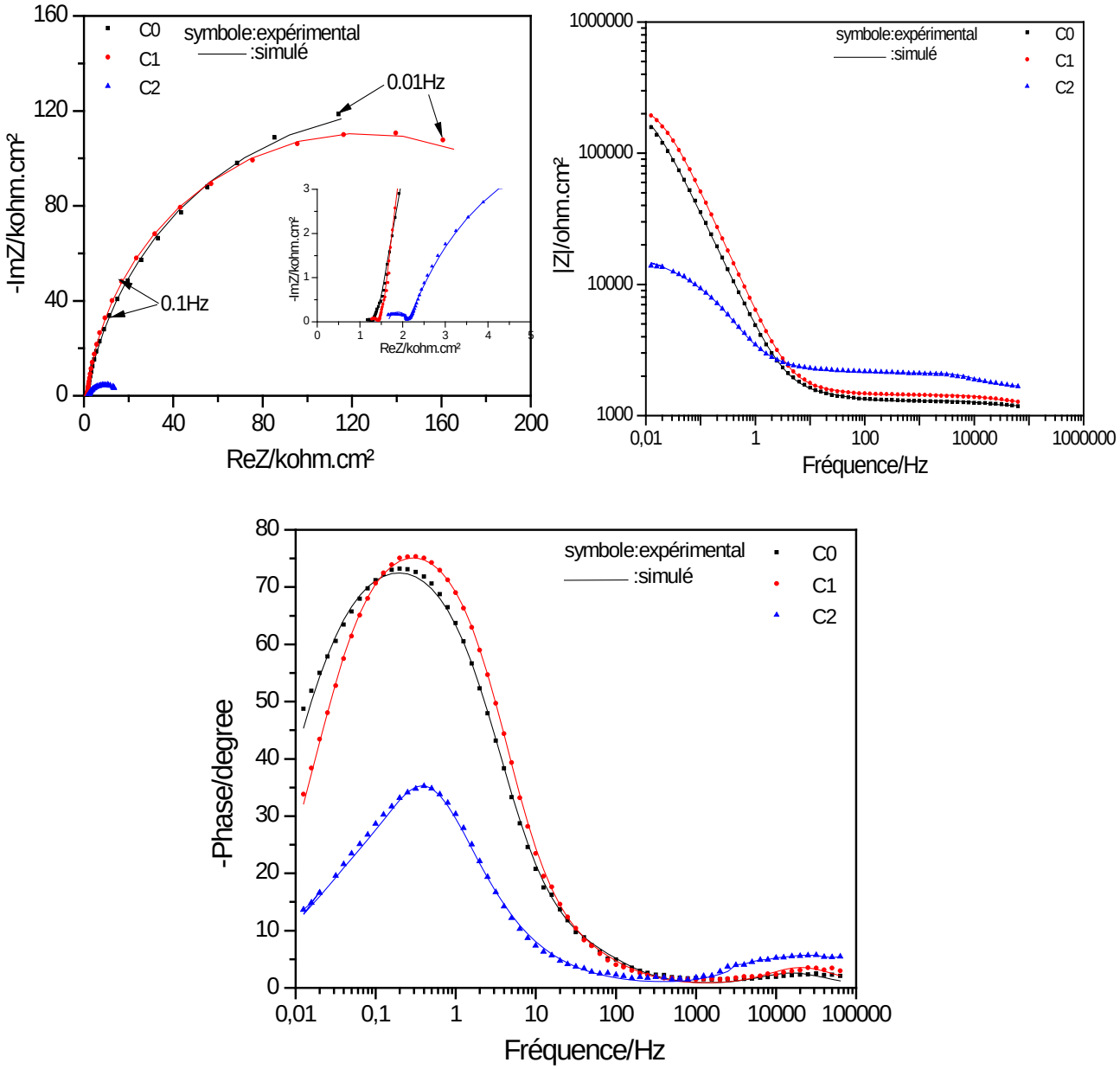


Figure V. 8: *Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist et Bode), de l'éprouvette en mortier armé malaxée avec Na_3PO_4 (E_p5P), enregistrés dans une solution à 3% NaCl aux cycles C_0, C_1 et C_2.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

***Tableau V. 7**: Valeurs des paramètres électrochimiques extrapolés à partir de l'ajustement de diagrammes d'impédance de la figure V. 8.*

Cycles	$((R_e+R_m)\pm0,5)$ $10^3(\Omega.cm^2)$	$Y\pm0,2/10^{-5}$ $(\Omega^{-1}.cm^{-2}\ s^n)$	p	$Y\pm0,2/10^{-5}$ $(\Omega^{-1}.cm^{-2}\ s^n)$	p	$(R_i\pm0,5)10^3$ $(\Omega.cm^2)$	$C_p\pm2$ $(\mu F.\ cm^{-2})$	$(R_p\pm5)\ 10^3$ $(\Omega.cm^2)$
C_0	1,2	9,1	0,9	6,2	0,9	1,5	135,7	245
C_1	1,9	7,5	0,8	43,8	0,8	1,6	48,5	240
C_2	2,1	19,5	0,7	0,1	0,6	2,3	247	18

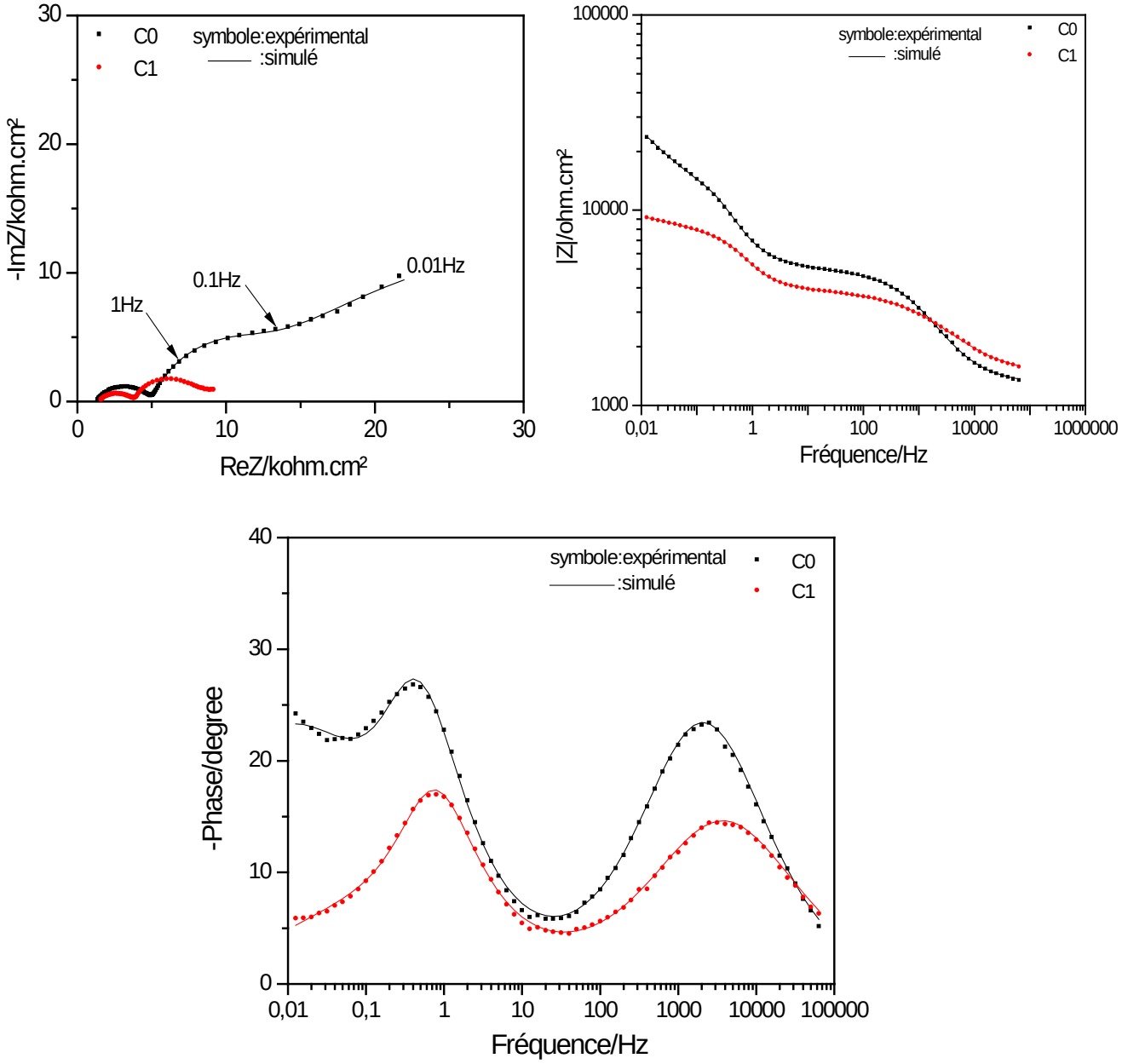


***Figure V. 9 :** Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist et Bode), de l'éprouvette en mortier armé malaxé avec Na_3PO_4+NaCl (E_p5PCl), enregistrés dans une solution à 3% NaCl aux cycles C_0 et C_1.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

***Tableau V. 8**: Valeurs des paramètres électrochimiques extrapolés à partir de l'ajustement de diagrammes d'impédance de la figure V. 9.*

Cycles	$((R_e+R_m)\pm0,5)$ $10^3(\Omega.cm^2)$	$(Y\pm0,2/10^{-5}$ $(\Omega^{-1}.cm^{-2}\ s^n)$	p	$Y\pm0,2/10^{-5}$ $(\Omega^{-1}.cm^{-2}\ s^{n)}$	p	$(R_i\pm0,5)10^3$ $(\Omega.cm^2)$	$C_p\pm2$ $(\mu F.\ cm^{-2})$	$(R_p\pm20)$ $10^3\ (\Omega.cm^2)$
C_0	4,9	10,4	0,8	5,47	0,8	5,54	108	60,85
C_1	3,5	20,7	0,79	0,12	0,72	2,3	121	12,26

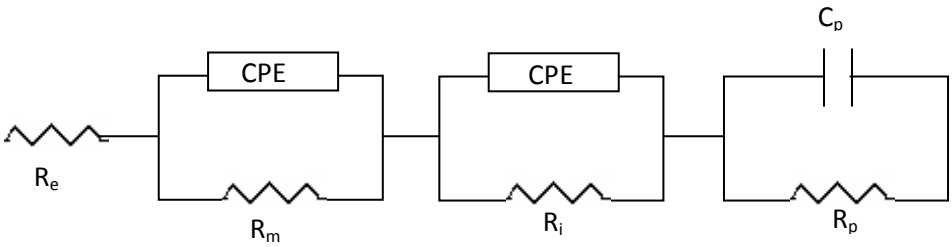


***Figure V. 10**: Circuit électrique équivalent (CEE) utilisé pour la modélisation de l'ensemble des diagrammes d'impédance.*

III. 1. 5. Détection de la corrosion par émission acoustique

L'émission Acoustique (EA) est une technique non destructive, qui permet l'étude *in situ* lors de l'endommagement et/ou de la corrosion de divers matériaux tels que l'armature d'acier enrobée dans le béton ou dans le mortier **[GOS 14, YUM 13, PER 10, SEA 93]**. Des études antérieures réalisées sur la corrosion des armatures d'acier en milieu simulant le béton chloruré **[NAH 14]** ont montré, moyennant des mesures électrochimiques couplées avec l'émission acoustique que l'inhibiteur Na_3PO_4 augmente de manière significative le rapport critique d'initiation à la corrosion localisée de ces armatures.

Dans cette partie, l'émission acoustique a été enregistrée en parallèle avec la voltamètrie (les courbes de polarisation). Les résultats obtenus montrent que, durant le tracé de la 1^{ère}courbe de polarisation de l'armature (cycle C_0), presque aucune activité acoustique n'a été détectée avec les trois types d'éprouvettes testées (témoin ou adjuvantées). Durant le tracé de la 2^{ème}courbe de polarisation (cycle C_1), l'activité acoustique se manifeste seulement avec l'éprouvette témoin (E_pT) et celle adjuvantée de Na_3PO_4+3%NaCl (E_p5PCl). C'est à partir du cycle C_2, que l'éprouvette adjuvantée de Na_3PO_4 (E_p5P) manifeste une activité acoustique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par les essais électrochimiques.

Les figures V. 11a, b et c présentent l'évolution de l'activité acoustique observée lors du cycle C_1 du mortier témoin, du cycle C_2 du mortier malaxé avec Na_3PO_4 (E_p5P) et de cycle C_1 du mortier malaxé par Na_3PO_4+NaCl (E_p5PCl). Pour les trois éprouvettes, le phénomène

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

détecté est différent de celui observé au cours du cycle C_0. Une grande activité acoustique a été observée et différents types de signaux ont été détectés. L'évolution de l'activité acoustique se décompose en trois phases. Les paramètres acoustiques, tels que l'amplitude, l'énergie et le nombre de coups sont représentés dans **les figures V. 12, V. 13 et V. 14** et sont rassemblés dans **le tableau V. 9**.

Durant la première phase (zone I), la densité de courant augmente progressivement et l'activité acoustique est très faible. Cette première période correspond à la compétition entre la passivation et la dépassivation de la surface de l'armature d'acier par la destruction locale de la couche passive formée préalablement à la surface de l'armature. En effet, la dépassivation du matériau et la formation des produits de corrosion ne sont pas suffisamment énergétiques pour générer une activité acoustique significative **[IDR 03]**.

Les signaux enregistrés pendant cette période présentent une faible énergie, un faible nombre de coups et une amplitude inférieure à 40 dB (**Figures V. 12, V. 13 et V. 14**) (**Tableau V. 9)**. Des études **[IDR 03, ASS 05]** ont rapporté que la rupture du film passif et la germination des piqûres sur des armatures génèrent des signaux de très faible énergie. S. Ramadan et al **[RAM 08]** ont montré que les signaux attribués à l'amorçage de la corrosion locale des armatures tendues dans le béton sont de l'ordre de 30dB. D'autres auteurs **[MAZ 95, FRE 01]** ont trouvé des amplitudes de l'ordre de 30 dB et un faible nombre de coups dans le cas de l'étude de la corrosion par piqûres de l''acier inoxydable 316L dans une solution de 3% NaCl acidifié.

Les signaux de l'émission acoustique générés au cours de cette zone (zone I), ont été caractérisés par des formes d'onde de fréquence allant de 120-140 KHz (**Figure V. 15a**).

Durant le deuxième période (zone II), une augmentation significative de l'activité acoustique a été observée, liée à la propagation de la corrosion. Ce phénomène trouve son explication dans la courbe de polarisation cyclique de l'armature, qui révèle une augmentation de la densité de courant anodique (**Figure V. 11a, b et c**). Cette activité acoustique continue à augmenter pendant la polarisation inverse. En effet, la diffusion des ions chlorures vers l'armature conduit à l'attaque du métal et la formation des produits de corrosion à la surface de l'armature. La présence de ces produits de corrosion volumineux entraine l'éclatement du mortier et, par la suite, sa fissuration. Ces phénomènes sont responsables de la plus forte augmentation de l'activité acoustique.

Lors de cette phase, nous assistons à un accroissement des paramètres acoustiques : amplitude, énergie et nombre de coups (**Figure V. 12, V. 13 et V. 14**) et (**Tableau V. 9**).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Plusieurs études **[SHA 07, KOV 07]** ont mis en évidence que la propagation de la corrosion et l'amorçage des fissures se manifestent par une augmentation brusque de l'activité acoustique. Dans ce cas la valeur de l'amplitude dépasse 40 dB.

Les signaux de l'émission acoustique enregistrés au cours de cette phase (zone II) sont beaucoup plus énergétiques que ceux enregistrés pendant la zone I. Ils présentent deux types de signaux :

- Des signaux de pic de fréquence d'environ 130 KHz, caractéristiques à la formation des microfissures (**Figure V. 15b**).
- Des signaux de pic de fréquence allant de 160 à 200 KHz, correspondant à la propagation des macro-fissures (**Figure V. 15c**).

La zone III est caractérisée par une diminution de la densité de courant et une légère augmentation de l'activité acoustique. Les signaux détectés présentent des formes d'onde de pic de fréquence égale à 155 KHz (**Figure V. 16**). Elles sont caractéristiques au frottement des bulles gazeuses.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

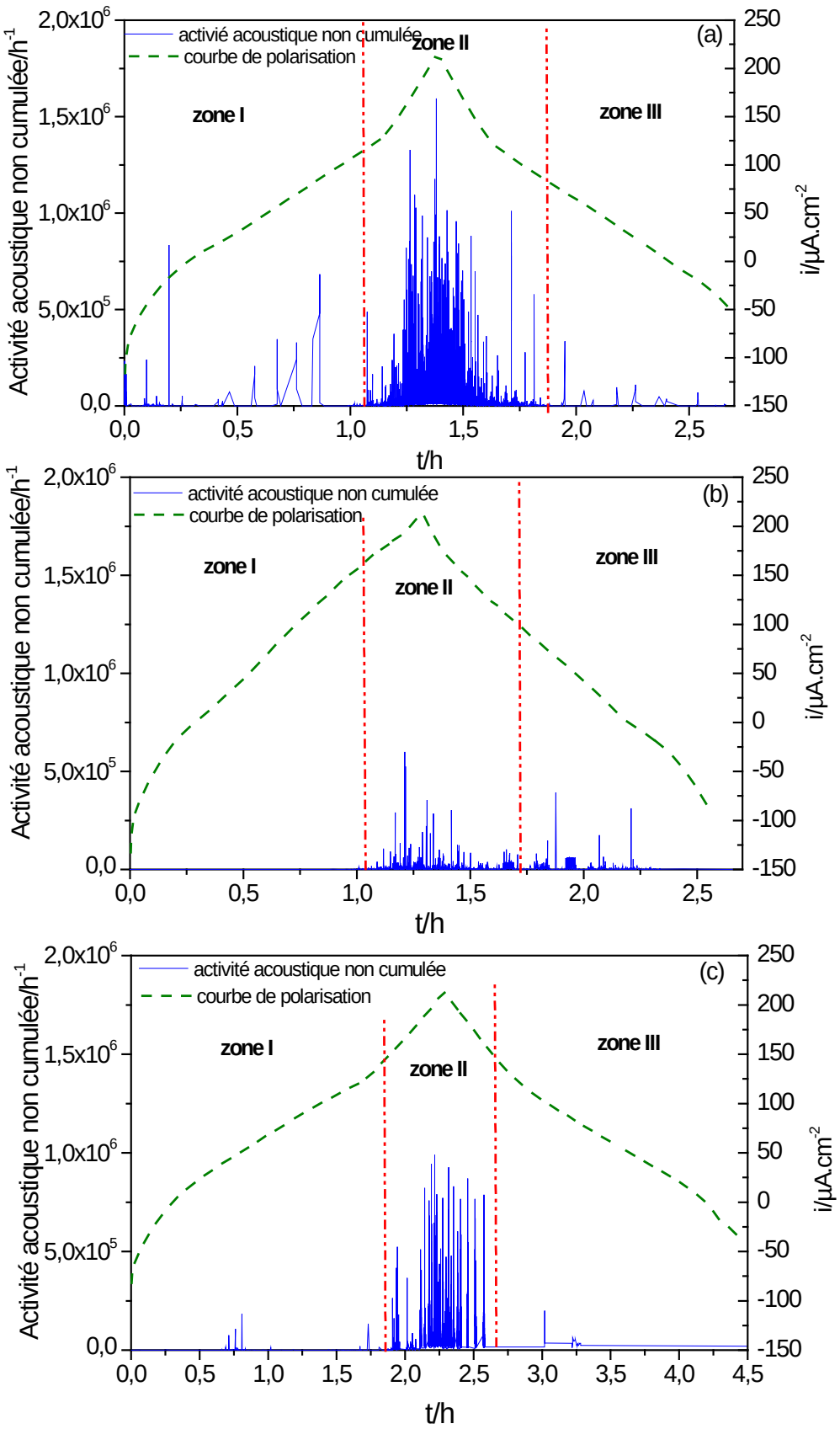


Figure V. 11 :*Corrélation entre la courbe de polarisation linéaire et l'émission acoustique enregistrée lors du cycle :(a)- C_1 du mortier témoin (E_pT), (b)- C_2 du mortier malaxé avec Na_3PO_4 (E_p5P), (c)- C_1 du mortier malaxé avec Na_3PO_4+NaCl (E_p5PCl).*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

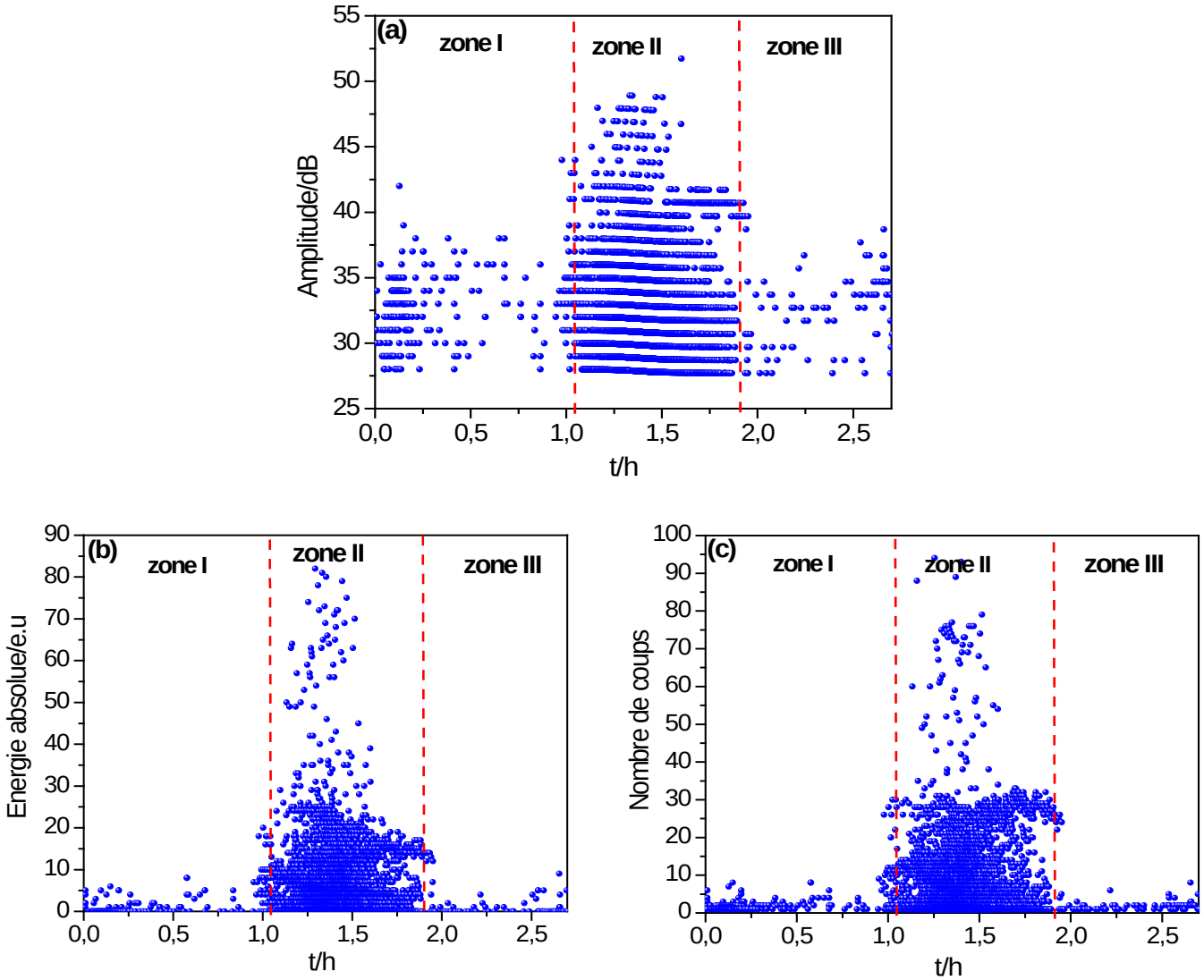


Figure V. 12 *: Evolution des paramètres acoustiques enregistrés lors de cycle C_1 de l'armature enrobée de mortier témoin (E_pT).*
(a) amplitude en fonction du temps,
(b) énergie absolue en fonction du temps,
(c) nombre de coups en fonction du temps.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

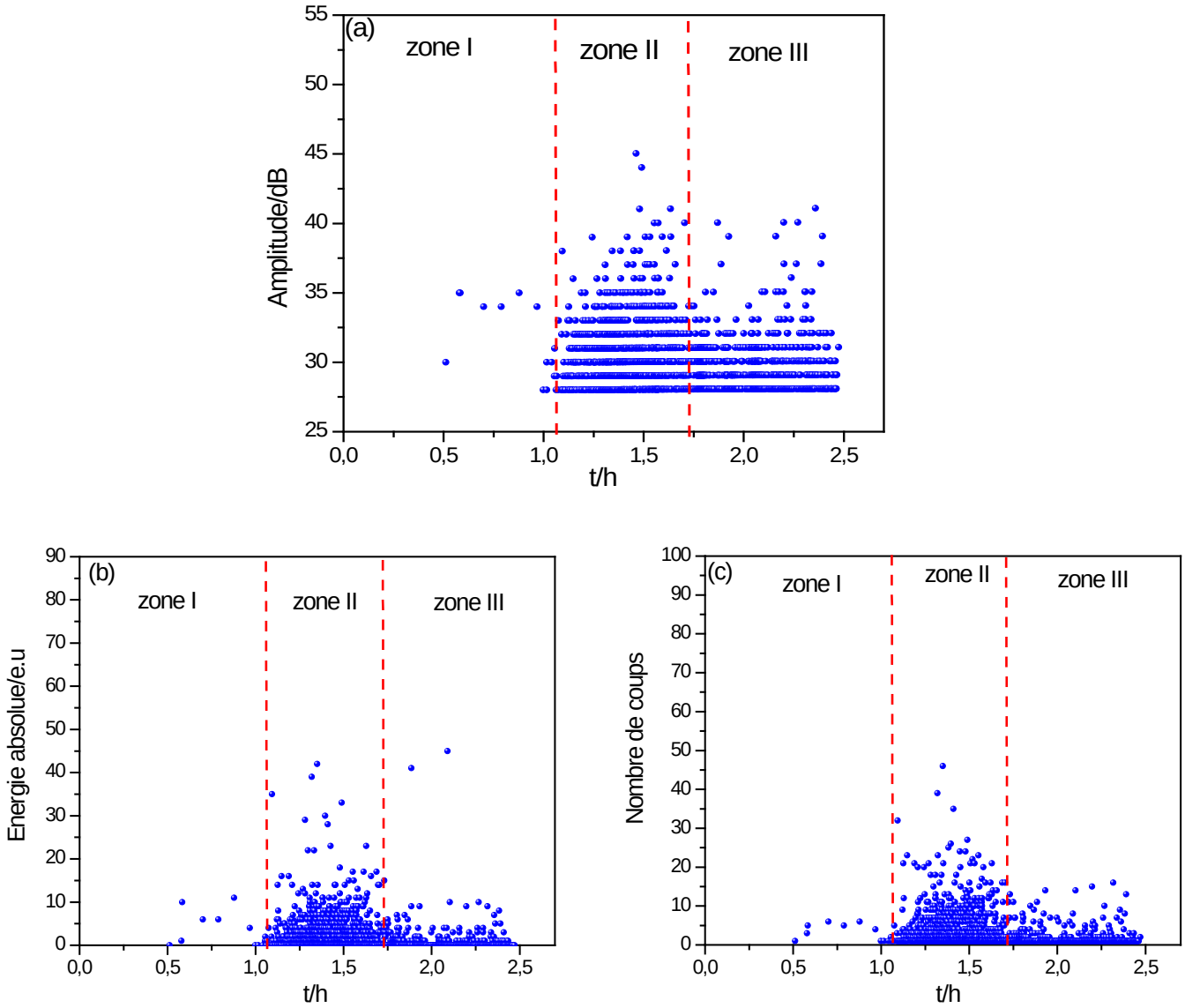


***Figure V. 13** : Evolution des paramètres acoustiques enregistrés lors de cycle C_2 de l'armature enrobée de mortier contenant 5% Na_3PO_4 (E_p5P).*
(a) amplitude en fonction du temps,
(b) énergie absolue en fonction du temps
(c) nombre de coups en fonction du temps.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

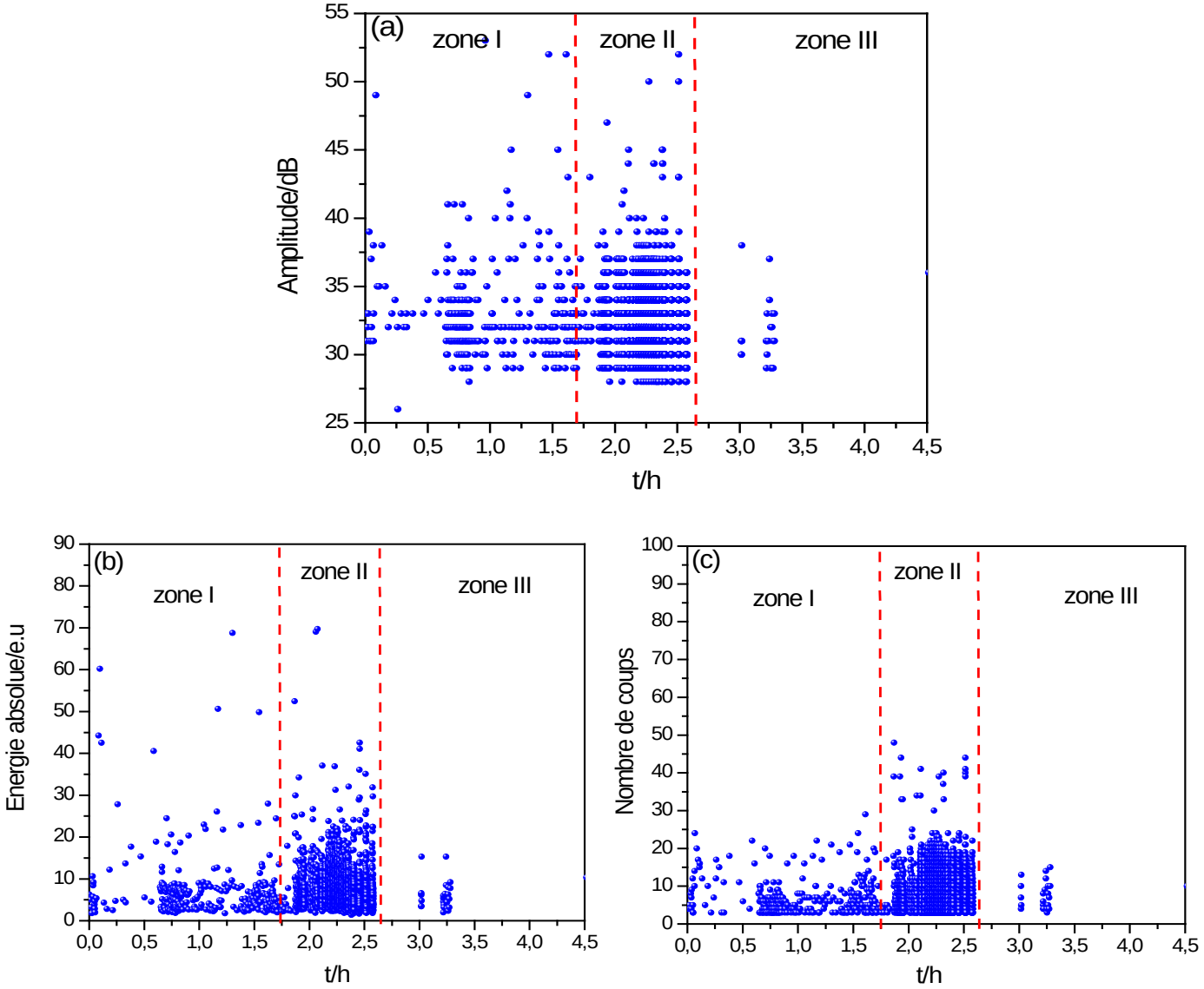


Figure V. 14 *: Evolution des paramètres acoustiquesenregistrés lors de cycle C_1, de l'armature enrobée de mortier contenant 5% Na_3PO_4+ 3% NaCl (E_p5PCl).*
(a) amplitude en fonction du temps,
(b) énergie absolue en fonction du temps,
(c) nombre de coups en fonction du temps.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau V. 9 *: Paramètres acoustiques des signaux enregistrés lors du cycle C_1 de l'armature enrobée de mortier témoin (E_pT), du cycle C_2 de l'armature enrobée de mortier adjuvanté de phosphate (E_p5P) et du cycle C_1 de l'armature enrobée de mortier adjuvanté de phosphate et de chlorure (E_p5PCl).*

Mortiers	Paramètres de signal	Zone I	Zone II	Zone III
E_pT cycle (C_1)	**Amplitude (dB)**	< 40	< 55	< 40
	Nombre de coups	< 10	< 100	< 10
	Energie (aj)	< 10	< 90	< 10
E_p5P cycle (C_2)	**Amplitude (dB)**	< 40	< 55	< 40
	Nombre de coups	< 10	< 50	< 10
	Energie (aj)	< 10	< 50	< 10
E_p5PCl cycle (C_1)	**Amplitude (dB)**	< 40	< 55	< 40
	Nombre de coups	< 20	<70	< 10
	Energie (aj)	< 20	< 50	< 10

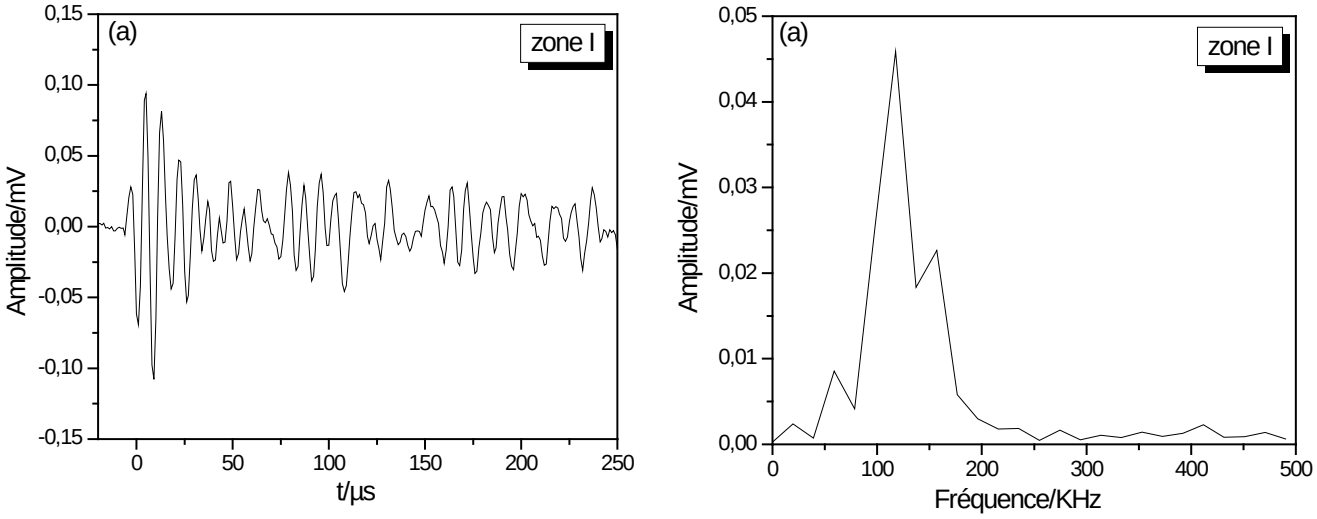


Figure V. 15 *: Formes d'ondes enregistrées pendant la phase I des différents types de mortier.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

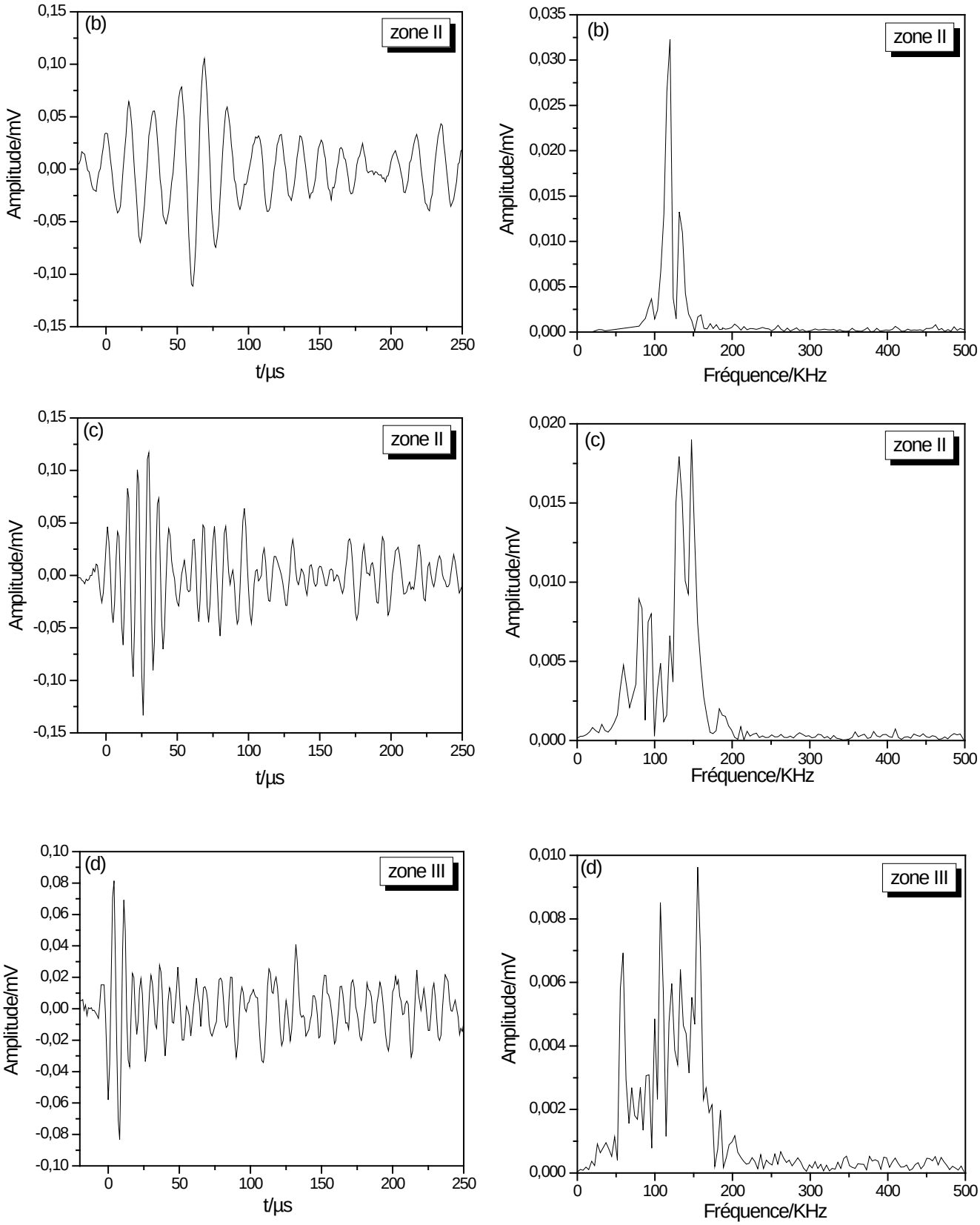


***Figure V. 16**: Formes d'ondes enregistrées pendant les phases II et III des différents types de mortier.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Au cours du cycle C_1, l'évolution de l'activité acoustique observée dans le cas du mortier adjuvanté de Na_3PO_4 (E_p5P) est nettement plus faible que celle obtenue avec le mortier témoin et avec le mortier malaxé par Na_3PO_4 + NaCl (E_p5PCl). Les paramètres acoustiques, tels que l'amplitude, l'énergie et le nombre de coups sont plus faibles. Ces résultats reflètent le comportement inhibiteur de Na_3PO_4 qui retarde et limite la propagation de la corrosion. La présence de NaCl avec l'inhibiteur Na_3PO_4 dans l'eau de gâchage montre une activité acoustique au cours du cycle C_1, plus importante que celle enregistrée durant le cycle C_2 avec l'éprouvette contenant uniquement le Na_3PO_4. Cette augmentation peut être due à l'accélération de la corrosion en raison de la forte concentration en ions chlorure à la surface de l'armature. En effet, la présence des ions chlorure dans le mortier accélère le phénomène de corrosion.

III. 1. 6. Inspection visuelle

Un contrôle visuel qualitatif a été continuellement réalisé au cours de ce travail expérimental. A la fin des essais, les éprouvettes ont été fendues afin d'examiner l'état de surface des armatures.

Dans le cas du mortier témoin (**Figure V. 17a et b**), une quantité importante de produits de corrosion, des fissures macroscopiques du mortier et une surface d'acier clairement corrodée ont été observées. Ces produits volumineux ont diffusé vers le parement du mortier à travers la porosité et les macro-fissures engendrées lors de l'essai.

Pour le mortier avec inhibiteur E_p5P, (**Figure V. 17c**), le béton est légèrement fissuré et les zones de corrosion sont limitées.

Enfin, la surface d'acier enrobé dans le mortier contenant l'inhibiteur Na_3PO_4+ 3% NaCl renferme des produits de corrosion concentrés, principalement aux extrémités du corps de l'armature (**Figure V. 17d**).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure V. 17 : *Observations de la surface d'acier enrobé du mortier témoin (EpT) (a, b), de mortier malaxé avec l'inhibiteur Na_3PO_4 (E_p5P) (c) mortier adjuvanté avec Na_3PO_4 + NaCl (E_p5PCl) (d) à la fin des cycles C_1 (a, b et d) et cycle C_2 (c).*

III. 1. 7. Mesure de la teneur des chlorure libres

Afin d'interpréter les résultats du contrôle visuel établi sur les éprouvettes testées, nous avons jugé utile de corréler l'état de corrosion à la quantité d'ions chlorure présente à l'interface acier-mortier. Dans ce but, après avoir fendu les éprouvettes, des échantillons de mortiers, avoisinant les armatures ont été prélevés. La concentration en ions Cl^- a été mesurée à l'aide d'un dosage volumétrique par le nitrate d'argent.

Les résultats obtenus montrent que :

- Pour l'éprouvette témoin (E_pT) et celle adjuvantée de Na_3PO_4 + NaCl (E_p5PCl), la quantité de chlorure dosée à partir de la zone au contact avec la surface de l'armature corrodée est estimée respectivement à 0,62 ± 0,2% (0,016 M) et 0,47 ± 0,2 % par poids de ciment.
- Pour l'éprouvette adjuvantée de Na_3PO_4 (E_p5P), deux prélèvements ont été analysés. Le premier avoisine l'acier corrodé. La teneur des ions Cl^- obtenue est égale à 0,01M, ce qui

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

correspond à 0,45 ± 0,2% par poids de ciment. Le second, était au contact avec une zone sans corrosion. Le pourcentage d'ions chlorure est évalué à 0,28 ± 0,2% par poids de ciment. Ces pourcentages sont nettement plus faibles que ceux obtenus avec les autres éprouvettes (témoin et adjuvantée de Na_3PO_4 + NaCl). La diminution de la teneur en chlorures est due essentiellement à l'effet barrière des phosphates, qui freine la diffusion des ions Cl^- vers l'armature.

III. 2. Etude sans polarisation anodique

Les résultats précédents montrent que l'ajout de Na_3PO_4 améliore la résistance à la corrosion des armatures dans des conditions sévères et affecte très peu les propriétés mécaniques du mortier. Nous avons donc jugé utile de soumettre le mortier adjuvanté de Na_3PO_4 à un vieillissement naturel en milieu à 3% NaCl. L'étude a été menée sans polarisation anodique de l'armature moyennant la mesure du potentiel de corrosion et l'enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique. Des éprouvettes non adjuvantées ont servi de référence.

III. 2. 1. Suivi du potentiel de corrosion (E_{corr}) au cours du temps

La figure V. 18 présente l'évolution du potentiel de corrosion au cours du vieillissement dans le milieu 3% NaCl, du système témoin (E_pT) et celui adjuvanté de Na_3PO_4 (E_p5P).

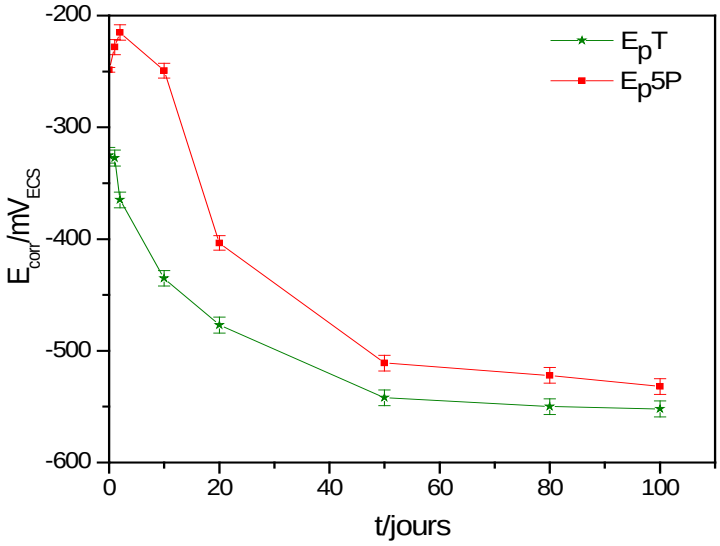


***Figure V. 18**: Effet de Na_3PO_4 sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier enrobé de mortier (malaxé sans et avec l'additif Na_3PO_4, $12H_2O$) et soumis à une immersion continue dans un milieu à 3% NaCl.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

La courbe E_{corr} = f (t) du système adjuvanté de Na_3PO_4 présente trois zones. Durant la première période de l'essai, le potentiel de corrosion augmente pour atteindre, après 10 jours environ – 200 ± 10 mV / ECS. Durant cette phase, l'armature est bien protégée par un film passif qui résiste à la dissolution. Durant la deuxième période, le potentiel diminue progressivement et atteint environ – 500 ± 10mV/ ECS après 50 jours de vieillissement. La couche protectrice initialement formée à la surface de l'acier s'altère continuellement. Au-delà de cette période, et suite à l'immersion prolongée dans le milieu chloruré, l'évolution du potentiel devient faible. Après 3 mois, le potentiel de corrosion - est égal - 540 mV±10mV/ ECS. Selon la norme ASTM **[AST 09],** cette valeur indique une corrosion active de l'acier.

Le potentiel de corrosion de l'éprouvette témoin diminue progressivement toute au long de l'essai de vieillissement. Les valeurs sont toujours plus négatives que celles obtenues avec le système adjuvanté de Na_3PO_4.

III. 2. 2. Suivi de l'impédance électrochimique au cours du temps

Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier enrobé de mortier (sans et avec Na_3PO_4) ont été enregistrés périodiquement au potentiel d'abandon.

La figure V. 19 (a, b et c) illustre les spectres Nyquist enregistrés à différentes périodes de vieillissement. La modélisation de ces spectres a été réalisée par le CEE à trois constantes de temps indiqué à la **Figure V. 10**.

L'évolution générale de ces diagrammes est typique d'une corrosion active. Cependant, le module de l'impédance relatif au système additionné d'inhibiteur reste, à toute période, supérieur à celui correspondant au système témoin. Les valeurs des résistances de l'électrolyte R_e et de polarisation R_p, sont rassemblées dans le **tableau V. 10**. Il apparaît clairement que les valeurs de R_p afférentes aux éprouvettes adjuvantées sont nettement supérieures à celles du système témoin. L'évolution de R_p et E_{corr} sont en bonne concordance. Les valeurs de la résistance de l'électrolyte dans les pores du béton (R_e) sont faibles (conductivité importante de l'électrolyte) avec l'éprouvette adjuvantée. La couche passive formée sur l'armature en présence des phosphates possède une meilleure résistance à la dissolution que celle formée en absence de cet adjuvant. Ceci est lié à la présence des phosphates au voisinage de l'armature qui augmentent le rapport critique d'initiation à la corrosion par piqûre, comme nous l'avons déjà mentionné dans des études antérieures **[NAH 14]**. Ceci assure la protection de l'acier. Malheureusement, avec le vieillissement en milieu chloruré, cet inhibiteur perd progressivement son efficacité. Néanmoins, sa présence demeure toujours recommandée. En

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

effet, en fin des essais, l'inspection visuelle révèle que le mortier témoin est fissuré, l'armature est totalement corrodée et les produits de corrosion ont atteint le parement. En revanche, le mortier malaxé avec le phosphate, est légèrement fissuré et les zones de corrosion sur l'acier sont limitées.

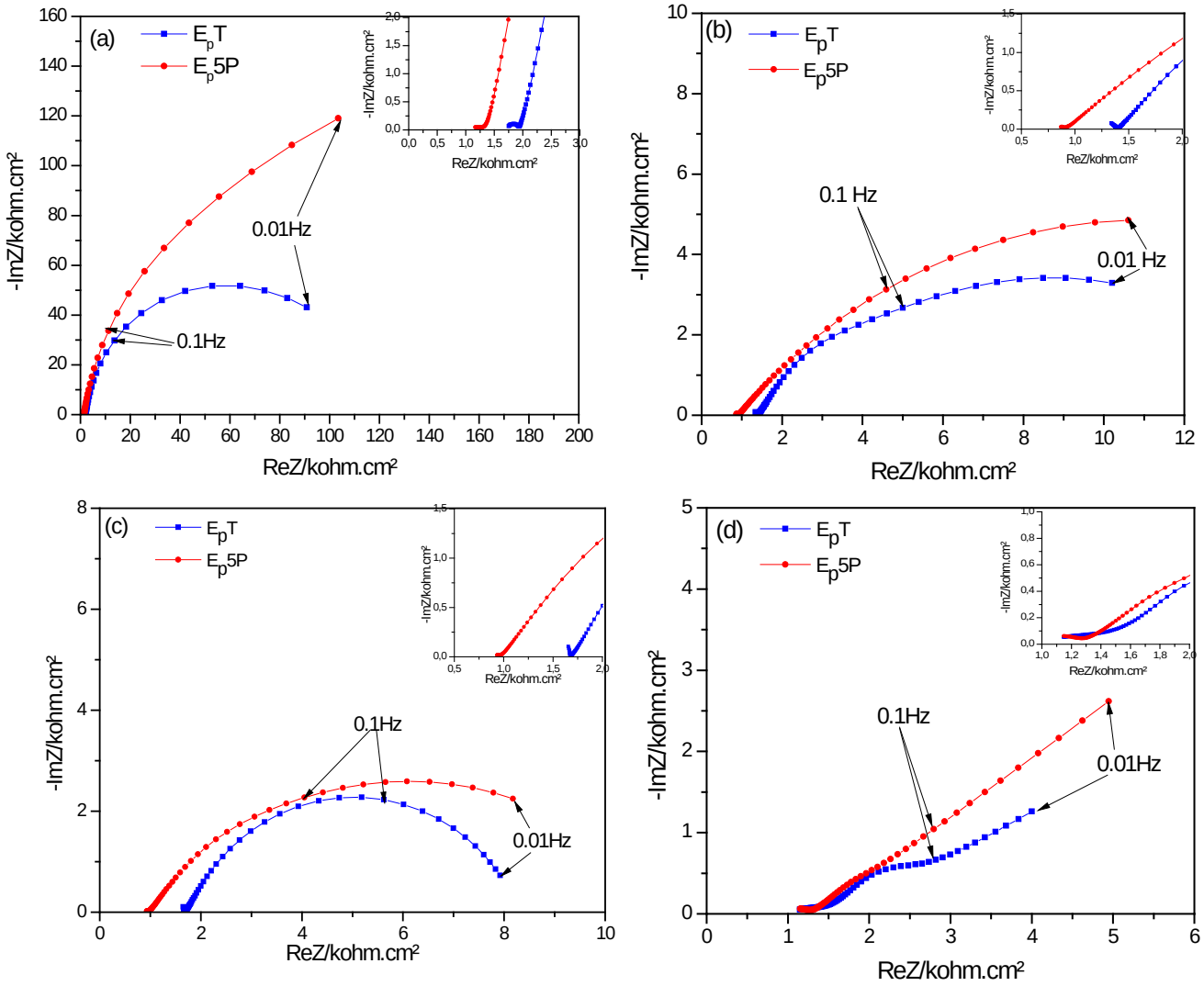


***Figure V. 19**: Evolution au cours du temps d'immersion dans le milieu 3 % NaCl, des spectres d'impédance électrochimique des systèmes acier/mortier (E_PT) et acier/mortier+Na_3PO_4 (E_P5P), a) t=1jour, b) t =20 jours, c) t =50 jours, d) t = 90 jours.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau V. 10 : *Evolution au cours du temps de la résistance de polarisation (R_p) et de la résistance de l'électrolyte dans les pores du béton (R_e) des systèmes acier/mortier et acier/mortier+Na_3PO_4.*

jours	acier/mortier (E_pT)		acier/mortier+Na_3PO_4 (E_p5P)	
	R_e± 0,1 (kΩ.cm²)	R_p± 2 (kΩ.cm²)	R_e± 0,1 (kΩ.cm²)	R_p± 2 (kΩ.cm²)
1	1,75	112	1,1	280
20	1,3	14	0.8	20
50	1,5	8,2	1,1	11
90	1,2	6	1,1	10

IV. Conclusion

Il ressort de cette étude que :

- L'adjuvant inhibiteur Na_3PO_4, réagit avec les composés du ciment pour former de nouveaux produits à base de phosphate principalement : $Ca_3H_2(P_2O_7)_2.H_2O$ et $CaHPO_4.2H_20$. Ces derniers bloquent les pores du mortier.
- La disparition des hydrates usuels du ciment, entraine une légère diminution de la résistance à la compression du béton et de son module d'élasticité. L'adjuvant Na_3PO_4 est efficace contre la corrosion des aciers dans le mortier. Son pouvoir inhibant a été montré moyennant des techniques électrochimiques et l'émission acoustique complétées par des observations visuelles et la détermination de la teneur des chlorures avoisinant l'armature. La corrélation entre l'activité acoustique et les courbes de polarisation montre que l'EA peut être un outil efficace pour le contrôle de la dégradation des armatures dans le mortier.
- La présence de cet inhibiteur phosphate dans la solution interstitielle du béton freine la diffusion des chlorures vers l'armature et bloque les sites anodiques par des composés stables à base de phosphates ($FePO_4$, $Fe_3(PO4)_2$). Il s'ensuit une diminution de l'intensité de corrosion et une augmentation de la teneur critique d'ions chlorure (0,45 % par poids de ciment) par rapport à celle habituellement considérée dans la littérature (0,2 % par poids de ciment).
- Les observations visuelles et les mesures de concentration en chlorure avoisinant l'armature révèle clairement que cet adjuvant demeure recommandé pour la protection des armatures contre la dégradation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

V. Références bibliographiques :

[AFN 01] AFNOR, European Standard NF EN 197-1, Norme ciment, Partie 1: composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, AFNOR, Paris, France, 2001, p 32.

[ASS 05] B. ASSOULI., F. SIMESCU., G. DEBICKI., H. IDRISSI, Detection and identification of concrete cracking during corrosion of reinforced concrete by acoustic emission coupled to the electrochemical techniques, NDT & E International, 2005, Vol. 38, p 682-689.

[AST 09] ASTM C876-09, Standard test method for corrosion potentials of uncoated reinforcing steel in concrete, ASTM International, 2009.

[BRU 84] G.J. BRUG, A.L.G. VANDENEEDEN, M. SLUYTERSREHBACH, J.H. SLUYTERS, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, Vol. 176, 275-295.

[COV 07] J. KOVAČ, M. LEBAN, A. LEGAT, Detection of SCC on prestressing steel wire by the simultaneous use of electrochemical noise and acoustic emission measurements, ElectrochimicaActa, 2007, Vol. 52, p 7607-7616.

[FRE 01] M. FREGONESE, H. IDRISSI, H. MAZILLE, L. RENAUD, Y. CETRE, Initiation and propagation steps in pitting corrosion of austenitic stainless steels: monitoring by acoustic emission, Corrosion Science, 2001, Vol. 43, p 627-641.

[GLA 95] G.K GLASS, J-Z ZHANG, N.R.BUENFELD, Chloride ion barrier proprieties of small electric fields in the protection of steel in concrete, Corrosion, 1995, Vol. 51 p 721-726.

[GOS 14] B. GOSZCZYŃSKA, Analysis of the process of crack initiation and evolution in concrete with acoustic emission testing. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2014, Vol. 14, p 134-143.

[HIR-A 10] B. HIRSCHORN, M.E. ORAZEM, B. TRIBOLLET, V. VIVIER, I. FRATEUR, M. MUSIANI, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, ElectrochimicaActa, 2010, Vol. 55, p 6218-6227.

[HIR-B 10] B. HIRSCHORN, M.E. ORAZEM, B. TRIBOLLET, V. VIVIER, I. FRATEUR, M. MUSIANI, Constant-Phase-Element behavior caused by resistivity distributions in Films, Journal of Electrochemical Society, 2010, Vol. 157, p 452-457.

[HUS 95] S.E HUSSAIN, S. RASHEEDUZAFAR, A. AL-MUSALLAM, A.S. AL-GAHTANI, Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion in concrete, Cement and Concrete Research, 1995, Vol. 25, p 1543-1555.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

[IDR 03] H. IDRISSI, A. LIMAM, Study and characterization by acoustic emission and electrochemical measurements of concrete deterioration caused by reinforced steel corrosion, NDT& E International, 2003, Vol. 36, p 563-569.

[JAF 93] M.I. JAFAR, J.L. DAWSON, D.G. JHON, Electrochemical impedance and harmonic analysis measurements on steel in concrete, in: R.J. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig (Eds.), Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, ASTM STP 1188, Philadelphia, USA, 1993, p 384.

[JOH 81] D.G. JOHN, P.C. SEARSON, J.L. DAWSON, Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions. British Corrosion Journal, 1981, Vol. 16, p 102 - 106.

[KED 97] M. KEDDAM, H. TAKNOUTI, X.R. NOVOA, C. ANDRADE, C. ALONSO, impedance measurements on cement paste, Cement and Concrete Reserch, 1997, Vol. 27, p 1191-1201.

[LAY 85] P. LAY, P.F. LAWRENCE, N.J.M. WILKINS, D.E. WILLIAMS, An a.c. impedance study of steel in concrete, Journal Applied Electrochemistry, 1985, Vol. 15, p 755-766.

[MAC 85] J.R. MACDONALD, Frequency response of unified dielectric and conductive systems involving an exponential distribution of activation energies, Journal of Applied Physics, 1985, Vol. 58, p 1955-1970.

[MAC 94] J.R. MACDONALD, Power-law Exponents and Hidden Bulk Relaxation in the Impedance Spectroscopy of Solids, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994, Vol. 378, p 17-29.

[MAM 04] L.T.MAMMOLITI, L.C.BROWN, C.M.HANSSON, B.B. HOPE, The influence of surface finish of reinforcing steel and pH of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion intiation in synthetic pore solutions, Cement and Concrete Research, 2004, Vol. 34, p 2251-2260.

[MAS 01] J.E. MASLAR, W.S. HURST, W.J. BROWERS, J.H. HENDRICKS, M.J. AQUINO, I. LEVIN, In situ Raman spectroscopic investigation of chromium surfaces under hydrothermal conditions, Applied Surface Science, 2001, Vol. 180, p 102-118.

[MAZ 95] H. MAZILLE, R. ROTHEA, C. TRONEL, An acoustic emission technique for monitoring pitting corrosion of austenitic stainless steels, Corrosion Science, 1995, Vol. 37 p 1365-1375.

[MIN 05] L. MING-TE, L. JI-JIE, Reliability analysis for the existing reinforced concrete pile corrosion of bridge substructure, Cement and Concrete research, 2005, Vol. 35, p 540-550.

[MON 81] C. MONTICELLI, A. FRIGNANI, G. TRABANELLI, G. BRUNORO, A study on the inhibiting efficiency of a glycerophosphate-nitrite admixture against steel

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

corrosion in mortars, In: annali-universita di ferrarasezione 5 supplemento, 1, 609-620, Corrosion inhibitors, European symposium; 8th, Corrosion inhibitors, 1981, Vol. 16, p 102.

[NAH 14] H. NAHALI, L. DHOUIBI, H. IDRISSI, Effect of phosphate based inhibitor on the threshold chloride to initiate steel corrosion in saturated hydroxide solution. Construction and Building Materials, 2014, Vol. 52, p 87-94.

[ORA 07] M.E. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET, The global and local impedance response of blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior, Journal of Electrochemical Society, 2007, Vol. 154, p 89-98.

[PER 10] M. PERRIN, L. GAILLET, C. TESSIER, H. IDISSI, Hydrogen embrittlement of prestressing cables, Corrosion Science, 2010, Vol. 52, p 1915-1926.

[RAM 08] S. RAMADAN, L. GAILLET, C. TESSIER, H. IDRISSI, Detection of stress corrosion cracking of high-strenght steel used in ore stressed concrete structures by acoustic emission techniques, Applied Surface Science, 2008, Vol. 254, p 2255-2261.

[SAG 92] K.K. SAGOE-CRENTSIL, F.P. GLASSER, J.T.S. IRVINE, Electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy, British Corrosion Journal, 1992, Vol. 27, p 113.

[SAR 02] E. SAREMI MAHALLATI, A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution, Cement and Concrete Research, 2002, Vol. 32, p 1915-1921.

[SEA 93] K. H. W. SEAH, K. B. LIM, C. H. CHEW, S. H. TEOH, The correlation of acoustic emission with rate of corrosion, Corrosion Science, 1993, Vol. 34, p 1707-1713.

[SHA 07] H. SHAIKH, R. AMIRTHALINGAM, T. ANITA, N. SIVAIBHARASI, T. JAYKUMAR, P. MANOHAR, HS. KHATAK, Evaluation of stress corrosion cracking phenomenon in an AISI type 316 L stainless steel using acoustic emission technique, Corrosion Science, 2007, Vol. 49, p 240-765.

[WEN 87] F. WENGER, J. GALLAND, L. LEMOINE, Application of electrochemical impedance measurements to the monitoring of corrosion of reinforced concrete structures in marine environment, Proc. of EUROCORR 87, Karlsruhe, April 6 - 10, Dechema, Frankfurt am Main, 1987, p 625.

[YUM 13] K.YUMA, W. TOMOYO, K. TOMOE, O. MASAYASU, Corrosion mechanisms in reinforced concrete by acoustic emission, Construction and Building Materials, 2013, Vol. 48, p 1240-1247.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'efficacité de l'inhibiteur phosphate a été évaluée en premier lieu en milieu simulant le béton chloruré, en utilisant une nouvelle méthode de prétraitement de l'armature et de suivi de la corrosion. L'acier prétraité a été étudié afin de déterminer le rapport critique $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ à partir duquel une corrosion localisée de l'armature peut s'amorcer. L'étude a été menée en utilisant plusieurs mesures électrochimiques couplées avec la technique d'émission acoustique, des observations au MEB et des analyses EDS et DRX. Les résultats obtenus ont montré que, le traitement de l'acier dans la solution 0,2% $Ca(OH)_2$ + 5% $Na_3PO_4,12H_2O$ conduit à la formation d'un film renfermant des composés phosphatés en particulier le $FePO_4$ et la vivianite de formule chimique $(PO_4)_2Fe_3,8H_2O$. La formation de ces composés entraîne une diminution considérable des pores débouchant en bloquant les sites anodiques actifs au contact avec l'électrolyte, ce qui renforce la passivation de l'acier et augmente considérablement sa résistance à la corrosion localisée. Ainsi, dans le milieu simulant le béton chloruré (0,2% $Ca(OH)_2$ + 3 % NaCl) et en présence de phosphate, le rapport critique $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ d'amorçage de la corrosion par piqûre a atteint 15. Cette valeur est nettement supérieure à celle de l'acier sans utilisation d'inhibiteur (R ~ 0,6). Pour un rapport R > 15, la dépassivation localisée a été liée à la présence d'une forte teneur en chlorure dans le milieu, et à la destruction quasi générale du film formé au préalable sur la surface de l'acier. De même, l'augmentation de l'activité acoustique enregistrée montre clairement un phénomène de la corrosion localisée dont le mécanisme conduit à la formation des bulles de dihydrogène. Le dégagement de ces dernières est le phénomène responsable d'un comportement émissif.

La technique de cellule de diffusion, a permis d'étudier principalement la cinétique de diffusion des ions Cl^- dans un mortier confectionné sans et avec Na_3PO_4, $12H_2O$. La présence du phosphate dans le mortier, entraîne une réduction du coefficient de diffusion des ions chlorures et une augmentation importante de la période d'amorçage du processus de corrosion. En outre, les résultats trouvés ont montré que le malaxage du mortier avec du phosphate, peut être envisagé comme un moyen de protection préventif, contre la corrosion de l'armature dans un mortier soumis à l'action des chlorure.

Les résultats saillants dégagés du dernier chapitre ont confirmé l'efficacité de cet inhibiteur comme adjuvant dans le mortier. Le suivi et le contrôle de la corrosion des éprouvettes en mortier armé adjuvanté de phosphate, a été réalisé dans un milieu 3 % NaCl. Deux types d'essai ont été mis en œuvre. Dans le premier cas, un potentiel supérieur au potentiel de piqûration a été imposé aux éprouvettes afin d'accélérer la corrosion des aciers dans le mortier. Chaque système subi une série de mesures électrochimiques. L'essai est

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

arrêté quand l'armature atteint un stade avancé de corrosion. Dans le deuxième cas, les échantillons sont vieillis dans le milieu agressif par simple immersion. L'étude a été menée moyennant les techniques précédentes complétées par la mesure de quelques propriétés mécaniques du mortier.

Les observations et les analyses microscopiques ont montré que la présence de Na_3PO_4 dans le mortier entraine la formation de nouveaux produits à base de phosphate principalement : $Ca_3H_2(P_2O_7)_2$, H_2O et $CaHPO_4$, $2H_20$. La disparition des hydrates usuels du ciment, entraine une légère diminution de la résistance à la compression du béton et de son module d'élasticité. Néanmoins, la présence de ces composés phosphatés bloque les pores du mortier et freine la diffusion des chlorures. Il s'ensuit une amélioration de la résistance de la corrosion du mortier armé en milieu 3 % NaCl. Son pouvoir protecteur a été confirmé par des observations visuelles et la détermination de la teneur des chlorures libres avoisinant l'armature. En effet, en fin d'essai, la teneur de ces ions est égale à environ à 0,45% par poids de ciment lorsque le mortier est adjvanté de phosphate. Elle avoisine 0,62 % dans le mortier témoin.

Le vieillissement, du mortier armé adjuvanté par le phosphate dans un milieu à 3 % NaCl, montre que la couche passive formée sur l'armature en présence des phosphates possède une meilleure résistance à la corrosion que celle formée en absence de cet adjuvant. Ceci est lié à la présence des phosphates au voisinage de l'armature qui augmentent le rapport critique d'initiation à la corrosion par piqûre. En effet, en fin des essais, l'inspection visuelle révèle que le mortier témoin est fissuré, l'armature est totalement corrodée et les produits de corrosion ont atteint le parement. En revanche, le mortier confectionné avec inhibiteur, est légèrement fissuré et les zones de corrosion sur l'acier sont limitées.

En perspectives, nous comptons :

- Compléter l'étude précédente en évaluant l'efficacité de ce phosphate trisodique contre la corrosion des armatures enrobées de béton et soumis à des cycles immersion (milieu chloruré) – séchage (en atmosphère).

- Etudier l'efficacité de ce même inhibiteur (Na_3PO_4) contre la corrosion sous contrainte des câbles tendus utilisés dans les ouvrages d'art.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

- Évaluer l'efficacité des inhibiteurs poly-phosphates vis-à-vis de la corrosion des armatures du béton provoquée par les chlorures et / ou la carbonatation. L'étude sera réalisée avec variation des rapports eau/ciment, ciment/sable et épaisseur d'enrobage.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : NAHALI DATE de SOUTENANCE : 25/03/2015

Prénoms : Haifa

TITRE : Evaluation de l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 contre la corrosion des armatures du béton. Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion.

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : 2015-ISAL-0025

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Génie des matériaux : Microstructure, Comportement mécanique, Durabilité

RESUME :
L'objectif principal de cette thèse est d'étudier l'efficacité d'un inhibiteur à base de phosphate, Na_3PO_4, sur l'amorçage de la corrosion des armatures du béton. L'étude a été réalisée moyennant des méthodes électrochimiques et d'analyse de surface associées à l'émission acoustique et à la technique de la cellule de diffusion.

L'évaluation de l'efficacité de l'inhibiteur en milieu simulant le béton a été réalisée en utilisant une nouvelle méthode de prétraitement de l'armature et de suivi de la corrosion. Il apparaît qu'en présence de Na_3PO_4 le rapport critique $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ d'amorçage de la corrosion par piqûre atteint une valeur (R=15) nettement supérieure à celle sans utilisation de Na_3PO_4 (R ~ 0,6). L'inhibition est due à la formation d'un film renfermant des composés phosphatés ($FePO_4$, $(PO_4)_2Fe_3$, $8H_2O$) qui bloque les sites anodiques actifs de l'acier, et augmente de façon significative sa résistance à la corrosion localisée. Pour un rapport R > 15, la dépassivation est liée à la présence d'une forte teneur en chlorure dans le milieu et conduit à terme, à la destruction quasi générale du film formé au préalable sur la surface de l'acier.

La technique de cellule de diffusion a permis d'étudier, principalement, la cinétique de diffusion des ions Cl- dans un mortier confectionné sans et avec Na3PO4. La présence du phosphate dans le mortier entraîne réduction du coefficient de diffusion des ions chlorures, et un accroissement important de la période d'amorçage du processus de corrosion.

Enfin, l'inhibiteur adjuvant engendre la formation de nouveaux produits à base de phosphate dans le mortier (principalement : $Ca_3H_2(P_2O_7)_2$, H_2O et $CaHPO_4$, $2H_2O$). La disparition des hydrates usuels du ciment entraine une légère diminution de la résistance à la compression du béton. Et de son module d'élasticité. Néanmoins, le présence de ces composés phosphatés bloque les pores du mortier et freine la diffusion des chlorures. Il d'ensuit une amélioration de la résistance de la corrosion du mortier armé en milieu 3% NaCl. L'ensemble de ces résultats a montré clairement que cet adjuvant demeure recommandé pour la protection des armatures contre la corrosion en milieu chloruré.

MOTS-CLES: Corrosion, acier, mortier, chlorure, inhibiteur Na_3PO_4, émission acoustique.

Laboratoire (s) de recherche : Matériaux ingénierie et science MATEIS-RI2S

Directeur de thèse: Hassane IDRISSI (INSA-Lyon)

Président de jury : Mohamed Kadri YOUNES (FST, Tunisie)

Composition du jury :
Mohamed Kadri YOUNES (FST, Tunisie), Juan CREUS (Université de la Rochelle, France), Ismail KHATTECH (FST, Tunisie), Patrice BERÇOT (ENSMM, France), Leila DHOUIBI (IPEIT, Tunisie), Hassane IDRISSI (INSA Lyon, France), El-Mustafe REZRAZI (IUT, France).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés

RÉSUMÉ :

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier l'efficacité d'un inhibiteur à base de phosphate, Na_3PO_4, sur l'amorçage de la corrosion des armatures du béton. L'étude a été réalisée moyennant des méthodes électrochimiques et d'analyse de surface associées à l'émission acoustique et à la technique de la cellule de diffusion.

L'évaluation de l'efficacité de l'inhibiteur en milieu simulant le béton a été réalisée en utilisant une nouvelle méthode de prétraitement de l'armature et de suivi de la corrosion. Il apparaît qu'en présence de Na_3PO_4 le rapport critique $[Cl^-]$ / $[OH^-]$ d'amorçage de la corrosion par piqûre atteint une valeur (R=15) nettement supérieure à celle sans utilisation de Na_3PO_4 (R ~ 0,6). L'inhibition est due à la formation d'un film renfermant des composés phosphatés ($FePO_4$, $(PO_4)_2Fe_3$, $8H_2O$) qui bloque les sites anodiques actifs de l'acier, et augmente de façon significative sa résistance à la corrosion localisée. Pour un rapport R > 15, la dépassivation est liée à la présence d'une forte teneur en chlorure dans le milieu et conduit à terme, à la destruction quasi générale du film formé au préalable sur la surface de l'acier.

La technique de cellule de diffusion a permis d'étudier, principalement, la cinétique de diffusion des ions Cl^- dans un mortier confectionné sans et avec Na_3PO_4. La présence du phosphate dans le mortier entraîne une réduction du coefficient de diffusion des ions chlorures, et un accroissement important de la période d'amorçage du processus de corrosion.

Enfin, l'inhibiteur adjuvant engendre la formation de nouveaux produits à base de phosphate dans le mortier (principalement : $Ca_3H_2(P_2O_7)_2.H_2O$ et $CaHPO_4.2H_20$). La disparition des hydrates usuels du ciment entraine une légère diminution de la résistance à la compression du béton, et de son module d'élasticité. Néanmoins, la présence de ces composés phosphatés bloque les pores du mortier et freine la diffusion des chlorures. Il s'ensuit une amélioration de la résistance de la corrosion du mortier armé en milieu 3 % NaCl. L'ensemble de ces résultats a montré clairement que cet adjuvant demeure recommandé pour la protection des armatures contre la corrosion en milieu chloruré.

Keywords: *Corrosion, steel, mortar, chloride, Na_3PO_4 inhibitor, acoustic emission.*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0025/these.pdf
© [H. Nahali], [2015], INSA de Lyon, tous droits réservés