



Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport.

Bruno Huet

► To cite this version:

Bruno Huet. Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport. . Matériaux. INSA Lyon, 2005. Français. NNT: . tel-01618988

HAL Id: tel-01618988

<https://theses.hal.science/tel-01618988>

Submitted on 18 Oct 2017

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

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

Thèse

Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir le grade de **Docteur**

Formation doctorale :
Génie des matériaux : Microstructure, Comportement mécanique, Durabilité

École doctorale : École doctorale matériaux de Lyon

Par
Bruno HUET
(Ingénieur INSA Lyon)
Soutenue le 28 octobre 2005 devant la Commission d'examen

Jury MM.

B. BAROUX	Professeur (INP Grenoble)	Président
D. DAMIDOT	Professeur (Ecole des Mines de Douai)	Examineur
H. IDRISSE	Maître de Conférences Habilité (INSA de Lyon)	Directeur de Thèse
V. L'HOSTIS	Ingénieur de Recherche (CEA Saclay)	Examineur
R. OLTRA	Directeur de Recherche (CNRS)	Rapporteur
C. RICHET	Ingénieur de Recherche (CEA Saclay)	Invité
G. SANTARINI	Directeur de Recherche (CEA Paris)	Invité
B. TRIBOLLET	Directeur de Recherche (CNRS)	Rapporteur

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
	<u>CHIMIE DE LYON</u> Responsable : M. Denis SINOU	M. Denis SINOU Université Claude Bernard Lyon 1 Lab Synthèse Asymétrique UMR UCB/CNRS 5622 Bât 308 2 ^{ème} étage 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.44.81.83 Fax : 04 78 89 89 14 sinou@univ-lyon1.fr
E2MC	<u>ECONOMIE, ESPACE ET MODELISATION DES COMPORTEMENTS</u> Responsable : M. Alain BONNAFOUS	M. Alain BONNAFOUS Université Lyon 2 14 avenue Berthelot MRASH M. Alain BONNAFOUS Laboratoire d'Economie des Transports 69363 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Alain.bonnafous@ish-lyon.cnrs.fr
E.E.A.	<u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> M. Daniel BARBIER	M. Daniel BARBIER INSA DE LYON Laboratoire Physique de la Matière Bâtiment Blaise Pascal 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.64.43 Fax 04 72 43 60 82 Daniel.Barbier@insa-lyon.fr
E2M2	<u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2 M. Jean-Pierre FLANDROIS	M. Jean-Pierre FLANDROIS UMR 5558 Biométrie et Biologie Evolutive Equipe Dynamique des Populations Bactériennes Faculté de Médecine Lyon-Sud Laboratoire de Bactériologie BP 1269600 OULLINS Tél : 04.78.86.31.50 Fax 04 72 43 13 88 E2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDIIS	<u>INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE</u> http://www.insa-lyon.fr/ediis M. Lionel BRUNIE	M. Lionel BRUNIE INSA DE LYON EDIIS Bâtiment Blaise Pascal 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.60.55 Fax 04 72 43 60 71 ediis@insa-lyon.fr
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u> http://www.ibcp.fr/ediss M. Alain Jean COZZONE	M. Alain Jean COZZONE IBCP (UCBL1) 7 passage du Vercors 69367 LYON Cedex 07 Tél : 04.72.72.26.75 Fax : 04 72 72 26 01 cozzone@ibcp.fr
	<u>MATERIAUX DE LYON</u> http://www.ec-lyon.fr/sites/edml M. Jacques JOSEPH	M. Jacques JOSEPH Ecole Centrale de Lyon Bât F7 Lab. Sciences et Techniques des Matériaux et des Surfaces 36 Avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex Tél : 04.72.18.62.51 Fax 04 72 18 60 90 Jacques.Joseph@ec-lyon.fr
Math IF	<u>MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE</u> http://www.ens-lyon.fr/MathIS M. Franck WAGNER	M. Franck WAGNER Université Claude Bernard Lyon1 Institut Girard Desargues UMR 5028 MATHEMATIQUES Bâtiment Doyen Jean Braconnier Bureau 101 Bis, 1 ^{er} étage 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.27.86 Fax : 04 72 43 16 87 wagner@desargues.univ-lyon1.fr
EGA	<u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://www.lmfa.ec-lyon.fr/autres/MEGA/index.html M. François SIDOROFF	M. François SIDOROFF Ecole Centrale de Lyon Lab. Tribologie et Dynamique des Systèmes Bât G8 36 avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex Tél : 04.72.18.62.14 Fax : 04 72 18 65 37 Francois.Sidoroff@ec-lyon.fr

REMERCIEMENTS

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire d'études du comportement des bétons et argiles (LECBA) du CEA de Saclay sous la direction universitaire du laboratoire de physico-chimie industrielle (LPCI) de l'INSA de Lyon. Je tiens à remercier Christophe Gallé et Bernard Normand, respectivement directeurs de ces deux laboratoires, de m'avoir offert les possibilités matérielles et l'encadrement scientifique nécessaires à l'accomplissement de ce travail de thèse.

Cécile Richet et Damien Féron m'ont accueilli au sein service SCCME du CEA de Saclay pendant le stage de DEA puis pendant la thèse. Je les remercie tout particulièrement pour leur soutien de ma candidature en thèse et leur confiance en mes capacités à mener à bien ce travail.

Que M. Bernard Baroux, professeur à l'ENSEEG, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, accepte m'a profonde reconnaissance. Je remercie vivement M. Roland Oltra, Directeur de recherche au CNRS, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

M. Bernard Tribollet, Directeur de recherche au CNRS et rapporteur de cette thèse, m'a accordé un temps précieux afin de discuter de mon travail, en général et d'impédance électrochimique, en particulier. Je le remercie pour ses nombreux conseils et pour les discussions fructueuses.

Je remercie également M. Denis Damidot, professeur à l'école des Mines de Douai et examinateur de cette thèse d'avoir évalué avec intérêt et rigueur mon travail de thèse en général et plus particulièrement les résultats concernant la composition chimique d'une pâte de ciment carbonatée.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. Hassane Idrissi, directeur universitaire de cette thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée depuis ma dernière année d'étude à l'INSA jusqu'à la thèse. Je le remercie pour son soutien, sa disponibilité ainsi que son encadrement scientifique rigoureux, le tout malgré la distance qui nous a séparés. Le ton est parfois monté lors de nos nombreuses discussions, du fait de notre engagement total, mais il en est toujours résulté des conclusions positives et fructueuses.

Valérie L'Hostis m'a encadré au jour le jour au sein du LECBA. Sa confiance, sa motivation, les qualités scientifiques et humaines de son encadrement et son ouverture d'esprit ont soutenu mon travail et mon moral au long de ces trois ans. Je la remercie de m'avoir transmis la culture de la communication scientifique et celle de la recherche en équipe projet. Ce fut un plaisir et une chance de profiter du dynamisme qu'elle a su insuffler à toute l'équipe de recherche associée au projet CIMETAL.

Ces remerciements ne seraient pas complets si une place en ces lignes n'était pas accordée à Gérard Santarini, Patrick LeBescop et Hughes Peycelon. Leur soutien et leur encadrement scientifique respectivement relatifs à la corrosion et à la chimie cimentière ont été également déterminants dans la

rigueur et l'originalité de ce travail. Je remercie M. Santarini pour le temps qu'il m'a accordé et la rigueur scientifique et terminologique qu'il m'a enseignée. Je suis profondément reconnaissant envers Hughes et Patrick de m'avoir introduit dans le monde de la chimie cimentière. Je m'excuse pour les entrées intempestives dans leur bureau et les remercie d'avoir fait de moi un fidèle utilisateur de EditCHESS et Hytec !

Je tiens à remercier également tous ceux avec qui j'ai pu travailler ou discuter occasionnellement de mes recherches. Je pense tout particulièrement à Ludovic Bellot-Gurlet (roi du μ -Raman), à Frédéric Miserque (maître de l'XPS et des présentations PowerPoint) mais également à Mickael DesCostes, Benoit Bary, Stéphane Perrin, Christian Bataillon...

Mention spéciale pour Olivier P., la crème des collègues de bureau : toujours patient, tolérant et disponible pour m'aider avec un problème sur Word ou écouter mes réflexions à voix haute ! Et mention spéciale également pour Marie S. et William G. avec qui ce fut plaisir de partager des moments de franche rigolade et de m'évader le temps d'une pause, bien loin des préoccupations de thésard.

Enfin un special thanks to Caroline M., Christine S., Christophe D., Françoise H., Gaetan T., Lionel S., Marc R., Mylène B., Philippe P., Pierre B., Pierre V., toujours présents pour m'aider pour une gâchée de ciment, pour usiner des électrodes, pour dépanner la DRX, pour me prêter un manomètre ou du câble électrique gainé... mais également pour rigoler un coup et détendre l'atmosphère !

Ces trois ans de labeur n'auraient jamais abouti sans le soutien de mes amis et de ma famille.

Merci à Cora pour son soutien sans faille, pour avoir supporté toutes mes humeurs, pour m'avoir remonté le moral dans les nombreux moments d'hésitation, pour accepter mon indécision et mon goût de l'aventure.

Merci aux bœufs (Basti, Bed, Daniel, et Jérôme pour le lecteur inaverti) : 15 ans déjà et toujours présents même quand je leur parle de ciment, d'acier ou de corrosion ! Et puis toute la bande des heureux INSA'liens qui de gré ou de force est montée travailler à Paris : Bert, Max, Tristan, Pierrot, Fabio, Claire, Fred M...sans oublier ceux qui sont plus loin en France ou à l'étranger Seb, Flo, Armelle, Fred O., J-C ...

Merci Maman, merci Papa de m'avoir fait tel que je suis. Merci pour ces 26 années à m'élever, m'éduquer, m'aimer. Je ne suis que le modeste miroir de vos êtres : avant d'être fiers de moi, vous pouvez être fiers de vous ; ma réussite est avant tout la votre.

Merci à Nicolas et Axelle, Merci à Olivier et Sophie qui ont toujours eu des mots gentils, des mots de soutien pendant ces trois années. Merci de m'avoir invité chez vous pour bricoler ; ces moments, à mettre la main dans la poussière (de ciment !) et à transpirer - marteau et ciseau ou bien scie circulaire dans les mains-, me furent salutaires.

Merci à mes grand-parents, Pady et Madine, qui nous ont malheureusement quittés récemment. Ils ont toujours témoigné un intérêt discret mais certain pour les études et l'avenir de leurs petits-enfants. J'ai également une pensée émue pour ma grand-mère maternelle, Mamie ; sa pensée et ses idées m'accompagnent dans la vie.

Et un grand Merci aux petits derniers de la famille, mes neveux Thibaud, Corentin et Hugo : votre joie de vivre et vos sourires m'enchantent. Vous êtes bien jeunes et pourtant vous avez déjà accompli quelque chose : soutenir votre tonton !

LISTE DES FIGURES

Figure I.1-1 : Diagramme de phase correspondant au système $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ à l'équilibre à 25°C [5]...	36
Figure I.1-2 : Evolution de la teneur en carbonate en fonction du pH : a) système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ouvert, $P_{\text{CO}_2} = 0,3$ mbar, b) système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ fermé $\Sigma(\text{HCO}_3^-) = \text{cste}$	37
Figure I.1-3 : Diagramme de phase correspondant au système $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ à l'équilibre à 25°C [8]...	38
Figure I.1-4 : Domaine de stabilité de l'ettringite ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaOSO}_3.11\text{H}_2\text{O}$), de l'hémicarboaluminate ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.0,5(\text{CaOCO}_2).12\text{H}_2\text{O}$) et du monocarboaluminate ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaOCO}_2.11\text{H}_2\text{O}$) de calcium projeté dans le plan sulfate – carbonate [10].	39
Figure I.1-5 : Variation des quantités de portlandite et de carbonate de calcium avec la durée d'exposition à l'air (20°C, 65% HR) [11].	40
Figure I.1-6 : Structure cristalline de l'ettringite ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3(\text{CaOSO}_3).32\text{H}_2\text{O}$) : (a) colonnes d'octaèdres de $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ et de $\text{Ca}(\text{OH})_6^{4+}$ et de l'eau H_2O (gris). (b) anions (SO_4^{2-}) et molécules d'eau fixés dans les canaux entre ces colonnes, vu suivant l'axe [001]. [15].....	41
Figure I.1-7 : Structure cristalline du monosulfoaluminate de calcium ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaOSO}_3.11\text{H}_2\text{O}$) : (a) feuillet d'octaèdres de $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ et de $\text{Ca}(\text{OH})_6^{4+}$, projetés suivant [001]; (b) anions (i.e. SO_4^{2-}) et molécules d'eau entre les feuillet [15].	41
Figure I.1-8 : Evolution de la composition lors de la carbonatation d'une poudre synthétique d'ettringite ($T = 25^\circ\text{C}$, 100 % HR) [24].	42
Figure I.1-9 : Avancée du front de carbonatation en extérieur et en intérieur. Résultats thermogravimétriques (ATG) et front de virage de pH [35].	44
Figure I.1-10 : Effet de la composition de la solution sur le pH de la solution pour différentes pressions partielles de CO_2 [30].	45
Figure I.2-1 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de l'humidité relative a) Evaluation expérimentale [1], b) Schéma théorique représentant les divers mécanismes [53] : R_E , résistance de l'enrobage, R_A et R_K , résistances associées aux transferts de charge anodique et cathodique.	49
Figure I.2-2 : Schéma du système de corrosion caractéristique identifié d'après l'étude d'analogues archéologiques [71].	51
Figure I.3-1 : Courbe intensité potentiel du fer, a) NaOH 1M, $dE/dt = 0,5 \text{ mV/s}$ [86] ; b) Tampon borate pH = 8,3, (.....) évolution de l'épaisseur du film avec le potentiel, $dE/dt = 5 \text{ mV/s}$ [91].	54
Figure I.3-2 : Influence de la température et de la vitesse de rotation de l'électrode sur le comportement électrochimique du fer dans une solution de 0,75 M KHCO_3 et 0,05 M K_2CO_3 . $dE/dt = 25 \text{ mV/s}$, a) 25°C, b) 75°C [94].	55
Figure I.3-3 : a) Dépendance au pH de la hauteur du pic pII ipII pour différentes compositions de solutions de carbonate (variation du pH et de la force ionique), ($\otimes$) 2,5 M KHCO_3 , ($\oplus$) 0,75 M KHCO_3 , ($\odot$) 0,25 M KHCO_3 , ($\circ$) 0,075 M KHCO_3 . Les lignes continue (—) et pointillée (...), indiquent	

respectivement les concentrations constantes en KHCO_3 et K_2CO_3 [74], b) solubilité du FeII dans une solution de KHCO_3 [96].	56
Figure I.3-4 : a) Evolution du potentiel de piqure avec le pH (différents rapports $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) pour différentes teneurs en sulfate,	57
Figure I.3-5 : Composition molaire du dépôt de produits de corrosion en fonction du potentiel appliqué par spectrométrie infrarouge (1 heure de polarisation, 80°C , 1 M NaHCO_3 , $0,5\text{ M Na}_2\text{CO}_3$) [80].	59
Figure I.3-6 : Evolution du potentiel redox (E_h V/ENH) lors de l'oxydation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en présence de sulfate et de carbonate. Concentrations en HCO_3^- comprises entre $0,03$ et $0,18\text{ mol/L}$ [84].	60
Figure I.4-1 : Représentation schématique du profil de potentiel dans la couche passive [113].	63
Figure I.4-2 : Représentation schématique de l'évolution du courant de réduction de l'oxygène (—) et de la densité de courant de corrosion (---) pendant un cycle d'humidification/séchage [115].	64
Figure I.5-1 : Schéma simplifié de l'interface armatures/béton carbonaté.	66
Figure II.1-1 : Vue au microscope optique de la microstructure de l'acier FeE500 révélée par une attaque au Nital.	69
Figure II.1-2 : Macrographie des éprouvettes d'acier FeE500.	70
Figure II.1-3 : Format des barreaux utilisés pour la corrosion. Aspect après dégraissage.	70
Figure II.1-4 : Image du système de retournement des échantillons de mortier pendant la prise.	74
Figure II.2-1 : Schéma en coupe longitudinale des éprouvettes utilisées pour l'étude de l'effet de l'état de surface initiale (en mm).	75
Figure II.2-2 : Schéma de montage des éprouvettes instrumentées.	76
Figure II.2-3 : Test de faisabilité des éprouvettes instrumentées pour le suivi de la corrosion en humidité relative : a) positionnement initial des électrodes dans le flacon, b) positionnement des armatures après mise en place du matériau cimentaire.	77
Figure II.2-4 : Suivi électrochimique dans la boîte à gants : a) connexion électrique et potentiostat ex-situ, b) vue des éprouvettes dans la boîte à gants avec les connexions électriques en câble blindé.	77
Figure II.2-5 : Vitesse normalisée de corrosion et de carbonatation en fonction de l'humidité relative (d'après Verbeck [30] et Tuutti [1]).	78
Figure III.1-1 : Evolutions minéralogiques prévues par la thermodynamique lors de la carbonatation d'une pâte de ciment Portland	92
Figure III.1-2 : Evolution du pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment, au cours de la carbonatation. Influence de la teneur en alcalin.	93
Figure III.1-3 : Evolution des concentrations totales (a, c, d, e, f) de la solution interstitielle et de la pression partielle de CO_2 , (b) au cours de la carbonatation. a) ΣHCO_3^- , c) ΣCa^{2+} , d) ΣSiO_2^0 , e) $\Sigma\text{Al}(\text{OH})_4^-$, f) ΣSO_4^{2-} .	94
Figure III.1-4 : Système $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ouvert, $P_{\text{CO}_2} = 0,3\text{ mbar}$: influence de la teneur en alcalin sur le pH d'équilibre.	97

Figure III.1-5 : Système $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{SO}_3$ ouvert, $P_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ mbar}$: influence de la dissolution partielle d'ettringite sur le pH d'équilibre.....	98
Figure III.1-6 : Diagramme Eh/pH du système $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$. $\Sigma\text{Fe} = 100 \text{ } \mu\text{mol/kg}$, 25°C . Phases considérées : $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 et FeOOH	100
Figure III.1-7 : Diagramme Eh/pH du système $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, $\Sigma[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ } \mu\text{mol/kg}$, 25°C . Phases considérées : FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 et FeOOH . a) Système fermé $\Sigma[\text{HCO}_3^-] = 1 \text{ mmol/kg}$, b) Système ouvert $P_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ mbar}$	101
Figure III.1-8 : Diagramme Eh/pH du système $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, Système ouvert $P_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ mbar}$, 25°C , $\Sigma[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ } \mu\text{mol/kg}$, $\Sigma[\text{SiO}_{2(\text{aq})}] = 1 \text{ mmol/kg}$. Phases considérées : FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 , FeOOH et $3(\text{FeO})_4(\text{SiO}_2)\text{H}_2\text{O}$	102
Figure III.1-9 : Diagrammes Eh/pH du système $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{SO}_3$, Système ouvert $P_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ mbar}$, 25°C , $\Sigma[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}] = 100 \text{ mmol/L}$. Phases considérées : FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 et FeOOH , FeS et FeS_2 . a) Réduction de sulfate impossible, b) réduction de sulfate en sulfure possible mais formation de sulfure de fer impossible, c) réduction de sulfate en sulfure et formation de sulfure de fer possibles.....	103
Figure III.1-10 : Solubilité de la goethite en fonction du pH de la solution interstitielle. Résultats identiques dans les systèmes $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2$ (pH fixé par la teneur en alcalin) et $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{SO}_3$ (pH fixé par la dissolution partielle de l'ettringite).....	105
Figure III.1-11 : Evolution de la concentration totale en ions ferreux dans les systèmes $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2$ et $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{SO}_3$	106
Figure III.1-12 : Complexation des ions ferreux à l'équilibre avec la sidérite en fonction du pH. a) système $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2$ (pH fixé par la teneur en alcalin), b) système $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{SO}_3$ (pH fixé par la dissolution partielle de l'ettringite).....	107
Figure III.2-1 : Superposition des courbes de polarisation pour l'acier FeE500 immergé dans les solutions P1 et P2; ($V_b = 0,2 \text{ mV/s}$).....	108
Figure III.2-2 : Superposition des courbes de polarisation pour l'acier FeE500 immergé dans les solutions S1, S3 et P3; ($V_b = 2 \text{ mV/s}$).....	109
Figure III.2-3 : Courbes de polarisation pour l'acier FeE500 immergé dans les solutions P3 et P 4; ($V_b = 0,2 \text{ mV/s}$).....	110
Figure III.2-4 : Courbes de polarisation obtenues par polarisation d'un échantillon FeE500 dans la solution P3, influence de la vitesse de balayage.....	111
Figure III.2-5 : Evolution de la densité du courant de palier ($i_{E=0/\text{V/ECS}}$ au balayage aller) et de la densité du courant maximale du pic pI (i_{pI}) en fonction de la vitesse de balayage dans la solution P3.	112
Figure III.2-6 : Suivi de potentiel de corrosion libre de l'acier FeE500 immergé dans les solutions S1, S3, et S5 pendant une durée de quarante jours.	113

Figure III.2-7 : Macrographie de la surface des échantillons d'acier FeE500 immergés dans les solutions S1 (a), S3 (b) et S5 (c) pendant trois mois.....	114
Figure III.2-8 : Spectre du fer 2p 3/2 caractéristique des zones ayant conservé leur aspect métallique après immersion au potentiel de corrosion libre de l'acier FeE500.....	115
Figure III.3-1 : Evolution des potentiels de corrosion libre de l'acier FeE500 dans les solutions S1 et S2 (a) et dans les solutions S3 et S4 (b) : mise en évidence du rôle des silicates.	117
Figure III.3-2 : Evolution des potentiels de corrosion libre de l'acier FeE500 dans les solutions S2 et S7 (a) et dans les solutions S4 et S8 (b) : mise en évidence du rôle des sulfates.	118
Figure III.3-3 : Observation macroscopique des échantillons d'acier FeE500 ($\varnothing$ 16 mm) après trois mois d'immersion dans les solutions de pH $\approx$ 8 a) S1, b) S2, c) S7, et celle de pH $\approx$ 9,4 d) S4, e) S3, f) S8.....	119
Figure III.3-4 : Observation macroscopique de l'échantillon d'acier FeE500 ($\varnothing$ 16 mm) après trois mois d'immersion dans S7, mise en évidence de zone de dépôt blanc.	120
Figure III.3-5 : Macrographie des échantillons corrodés ($\varnothing$ 16 mm) après élimination des produits de corrosion dans un bain de Clark, a) S1, b) S2, c) S7, d) S4, e) S3, f) S8.....	121
Figure III.3-6 : Analyse sur coupe transversale de l'interface de l'acier FeE500 immergé dans la solution S1 durant cinq mois. a) image MEB, b) cartographie du fer et c) cartographie du calcium.	122
Figure III.3-7 : Analyse sur coupe transversale de l'interface de l'acier FeE500 immergé dans la solution S2 pendant cinq mois. a) cartographie du fer, b) cartographie du calcium et c) cartographie du silicium.	122
Figure III.3-8 : Analyse sur coupe transversale de l'interface de l'acier FeE500 immergé dans la solution S4 pendant cinq mois. a) image MEB, b) cartographie du fer et c) cartographie du silicium.	123
Figure III.3-9 : Analyse sur coupe transversale des zones corrodées préférentiellement de l'acier FeE500 immergé dans la solution S4 pendant un mois.	123
Figure III.3-10 : Analyse des raies non identifiées sur les diagrammes de DRX obtenues d'après les produits formés dans les solutions S2, S3, S4, S7 et S8. Comparaison avec les résultats de la littérature.	125
Figure III.3-11 : Image en microscopie optique de la couche d'oxyde formée dans la solution S1 après cinq mois d'immersion, a) agrandissement du liseré externe, spectres Raman du liseré externe orange (b) et du liseré externe brillant (c).	126
Figure III.3-12 : a) Agrandissement de la zone frontalière entre une boursoufflure de produits de corrosion formée en surface de l'acier immergé dans la solution S2 durant cinq mois, le substrat métallique et la résine, b) spectres Raman de la zone riche en calcium, c) spectres Raman de la zone correspondant aux oxydes de fer.	127
Figure III.3-13 : Spectres Raman caractéristiques des oxydes formés dans le cas de la solution d'immersion S4.	128
Figure III.3-14 : Evaluation de la vitesse moyenne de corrosion (perte de masse) de l'acier FeE500 dans les solutions S1, S2, S3, S4, S7 et S8 après des durées d'immersion de 7, 14, 30 et 85 jours.....	129

Figure III.3-15 : a) Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance de l'interface acier FeE500/solution S1 : évolution avec la durée d'immersion, b) Représentation logarithmique de la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence.	131
Figure III.3-16 : a) Représentation de l'impédance de l'interface acier FeE500/solution S2 dans le plan de Nyquist : évolution avec la durée d'immersion. b) Représentation logarithmique de la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence.	132
Figure III.3-17 : Représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist a) interface acier FeE500/solution S3, b) interface acier FeE500/solution S4 c) Représentation logarithmique de la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence (solution S4).	133
Figure IV.1-1 : Schéma du transport et de la consommation de l'oxygène dans la couche poreuse de produits de corrosion recouvrant le métal.	147
Figure IV.1-2 : Evolution du coefficient de diffusion effectif en phase vapeur en fonction du degré de saturation. D'après les résultats expérimentaux de [27] sur pâte de ciment CEM I hydraté $e/c = 0,35$	154
Figure IV.1-3 : Evolution de l'épaisseur critique avec le degré de saturation en eau S_r du milieu cimentaire. Détermination graphique du mécanisme de contrôle de vitesse de réduction.	155
Figure IV.1-4 : Configuration du calcul pour le transport transitoire d'oxygène.	156
Figure IV.1-5 : Profil de concentration en oxygène dans le milieu poreux carbonaté pour différentes échéances de temps (de 0 à 6 mois).	157
Figure IV.1-6 : Configuration du calcul pour la dissolution de la goethite.	157
Figure IV.1-7 : Profil de concentration en ions ferrique dans le milieu poreux carbonaté pour différentes échéances de temps (de 0 à 6 mois).	158
Figure IV.1-8 : Représentation schématique de la dissolution d'un oxyde ferreux dans un milieu poreux.	159
Figure IV.1-9 : Configuration du calcul pour la dissolution de la sidérite en présence d'un apport d'oxygène. Milieu cimentaire simulé par de la calcite.	161
Figure IV.1-10 : Dissolution de la sidérite dans un milieu poreux simulé par la calcite, a) profil de concentration (unité logarithmique) en ions ferreux/ferriques et en oxygène aqueux, en goethite et du potentiel redox, b) profil de pH et de concentration en bicarbonate, c) profil de la porosité, et de la quantité de calcite dissoute (temps réel : 6 mois, distance en unité logarithmique).	162
Figure IV.1-11 : Configuration du calcul pour la dissolution de la sidérite en présence d'un apport d'oxygène. Milieu cimentaire simulé par de la calcite et du gypse.	163
Figure IV.1-12 : Dissolution de la sidérite dans un milieu poreux simulé par de la calcite et du gypse, a) profil du potentiel redox et de concentration (unité logarithmique) en ions ferreux/ferriques et en oxygène aqueux, en goethite, b) profil de pH et de concentration en bicarbonate, c) profil de la porosité, et de la quantité de calcite dissoute (temps réel : 6 mois, distance en unité logarithmique)	164
Figure IV.1-13 : Evolution de l'épaisseur de sidérite dissoute en fonction de la saturation initiale en oxygène de la solution interstitielle du milieu poreux, a) calcite à saturation, b) calcite et gypse à saturation.	165

- Figure IV.2-1 : Suivi du potentiel de corrosion libre d'une armature enrobée dans une pâte de ciment ($e/c=0,45$) ainsi que du potentiel redox de la solution interstitielle (fil de titane). Etat de surface initiale des armatures : non corrodées et précorrodées dans les solutions S1, S2 et S4..... 169
- Figure IV.2-2 : Diagramme d'impédance de l'éprouvette (métal/ciment hydraté). Armatures non corrodées (a) ou précorrodées dans les solutions S2 et S4 (b) et S1 (c)..... 170
- Figure IV.2-3 : Interface acier/pâte de ciment après 40 jours de cure sous eau. a) armature initialement non corrodée, b) armature précorrodée 5 mois dans la solution S4. A : acier, Ox : phases ferreuses/ferriques, C :pâte de ciment..... 171
- Figure IV.2-4 : Interface acier/pâte de ciment après 40 jours de cure sous eau. Armatures précorrodées 5 mois dans les solutions a) S1, b) S2. A : acier, Ox : phases ferreuses/ferriques, C :pâte de ciment, Ca : calcite..... 172
- Figure IV.2-5 : Spectres Raman caractéristique de l'interface armature précorrodée/pâte de ciment après 40 jours de cure, a) goethite (couche d'oxydes formés dans S1, S2 et S3), b), magnétite (couche d'oxydes formés dans S1 et S2), magnétite partiellement oxydée en goethite ou goethite peu ordonnée : cœur de la couche d'oxydes formés dans c) S2, d) S1..... 173
- Figure IV.2-6 : Analyse d'une pâte de ciment $e/c = 0,5$ après 15 jours de carbonatation avec $HR = 60\%$ et $P_{CO_2} = 0.5$ bar par le test à la phénolphthaléine. Les flèches indiquent la direction de carbonatation. a) image après projection de phénolphthaléine, b) image après ré-humidification de la surface avec de l'eau dé-ionisée..... 176
- Figure IV.2-7 : Carbonatation à 92% HR et $P_{CO_2} = 0,5$ bar. Les flèches indiquent la direction de carbonatation. a) pâte de ciment ($e/c = 0,5$) après 5mois de carbonatation, b) mortier ($e/c = 0,6$; $s/c = 3$) après 4 semaines de carbonatation..... 177
- Figure IV.2-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'une pâte de ciment Portland carbonatée pendant six mois à 92% HR et $P_{CO_2} = 0,5$ bar. Evolutions avec la profondeur de dégradation.. 178
- Figure IV.2-9 : Profil minéralogique d'une pâte de ciment Portland carbonatée pendant six mois à 92% HR et $P_{CO_2} = 0,5$ bar, a) pas d'analyse de $50\ \mu m$, b) pas d'analyse de $1\ mm$ 179
- Figure IV.3-1 : Suivi du potentiel de corrosion libre E_{corr} des armatures enrobées d'une pâte de ciment et d'un mortier pendant les phases de carbonatation accélérée ($P_{CO_2} = 0,5$ bar, $HR = 92\%$, $T = 20^\circ C$) puis de corrosion ($P_{CO_2} = 0,3$ mbar, $HR = 92\%$, $T = 20^\circ C$)..... 181
- Figure IV.3-2 : Analyse macroscopique de l'interface métal/milieu cimentaire carbonaté après 4 mois de corrosion. a) mortier, b) pâte de ciment. C : pâte de ciment, M : mortier, A : acier, CE : contre-électrode. Les flèches indiquent la direction de carbonatation..... 182
- Figure IV.3-3 : Analyse au MEB de l'interface métal/milieu cimentaire carbonaté après 4 mois de corrosion. a) interface métal/mortier, b) interface métal/pâte de ciment. C : pâte de ciment, S : sable, A : acier, Ox : oxydes de fer..... 183

Figure IV.3-4 : Zone corrodée localement à l'interface métal/mortier, a) image au MEB, Cartographie des éléments b) calcium, c) silicium, d) fer, e) oxygène, f) soufre.	184
Figure IV.3-5 : Zone corrodée localement à l'interface métal/pâte de ciment, a) fer, b) oxygène.	185
Figure IV.3-6 : Spectres Raman caractéristiques des zones actives, a) interface métal/oxyde, b) cœur de la couche d'oxyde, c) interface oxyde/pâte de ciment carbonatée.....	186
Figure IV.3-7 : Evolution avec la durée d'exposition des diagrammes d'impédance caractéristiques de l'interface métal/mortier durant les phases de carbonatation et de corrosion, a) diagramme de Nyquist, b) diagramme de Bode (Durée de la période de carbonatation : 150 j.).	187
Figure IV.3-8 : Evolution avec la durée d'exposition des diagrammes d'impédance caractéristique de l'interface métal/pâte de ciment durant les phases de carbonatation et de corrosion, a) diagramme de Nyquist (BF), b) diagramme de Nyquist (TBF), diagramme de Bode : c) module et d) phase (Durée de la période de carbonatation : 150 j.).	189
Figure IV.4-1 : Profil de concentration en ions ferreux et en oxygène en fonction du degré de saturation : a) $S_r < 0,9$, b) $S_r \approx 0,9$, c) $S_r = 1$, en considérant un équilibre thermodynamique local (—) ou un déséquilibre local (...) dans le milieu cimentaire.....	193

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1-1 : Composition élémentaire de l'acier FeE500 obtenue par analyse EDS.....	69
Tableau II.1-2 : Choix des minéraux pour l'élaboration des quatre solutions représentatives de la solution interstitielle d'une pâte de ciment saine (agitées, $T=25^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{CO}_2} = 0$ mbar, quantité de matière en mmol pour 1 litre).....	71
Tableau II.1-3 : Concentration totale des diverses espèces aqueuses des solutions d'étude P1 à P4 (mmole/L). 71	
Tableau II.1-4 : Choix des minéraux pour l'élaboration des huit solutions représentatives de la solution interstitielle d'une pâte de ciment carbonatée (agitées, $T=25^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{CO}_2} = 0,3$ mbar, quantité de matière en mmol pour 1 litre).....	72
Tableau II.1-5 : Concentration totale (mmol/L) des diverses espèces aqueuses des solutions d'étude S1 à S8... 72	
Tableau II.1-6 : Définition des concentrations totales des différentes espèces du système $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{SO}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	73
Tableau II.1-7 : Composition massique élémentaire du ciment Portland (CEM I, 52,5 N, Beaucaire).....	73
Tableau II.1-8 : Caractéristique des enrobages étudiés : rapport eau sur ciment (e/c) et sable sur ciment (s/c) 73	
Tableau II.3-1 : Conditions d'acquisition des courbes intensité potentiel selon les solutions. E_{lc} et E_{la} : limites cathodique et anodique du balayage en potentiel, E_{Tr} : potentiel appliqué lors de la préréduction potentiostatique, $T_{\text{désa}}$ et T_r : durées de la désaération et de la préréduction.	80
Tableau II.3-2 : Dipôles passifs utilisés pour modéliser l'interface métal/milieu et expression littérale de l'impédance complexe.	81
Tableau II.3-3 : Raies caractéristiques considérées pour l'interprétation des diagrammes de diffraction X de la pâte de ciment carbonatée.	83
Tableau II.3-4 : Raies Raman caractéristiques utilisées comme référence de différents oxydes de fer. En gras sont notées les raies les plus intenses.	84
Tableau III.1-1 : Minéralogie d'une pâte de ciment hydraté	90
Tableau III.1-2 : Minéraux carbonatés susceptibles de se former lors de la carbonatation.	91
Tableau III.3-1 : Bilan des phases identifiées à l'aide de la DRX sur les échantillons immergés dans les solutions S1 à S4 et S7, S8 après 2 mois d'immersion au potentiel de corrosion. (* ensemble des raies relevées très peu intenses, ** quantité de produits analysés très faible).....	124
Tableau III.4-1 : Effet couplé de la force ionique et du pouvoir tampon des solutions de carbonate sur le comportement à la corrosion de l'acier FeE500.....	141
Tableau IV.1-1 : Présentation de différents cas de contrôle cinétique selon les valeurs de l'épaisseur L du milieu cimentaire et de l'épaisseur critique E_{crit}	153
Tableau IV.4-1 : Effet des conditions de préparation des éprouvettes sur un essai couplé carbonatation puis corrosion : degré de saturation (S_r) et pression partielle de dioxyde de carbone (P_{CO_2}).	195

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	5
---------------------------	----------

LISTE DES FIGURES.....	9
-------------------------------	----------

LISTE DES TABLEAUX	17
---------------------------------	-----------

SOMMAIRE	17
-----------------------	-----------

INTRODUCTION.....	25
--------------------------	-----------

<i>CHAPITRE I.</i> ETUDE BILIOGRAPHIQUE.....	31
---	-----------

I.1 CARBONATATION DU BETON	34
---	-----------

<i>I.1.1 Etat initial : pâte de ciment hydraté non dégradée</i>	<i>34</i>
---	-----------

I.1.1.1 Hydratation du ciment portland	34
--	----

I.1.1.2 Chimie de la solution interstitielle	34
--	----

<i>I.1.2 Evolutions chimiques.....</i>	<i>36</i>
--	-----------

I.1.2.1 Aspects thermodynamiques	36
--	----

I.1.2.2 Approche expérimentale	40
--------------------------------------	----

<i>I.1.3 Evolution des paramètres hydriques et de transport.....</i>	<i>43</i>
--	-----------

I.1.3.1 Porosité et degré de saturation	43
---	----

I.1.3.2 Profil de carbonatation	43
---------------------------------------	----

<i>I.1.4 Méthodes de vieillissement accéléré.....</i>	<i>45</i>
---	-----------

I.2 CORROSION DE L'ACIER DOUX DANS LE BETON CARBONATE	47
--	-----------

<i>I.2.1 Acier enrobé d'une pâte de ciment saine.....</i>	<i>47</i>
---	-----------

I.2.1.1 Vitesse de corrosion.....	47
-----------------------------------	----

I.2.1.2 Influence de l'état de surface initial	47
--	----

I.2.2 Acier enrobé d'une pâte de ciment carbonatée	48
I.2.2.1 Vitesse de corrosion	48
I.2.2.2 Nature et morphologie de la couche d'oxydes	50
I.3 MECANISMES DE CORROSION DE L'ACIER DOUX	52
I.3.1 Nature des solutions simulées	52
I.3.2 Vitesses de corrosion du fer : activité et passivité	53
I.3.2.1 Influence du pH	53
I.3.2.2 Influence des carbonates	54
I.3.2.3 Influence des sulfates	57
I.3.2.4 Influence des silicates	57
I.3.3 Produits de corrosion	58
I.3.3.1 Nature des produits de corrosion	58
I.3.3.2 Condition de formation des produits de corrosion	59
I.4 MODELISATION DE LA CORROSION DES ACIERS DOUX	61
I.4.1 Les différentes approches de modélisation	61
I.4.2 Modélisation de la corrosion dans le béton	61
I.4.3 Modélisation mécaniste de la corrosion	62
I.4.3.1 Acier doux en milieu argileux réducteur	62
I.4.3.2 Corrosion atmosphérique	63
I.5 CONCLUSION	64
I.5.1 Synthèse de l'étude bibliographique	64
I.5.1.1 Effet de la chimie de la solution interstitielle	64
I.5.1.2 Effet du transport	65
I.5.2 Synthèse de la problématique	65

CHAPITRE II. MATERIEL, METHODES ET CONDITIONS OPERATOIRES

.....	67
II.1 MATERIAUX ET SOLUTIONS D'ETUDE	69
II.1.1 Acier	69
II.1.1.1 Nature de l'acier	69
II.1.1.2 Préparation des éprouvettes	69
II.1.1.3 Etat de surface initial	70
II.1.2 Solutions d'étude	70
II.1.2.1 Solutions de pH élevés (10 à 13)	70

II.1.2.2 Solutions à pH neutre (8 à 9,9)	71
<i>II.1.3 Matériaux cimentaires</i>	73
II.1.3.1 Nature du ciment	73
II.1.3.2 Choix et mise en forme de l'enrobage	73
II.2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	74
<i>II.2.1 Montages électrochimiques</i>	74
II.2.1.1 Acier nu en solution.....	74
II.2.1.2 Acier enrobé immergé en solution.....	75
II.2.1.3 Acier enrobé en humidité relative.....	75
<i>II.2.2 Carbonatation accélérée</i>	78
<i>II.2.3 Préparation des échantillons</i>	78
II.3 METHODES D'ANALYSE	79
<i>II.3.1 Electrochimie</i>	79
II.3.1.1 Suivi du potentiel de corrosion libre.....	79
II.3.1.2 Courbes de polarisation	79
II.3.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	80
<i>II.3.2 Analyses de surface</i>	82
II.3.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	82
II.3.2.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	82
II.3.2.3 Diffraction de Rayons X (DRX).....	83
II.3.2.4 Microscopie Raman.....	83
II.4 CODES DE CALCUL	84
<i>II.4.1 Chimie 0-D : CHESS</i>	84
<i>II.4.2 Chimie-transport : HYTEC</i>	85

CHAPITRE III. INFLUENCE DE LA CHIMIE DE LA SOLUTION

INTERSTITIELLE	87
III.1 ETUDE THERMODYNAMIQUE	90
<i>III.1.1 Carbonatation d'un ciment Portland</i>	90
III.1.1.1 Phases minérales considérées	90
III.1.1.2 Evolutions minéralogiques	91
III.1.1.3 Chimie de la solution interstitielle.....	92
III.1.1.4 Chimie du système hors équilibre	96
III.1.1.5 Conclusion.....	98

III.1.2 Spéciation du fer	99
III.1.2.1 Nature des phases et des espèces aqueuses	99
III.1.2.2 Solubilité des oxydes de fer	104
III.1.2.3 Conclusion.....	107
III.2 CONDITIONS D'AMORÇAGE DE LA CORROSION	108
III.2.1 Comportement électrochimique	108
III.2.1.1 Solution saine non carbonatée.....	108
III.2.1.2 Effet de la teneur en alcalins dans le système NaO/CO ₂ /H ₂ O ouvert.....	109
III.2.1.3 Effet de la teneur en carbonate	110
III.2.1.4 Etude de la stationnarité	111
III.2.2 Suivi de potentiel de corrosion libre	113
III.2.3 Analyses de surface.....	114
III.3 CORROSION A L'ETAT ACTIF.....	116
III.3.1 Suivi du potentiel de corrosion libre.....	116
III.3.1.1 Influence de la présence de silicate	116
III.3.1.2 Influence de la présence de sulfate.....	117
III.3.2 Analyse de l'interface métal/solution.....	118
III.3.2.1 Analyse optique.....	118
III.3.2.2 Observation au microscope électronique à balayage, MEB	121
III.3.2.3 Diffraction des rayons X	123
III.3.2.4 Analyse par microscopie Raman	125
III.3.2.5 Conclusion.....	128
III.3.3 Evaluation de la vitesse et des mécanismes de corrosion.....	129
III.3.3.1 Perte de masse	129
III.3.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	130
III.3.3.3 Conclusion.....	134
III.4 DISCUSSION	135

CHAPITRE IV. INFLUENCE D'UNE BARRIERE DE TRANSPORT..... 143

IV.1 APPROCHE THEORIQUE	146
IV.1.1 Corrosion de l'acier	146
IV.1.1.1 Mécanismes élémentaires	146
IV.1.1.2 Analyse de l'étape réactionnelle limitante	152
IV.1.1.3 Conclusion	155

IV.1.2 Dissolution des oxydes de fer dans le milieu poreux.....	156
IV.1.2.1 Transport d'espèces en régime transitoire.....	156
IV.1.2.2 Dissolution de la goethite.....	157
IV.1.2.3 Dissolution de la sidérite.....	158
IV.1.2.4 Conclusion	166
IV.2 ETAT INITIAL DU SYSTEME.....	168
IV.2.1 Etat de surface de l'acier	168
IV.2.1.1 Suivi de potentiel de corrosion libre	168
IV.2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	169
IV.2.1.3 Analyses de surface.....	170
IV.2.1.4 Conclusion	173
IV.2.2 Carbonatation accélérée du ciment hydraté	175
IV.2.2.1 Evolution chimique.....	175
IV.2.2.2 Evolutions minéralogiques.....	177
IV.2.2.3 Conclusion	179
IV.3 COMPORTEMENT A LA CORROSION.....	181
IV.3.1 Suivi du potentiel de corrosion libre.....	181
IV.3.2 Analyses de surface	182
IV.3.2.1 Analyses macroscopiques	182
IV.3.2.2 Analyse locale	183
IV.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	186
IV.3.4 Conclusion.....	189
IV.4 DISCUSSION	190
 CONCLUSION GENERALE	 197
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 143

INTRODUCTION

Le béton est très largement utilisé dans l'industrie nucléaire, aussi bien sur les centres de production électronucléaire (tour d'aéroréfrigérant des réacteurs) que dans l'aval du cycle du combustible pour le stockage ou l'entreposage des déchets nucléaires. Pour ces applications spécifiques, il est nécessaire de connaître et de prévoir les évolutions physiques et chimiques dans le temps de ce matériau afin de prévenir tout risque délétère lié à la dégradation de ces ouvrages.

Pendant toute la durée pluriséculaire de l'entreposage de déchets nucléaires par exemple, les conteneurs en béton armé sont susceptibles d'assurer notamment trois fonctions :

- la tenue mécanique du surconteneur,
- le confinement des radionucléides et la protection chimique des colis primaires,
- la reprise des colis en fin de période d'entreposage.

Il est donc primordial que ces fonctions ne soient pas réduites et que les propriétés du béton ne soient pas altérées. Or, il s'agit d'un matériau poreux réactif, susceptible de se dégrader physiquement et chimiquement en contact avec son environnement en raison d'un déséquilibre chimique entre ces deux milieux.

Ainsi, en milieu insaturé (à l'atmosphère), cette réactivité peut conduire par exemple à la réduction de section des armatures, à la perte d'adhérence entre matériau métallique et milieu cimentaire ou bien à l'apparition de fissures dans l'enrobage cimentaire. Ces fissures pourraient être dues à des cycles de gel/dégel, humidification/séchage ou, plus vraisemblablement, à la corrosion des armatures en acier.

En effet, l'utilisation du béton est la plupart du temps couplée à celle d'armatures en acier doux pour former des structures composites en béton armé. Dans ces structures, le béton assure la résistance à la compression et la protection des aciers qui, eux, reprennent les efforts de traction et limitent la fissuration, tout en donnant de la ductilité à l'élément composite.

Le scénario de dégradation des structures en béton armé exposées à l'atmosphère, liée à la carbonatation de l'enrobage cimentaire et à la corrosion des armatures (Figure i-1), se déroule en trois phases [1] :

1. Pendant la première phase, les hydrates du ciment se dégradent sous l'effet de l'introduction de gaz carbonique présent dans l'atmosphère. Ce mode de dégradation modifie les caractéristiques physiques et chimiques du béton sans en altérer de façon considérable les propriétés mécaniques. De plus, cette dégradation chimique est limitée par le transport du gaz carbonique en phase gazeuse dans la porosité du milieu cimentaire et progresse donc du milieu extérieur vers le cœur de l'enrobage cimentaire. Pendant cette période, les caractéristiques chimiques du milieu cimentaire au droit de l'armature ne sont pas modifiées, et la vitesse de corrosion des armatures est négligeable (corrosion passive).

2. Le début de la deuxième période (t_d) est conditionné par la modification de la chimie interstitielle au droit de l'armature. Cette modification entraîne une transition dans les mécanismes de corrosion. La vitesse de corrosion n'est alors plus négligeable (corrosion active). Dans ces conditions la croissance d'une couche d'oxydes, produits expansifs, peut générer des contraintes internes sur le matériau cimentaire.
3. L'apparition de la première fissure débouchante marque le début de la troisième période (t_c). Dans le matériau fissuré, dès lors hétérogène, une augmentation de la vitesse de corrosion peut être notée en raison de l'apparition de chemins préférentiels de diffusion.

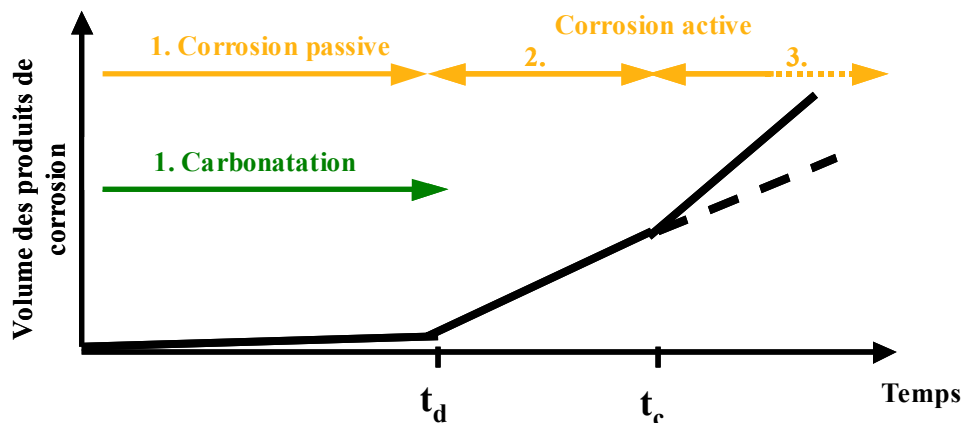


Figure i-1 : Diagramme de Tuutti présentant le scénario de dégradation d'une structure en béton armé en milieu insaturé : t_d date de la dépassivation, t_c date d'apparition de la première fissure [1]

La prédiction à long terme de la dégradation des structures en béton armé par la corrosion de ses armatures nécessite une approche déterministe des mécanismes d'endommagement. Les approches de type Génie Civil permettent d'établir des recommandations validées uniquement sur le court terme par des retours d'expérience mais sont insuffisantes pour établir des prédictions à long terme. In fine, ces modèles mécanistes doivent être intégrés dans des modèles opérationnels couplant la chimie, le transport et la mécanique, permettant d'évaluer l'état de dégradation d'un matériau et l'évolution de ses propriétés résiduelles. A partir de ces données, les performances résiduelles d'une structure ou d'un ouvrage sont déduites.

Dans ce contexte, l'objectif général de ce travail est de comprendre, de décrire et de modéliser les mécanismes de corrosion des aciers doux dans les milieux cimentaires carbonatés après l'amorçage de la corrosion active et avant l'apparition de la première fissure (phase 2). Ce travail de thèse est une contribution à un programme de recherche global et intégré, CIMETAL [2], traitant des

modèles de corrosion, de l'endommagement mécanique et de la validation par des retours d'expériences sur des analogues anciens. Le sujet est développé selon le plan suivant.

Dans le premier chapitre, une revue bibliographique, relative aux différents paramètres contrôlant les mécanismes de corrosion des armatures, est présentée. En particulier, les évolutions physicochimiques du milieu cimentaire au cours de la carbonatation, les mécanismes de corrosion des armatures enrobées de matrice cimentaire carbonaté ou des milieux représentatifs de ce matériau sont synthétisés. Enfin, l'intégration de ces mécanismes dans des modèles de corrosion à long terme des aciers doux est discutée.

Dans le deuxième chapitre, sont présentés les matériaux étudiés, les dispositifs expérimentaux, les protocoles utilisés pour les différents essais, ainsi que la description des méthodes d'analyse numériques et expérimentales.

Les travaux présentés dans les chapitres suivants, aussi bien expérimentaux que théoriques, et sur lesquels l'étude s'est focalisée, ont été menés de façon à mettre en évidence l'effet de la composition chimique de la solution interstitielle et celui du transport de produits ou de réactifs sur le processus de corrosion des armatures.

Ainsi, dans le troisième chapitre, l'influence de la chimie de la solution interstitielle sur les mécanismes de corrosion de l'acier doux est caractérisée. L'objectif est de mettre en évidence l'influence de chaque espèce (pH, carbonate, sulfate, silicate) sur les conditions d'amorçage de la corrosion aussi bien que sur les vitesses de corrosion et la nature des produits de corrosion.

Dans le quatrième chapitre, l'influence des différentes barrières poreuses de transport, entre les armatures et le milieu extérieur (couche d'oxydes, milieu cimentaire), sur la croissance de la couche d'oxydes en fonction du degré de saturation est mise en évidence. En particulier, la caractérisation de l'interface métal/milieu cimentaire, ainsi que des calculs théoriques doivent permettre d'évaluer si le transport de certaines espèces telles que le fer ou l'oxygène contrôle la vitesse de corrosion et/ou la dissolution des oxydes de fer.

Chapitre I.
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'objectif de ce chapitre est de dresser un état des lieux des connaissances sur la corrosion des armatures en acier doux enrobées dans les milieux cimentaires carbonatés et de leur niveau d'intégration dans des modèles de durabilité. De nombreux processus, principalement physico-chimiques et mécaniques, interviennent avant la ruine d'un ouvrage en béton armé par la corrosion de ses armatures. Néanmoins, dans ce travail, on s'intéressera tout particulièrement à l'évolution physico-chimique du système acier/béton.

La corrosion des armatures n'est possible qu'après l'altération chimique de l'enrobage cimentaire. Dans un premier temps, il est donc nécessaire de connaître la nature de ses évolutions chimiques au cours de la carbonatation. En particulier, il s'agit de décrire les évolutions couplées des minéraux du ciment et des espèces aqueuses de la solution interstitielle.

Dans un deuxième temps, des données expérimentales concernant les vitesses et la nature des produits de corrosion relevées dans un béton carbonaté sont présentées. Puis, à partir de ces résultats, les mécanismes majeurs qui contrôlent la vitesse de corrosion, sont distingués.

L'étude de la vitesse de corrosion d'armatures dans un enrobage cimentaire carbonaté intègre de nombreux paramètres, couplés le plus souvent. Ainsi, dans un troisième temps, les études relatives au comportement électrochimique du fer ou d'acier doux en solutions simulées sont présentées. En effet, cette approche permet l'étude découplée de différents paramètres physico-chimiques (nature des espèces aqueuses, conditions de transport).

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous intéressons d'une façon générale, aux modèles développés sur la durabilité des structures en béton armé.

I.1 CARBONATATION DU BETON

Dans cette partie, les données de la littérature relatives à la carbonatation de matériau cimentaire sont exposées. En particulier, il s'agit d'identifier quelle est la chimie d'une pâte de ciment hydraté et comment cette chimie évolue au cours de la carbonatation et en fonction des conditions aux limites. Ensuite, les évolutions prévues par la thermodynamique et celles relevées expérimentalement seront comparées et analysées.

I.1.1 ETAT INITIAL : PATE DE CIMENT HYDRATE NON DEGRADEE

I.1.1.1 Hydratation du ciment portland

Les phases minérales présentes dans le ciment Portland hydraté résultent de l'hydratation du clinker en présence de gypse. Les principaux minéraux du clinker sont [3] :

- Les silicates de calcium : $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$.
- L'aluminate tricalcique : $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$.
- Le ferro-aluminate tétracalcique : $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$.

D'autre part, le clinker contient toujours des alcalins, sous forme de sulfate alcalin, en faible quantité par rapport aux principaux minéraux [4].

Les produits de l'hydratation des silicates de calcium sont des silicates de calcium hydratés ($x\text{CaO}.\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$) notés C-S-H et la portlandite ($\text{CaO}.\text{H}_2\text{O}$), notée C-H (notation cimentaire). Les produits de l'hydratation des phases aluminées sont, en présence de gypse, l'ettringite ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaOSO}_3.32\text{H}_2\text{O}$, noté AFt) et le monosulfoaluminate de calcium ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaOSO}_3.11\text{H}_2\text{O}$, noté AFm). La consommation des sulfates lors de la formation des AFm et AFt implique que les alcalins sont présents sous forme de soude ou de potasse solubles dans la solution interstitielle.

I.1.1.2 Chimie de la solution interstitielle

I.1.1.2.a Système $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$

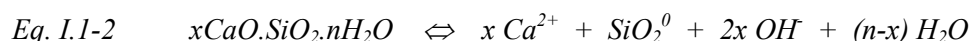
La portlandite est un minéral stable en milieu basique. Dans le système $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$, la présence de portlandite fixe le pH (12,45 à 25 °C) et la concentration en calcium (21 mmol/kg à 25°C) de la solution interstitielle par l'équilibre suivant :



En présence d'alcalin (Na^+ , K^+), ces éléments fixent le pH de la solution interstitielle (13,5). La portlandite fixe alors uniquement la concentration totale en calcium en solution. L'équilibre (Eq. I.1-1) de la portlandite indique que cette concentration décroît de manière significative avec la hausse du pH.

I.1.1.2.b Système CaO/SiO₂/H₂O

Dans le système CaO/SiO₂/H₂O, les silicates de calcium hydratés, $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sont les formes minéralogiques stables à température ambiante. La valeur de x est comprise entre 0,8 et 1,5 pour les formes cristallisées de C-S-H qui apparaissent pour des températures élevées : la jennite, $9\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1,5$), et la tobermorite $14 \text{ \AA} 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0,8$). A l'équilibre (Eq. I.1-2), le pH de la solution croît de 10 à 12,5 lorsque le rapport x croît de 0,8 à 1,5. Les C-S-H sont des phases peu cristallisées dont l'équilibre en solution est complexe. Il a été montré expérimentalement que la concentration en calcium total à l'équilibre croît avec le rapport Ca/Si ($x = \text{Ca/Si}$) des C-S-H [4].



I.1.1.2.c Système CaO/Al₂O₃/SO₃/H₂O

Dans le système CaO/Al₂O₃/SO₃/H₂O, le monosulfoaluminate de calcium ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaOSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) n'est pas une forme stable dans les conditions normales de température et de pression (Figure I.1-1). L'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaOSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) est le seul minéral ternaire stable dans ce système [5].

Dans une pâte de ciment hydraté, la présence de monosulfoaluminate de calcium est souvent identifiée. La coexistence de ces deux minéraux contrôle alors la teneur en aluminat et sulfate en solution à de faibles teneurs.

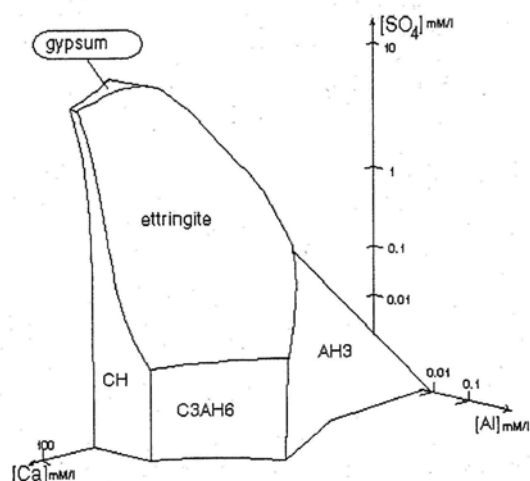


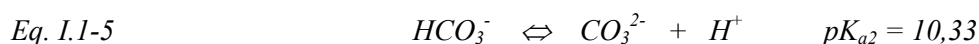
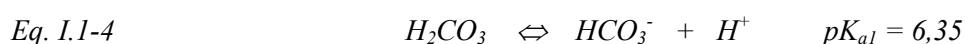
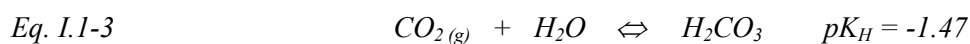
Figure I.1-1 : Diagramme de phase correspondant au système $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ à l'équilibre à 25°C [5].

I.1.2 EVOLUTIONS CHIMIQUES

I.1.2.1 Aspects thermodynamiques

I.1.2.1.a Système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

L'acidification des eaux alcalines exposées au dioxyde de carbone de l'atmosphère est due à l'introduction d'acide carbonique en solution. A pH élevé, cet acide faible est instable et se dissocie en respectant les équilibres suivants :



Le système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ a deux comportements très différents selon que le système est dit ouvert ($P_{\text{CO}_2} = \text{cste}$) ou fermé ($\Sigma \text{HCO}_3^- = \text{cste}^1$) (Figure I.1-2a et b) [6]. En système ouvert, la valeur de pH est fixée par la teneur en alcalin de la solution, alors qu'en système fermé la valeur de pH est indépendante de la teneur en alcalin.

¹ $\Sigma \text{HCO}_3^- = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$

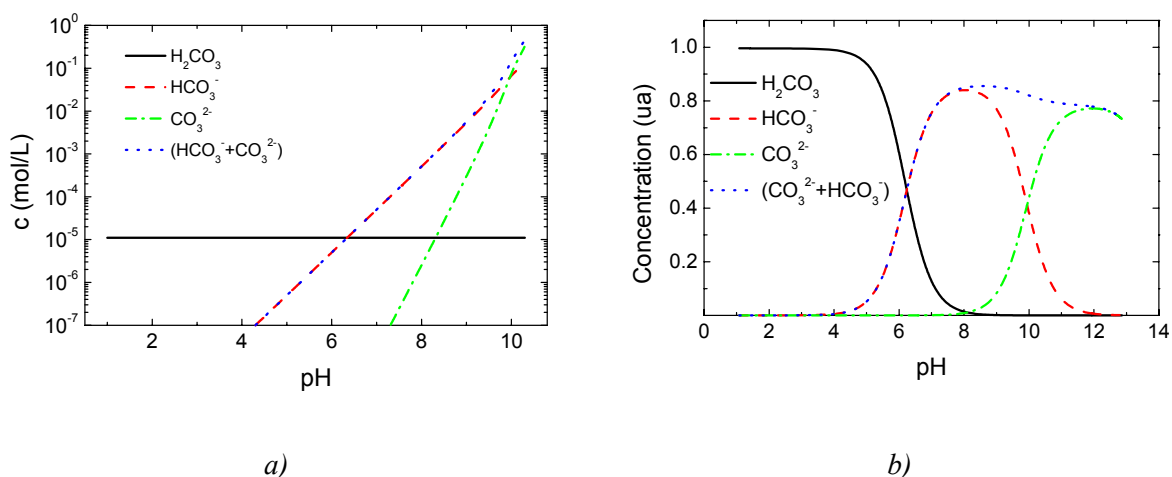


Figure I.1-2 : Evolution de la teneur en carbonate en fonction du pH : a) système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ouvert, $P_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ mbar}$, b) système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ fermé $\Sigma(\text{HCO}_3^-) = \text{cste}$.

De plus, en système ouvert, le système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ est un tampon gazeux : le pH ne peut dépasser 10 (Figure I.1-2a). Par contre en système fermé, des solutions carbonatées sont stables dans la gamme de pH 6 à 14 (Figure I.1-2b).

Toutes les formes de carbonate ne sont pas agressives envers la portlandite. Ainsi, il est important de classer l'agressivité des carbonates envers les pâtes de ciments hydratés [7]. De manière simplifiée, cette agressivité est fonction du rapport $([\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3])/[\text{CO}_3^{2-}]$ (donc du pH) et de la quantité de carbonate dans la solution aggressive (ΣHCO_3^-). En particulier, les eaux agressives sont celles ayant un bas pH et un réservoir de carbonate important.

I.1.2.1.b Système $\text{CaO}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Dans le cas d'une solution en équilibre avec de la portlandite, l'introduction d'une faible quantité de carbonate permet la formation de carbonate de calcium, CaCO_3 . En système fermé, il existe un point invariant pour lequel la portlandite et la calcite coexistent [8] (Figure I.1-3). En ce point, les concentrations totales de calcium et de carbonate dans la solution ainsi que le pH sont fixées respectivement par la portlandite et la calcite. La teneur en carbonate totale de la solution est alors très faible ($6 \mu\text{mol/L}$) [8].

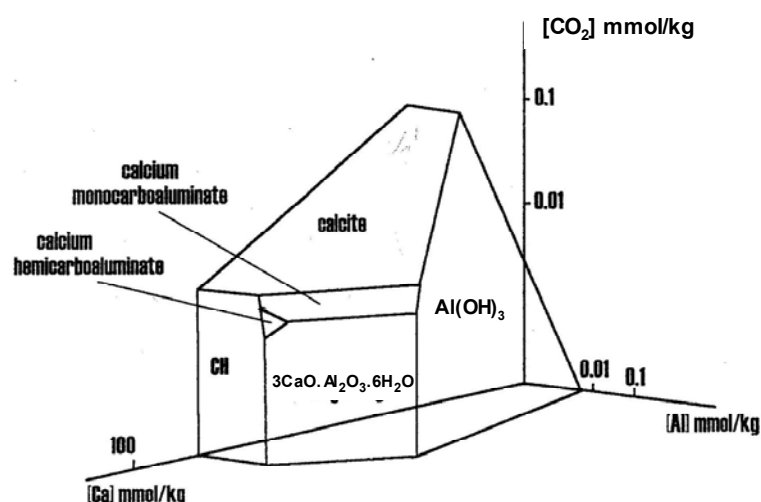
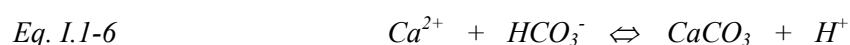


Figure I.1-3 : Diagramme de phase correspondant au système $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ à l'équilibre à 25°C [8].

En système ouvert, à la pression partielle de dioxyde de carbone (notée P_{CO_2}) de l'atmosphère, la portlandite et le carbonate de calcium ne peuvent pas coexister car le pH ne peut être supérieur à 10. Le carbonate de calcium contrôle alors également la concentration en calcium à de faibles teneurs, en raison de sa très faible solubilité (Eq. I.1-6).

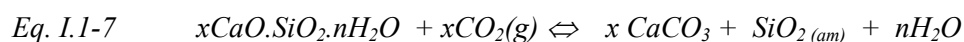


Trois isomorphes du carbonate de calcium existent : l'aragonite, la vaterite et la calcite. Cette dernière est la forme la plus stable dans les conditions standard de température et de pression.

I.1.2.1.c Système $\text{CaO}/\text{CO}_2/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Les C-S-H constituent un réservoir de calcium et de silicate susceptible d'être relargué en solution lors d'une acidification de celle-ci. En système fermé, la calcite et les C-S-H peuvent coexister en solution.

En système ouvert, à la P_{CO_2} de l'atmosphère, les C-S-H ne sont pas stables : ils se dissolvent progressivement pour former un carbonate de calcium et un gel de silice ($\text{SiO}_2(\text{am})$) selon la réaction bilan Eq. I.1-7. Néanmoins, dans ces conditions, la rétention des carbonates par les C-S-H pourrait entrer en compétition avec la formation de carbonate de calcium [9]



I.1.2.1.d Système $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Dans le système $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, plusieurs phases ayant une structure cristalline similaire aux phases AFm et AFt sulfatées sont susceptibles de se former. Ainsi, en présence de carbonate, l'hémicarboaluminate et le monocarboaluminate de calcium ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.0,5(\text{CaOCO}_2).12\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaOCO}_2.11\text{H}_2\text{O}$) sont stables à une température de 25°C (Figure I.1-3). Le tricarboaluminate de calcium ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaOCO}_2.31\text{H}_2\text{O}$) n'est pas stable à température ambiante [8].

Dans le système $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, les travaux de Damidot et Glasser [10] ont mis en évidence l'influence de la compétition entre carbonate et sulfate sur la nature des formes stables des AFm et AFt (Figure I.1-4). L'hémicarboaluminate est stable dans un domaine restreint de concentration en carbonate et en sulfate. Par contre, le monocarboaluminate de calcium est stable dans un domaine de concentration beaucoup plus large en sulfate mais toujours restreint en carbonate. Pour les teneurs en sulfate supérieures à 7.10^{-6} mol/kg, l'ettringite est toujours stable. Les auteurs montrent également que le tricarboaluminate de calcium n'est pas stable dans les conditions standard de température et de pression.

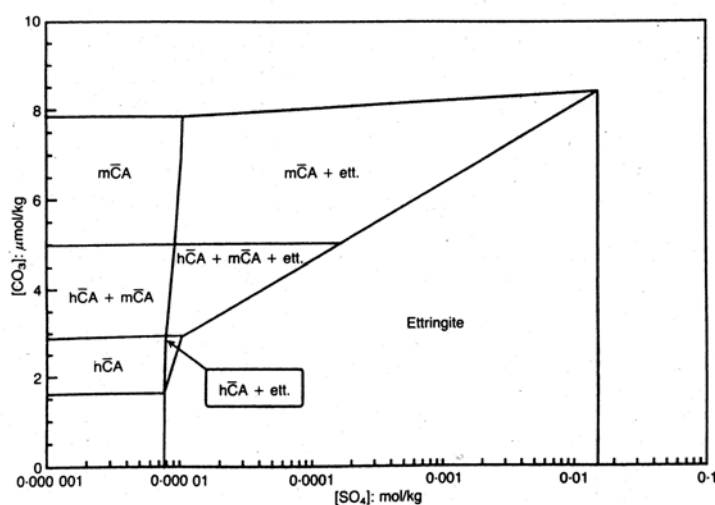


Figure I.1-4 : Domaine de stabilité de l'ettringite ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaOSO}_3.11\text{H}_2\text{O}$), de l'hémicarboaluminate ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.0,5(\text{CaOCO}_2).12\text{H}_2\text{O}$) et du monocarboaluminate ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaOCO}_2.11\text{H}_2\text{O}$) de calcium projeté dans le plan sulfate – carbonate [10].

Les mêmes auteurs [10] remarquent également que les phases AFt et AFm, sulfatées ou carbonatées, ne sont stables que pour des pH élevés. En système ouvert, à la P_{CO_2} de l'atmosphère, il a été expérimentalement montré que ces phases se décomposent en gypse ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$), en gel d'alumine ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et en calcite (CaCO_3) (§I.1.2.2.b).

I.1.2.2 Approche expérimentale

I.1.2.2.a Carbonatation de C-H et C-S-H

La plupart des auteurs a observé que la carbonatation de la portlandite et des silicates de calcium hydratés est simultanée. Les essais de carbonatation sur pâte broyée de ciment hydraté montrent que les grains de C-H et de C-S-H se recouvrent d'une couche de carbonate de calcium qui ralentit la dégradation de ces hydrates. Ainsi Dünster *et al.* [11] montrent que, à faible humidité relative (65%), la portlandite est toujours présente après 80 jours de carbonatation (Figure I.1-5) et que l'avancement de la réaction est sensible à la granulométrie des grains. Grooves *et al.* [12] suggèrent que la structure des C-S-H est conservée malgré leur décalcification, ce qui pourrait être à l'origine de la conservation des propriétés mécaniques des pâtes carbonatées. A long terme, la dissolution de C-H et C-S-H est bien complète : l'état ultime de dégradation correspond à un assemblage minéralogique de carbonate de calcium et de gel de silice.

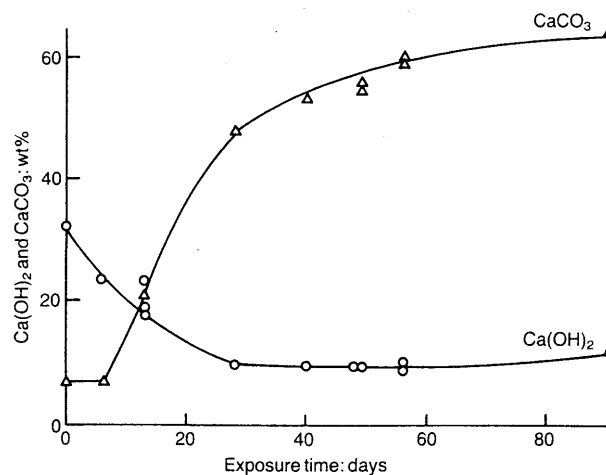


Figure I.1-5 : Variation des quantités de portlandite et de carbonate de calcium avec la durée d'exposition à l'air (20°C, 65% HR) [11].

La nature des différentes variétés allotropiques de carbonate de calcium dépend principalement de l'humidité relative (HR) à laquelle les hydrates se carbonatent. La vaterite se forme préférentiellement à une humidité relative faible (65 %) lorsqu'un très fin film d'eau recouvre la surface des hydrates [13, 14]. L'aragonite est observée très rarement [11-14] : Cet allotrope de la calcite pourrait être un intermédiaire réactionnel lors de la transformation de la vaterite en calcite [13]. Quant à la calcite, elle est identifiée pour les humidités relatives élevées et/ou pour les durées importantes de carbonatation [13, 14].

I.1.2.2.b Carbonatation des AFm et AFt

Les phases AFt et AFm ont des structures cristallines complexes, en colonne pour l'ettringite (Figure I.1-6) et en feuillet pour le monosulfoaluminate (Figure I.1-7) [15]. Pour ces deux structures,

les anions sulfate, situés dans les canaux ou entre les feuillets, sont très mobiles et peuvent être substitués par d'autres anions (OH^- , Cl^- , CO_3^{2-}). La formation de ces phases est étudiée dans divers contextes :

- la cinétique d'hydratation du clinker en présence de granulats calcaire ou d'ajout de carbonate de calcium [16, 17, 18],
- la dégradation par les chlorures : effet de la formation de sel de Friedel (ettringite substituée par les chlorures) sur le transport transitoire de chlorure [19],
- la dégradation par carbonatation [20].

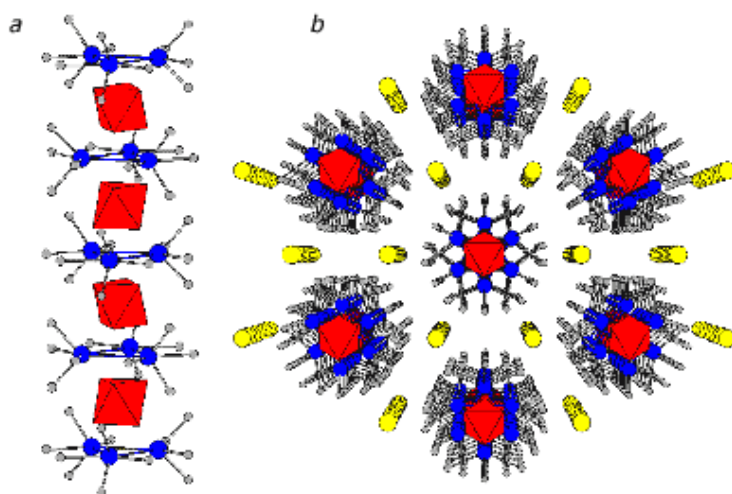


Figure I.1-6 : Structure cristalline de l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{CaOSO}_3) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) : (a) colonnes d'octaèdres de $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ et de $\text{Ca}(\text{OH})_6^+$ et de l'eau H_2O (gris). (b) anions (SO_4^{2-}) et molécules d'eau fixés dans les canaux entre ces colonnes, vu suivant l'axe $[001]$. [15].

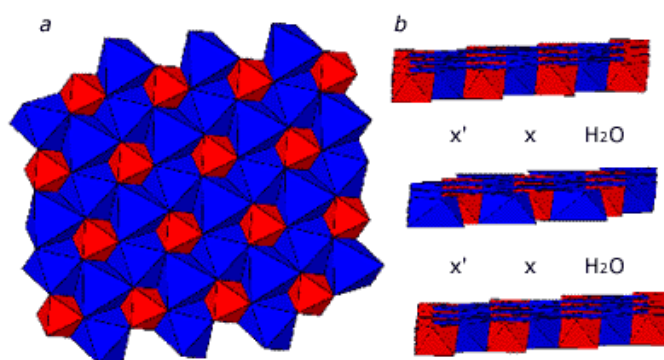


Figure I.1-7 : Structure cristalline du monosulfoaluminate de calcium ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaOSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) : (a) feuillets d'octaèdres de $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ et de $\text{Ca}(\text{OH})_6^+$, projetés suivant $[001]$; (b) anions (i.e. SO_4^{2-}) et molécules d'eau entre les feuillets [15].

Dès les années 60, les travaux de Kroone et Blakey [21] montrent, à partir de leurs résultats d'analyse thermique différentielle (ATD), que les carbonates ne sont pas uniquement sous une forme

stable de carbonate de calcium. Ils suggèrent que d'autres hydrates du ciment puissent fixer des carbonates en phase solide. L'analyse de la structure cristalline de l'ettringite et de celle du monosulfoaluminate de calcium montre la capacité de ces phases à fixer des anions étrangers par substitution des ions sulfate. Les travaux de Pöllmann *et al.* [22] et de Barnett *et al.* [23] ont mis en évidence de larges domaines de miscibilité de CO_3^{2-} et de OH^- dans l'ettringite. En particulier, la structure cristalline de l'ettringite est conservée jusqu'à substitution des deux tiers des sulfates par des carbonates. Au delà, le tricarboaluminate de calcium ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{CaOCO}_2) \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) se forme, bien que cette phase ne soit pas une forme stable à température ambiante (§I.1.2.1.d).

L'étude de la carbonatation de pâtes de ciment hydraté riches en ettringite (à partir de ciment riche en sulfoaluminate de calcium anhydre) a mis en évidence la capacité de l'ettringite à tamponner le milieu par substitution des sulfates du monosulfoaluminate par les carbonates [20]. Ces auteurs proposent également que le carbonate de calcium ne soit formé qu'au stade ultime de la dégradation lorsque tout le monosulfoaluminate a été converti en monocarboaluminate.

La cinétique de carbonatation de l'ettringite a également été étudiée sur poudre synthétique pour différentes humidités relatives, températures [24] et différentes pressions partielles de CO_2 [25]. Grounds *et al.* [24] montrent que, à 100 % HR, la cinétique de carbonatation est lente (55 jours pour épuiser le réservoir d'ettringite) et en deux stades (Figure I.1-8). De plus, la carbonatation de l'ettringite génère les phases dégradées prévues par la thermodynamique : gypse, calcite et gel d'alumine.

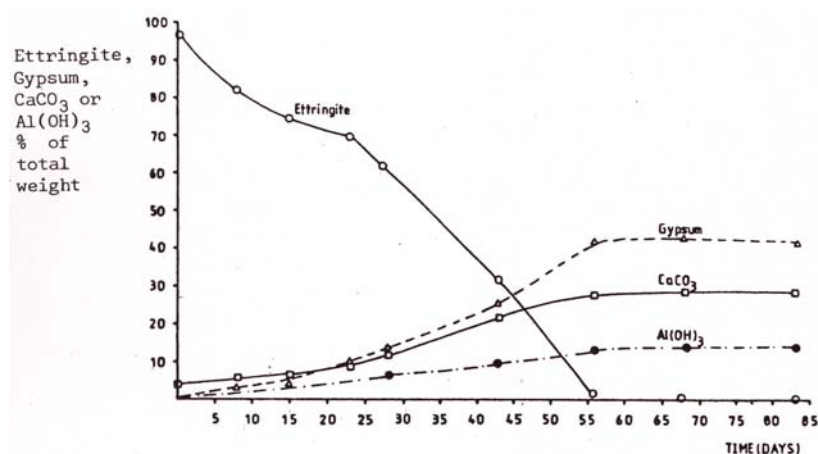


Figure I.1-8 : Evolution de la composition lors de la carbonatation d'une poudre synthétique d'ettringite ($T = 25^\circ\text{C}$, 100 % HR) [24].

Nishikawa *et al.* [26] confirment les résultats de Grounds *et al.* [24] à l'aide d'essais en solution (rapport solide/solution = 3). Ils montrent également la persistance de la structure caractéristique en aiguille de l'ettringite après 10 jours de carbonatation à 95 % HR.

Ainsi le premier stade de la carbonatation de l'ettringite correspond à sa saturation en carbonate. Pendant cette période la dégradation de ce minéral serait limitée par le transport des

carbonates dans ses canaux [24] et la structure en aiguille serait globalement conservée [26]. Puis dans un deuxième stade, l'avancement de la réaction serait contrôlé par la surface réactionnelle.

I.1.3 EVOLUTION DES PARAMETRES HYDRIQUES ET DE TRANSPORT

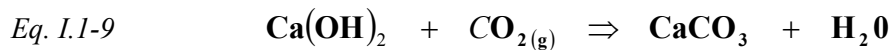
I.1.3.1 Porosité et degré de saturation

La porosité du matériau cimentaire correspond au volume des pores accessible à l'eau, rapporté au volume total du matériau. Le degré de saturation en eau (S) s'exprime comme le volume des pores saturés en eau (ϕ_{eau}), rapporté au volume total poreux (ϕ) :

$$\text{Eq. I.1-8} \quad S_r = \frac{\phi_{\text{eau}}}{\phi}$$

Le degré de saturation en eau a un effet direct sur le transport des gaz par diffusion ou convection. Des essais de diffusion de l'hydrogène gazeux sur des pâtes de ciment saines ont montré une évolution du coefficient de diffusion effectif de $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ à $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ pour un degré de saturation variant respectivement de 0,5 à 1 [27].

La réaction bilan de carbonatation de la portlandite (Eq. I.1-9) indique que de l'eau est libérée dans le réseau poreux. Thiery *et al.* [28] ont vérifié par γ -densimétrie la modification locale du degré de saturation.



Pour un matériau cimentaire à porosité constante, la carbonatation devrait engendrer une expansion volumique du matériau carbonaté de 11% en raison du rapport des volumes molaires de la portlandite et de la calcite. Or, de nombreux auteurs ont mesuré que cette carbonatation engendrait un retrait de la pâte de ciment [29, 30]. L'explication proposée pour ce mécanisme est que la formation du carbonate de calcium a lieu dans les espaces libres du matériau cimentaire, cette formation entraînant une réduction significative de la porosité [31].

Les modèles de carbonatation évaluent que le matériau se resature en eau dans la zone réactionnelle en raison de la réduction de porosité couplée à la quantité d'eau relarguée [32]. Cette resaturation locale a pour effet de ralentir la pénétration du dioxyde de carbone et donc de ralentir l'avancement du front de carbonatation.

I.1.3.2 Profil de carbonatation

La qualité d'un matériau cimentaire, au regard de la carbonatation, s'évalue par sa capacité à ralentir l'avancée du front de carbonatation. Afin de comparer la qualité de différents matériaux

cimentaires, différentes techniques ont été utilisées. Rafaï *et al.* [33] ont comparé six techniques de mesure de carbonatation classiquement utilisées. La technique la plus répandue est le test à la phénolphthaleïne qui permet d'identifier un virage de pH de la solution interstitielle. La microscopie optique (MO) ou électronique (MEB), la volumétrie, l'analyse thermique (ATG/ATD) ou la diffraction des rayons X sont également utilisées.

De manière générale, la plupart des auteurs montrent que la zone de virage de la phénolphthaleïne est toujours en amont de la zone de formation de carbonate de calcium [33, 34, 35]. Parott *et al.* [35] relèvent différentes zones caractéristiques depuis la surface extérieure (Figure I.1-9) :

- zone 1.** zone carbonatée dans laquelle la portlandite a totalement disparu,
- zone 2.** zone mixte où la quantité de carbonate de calcium décroît et celle de portlandite croît,
- zone 3.** zone saine dans laquelle aucune modification minéralogique n'est relevée.

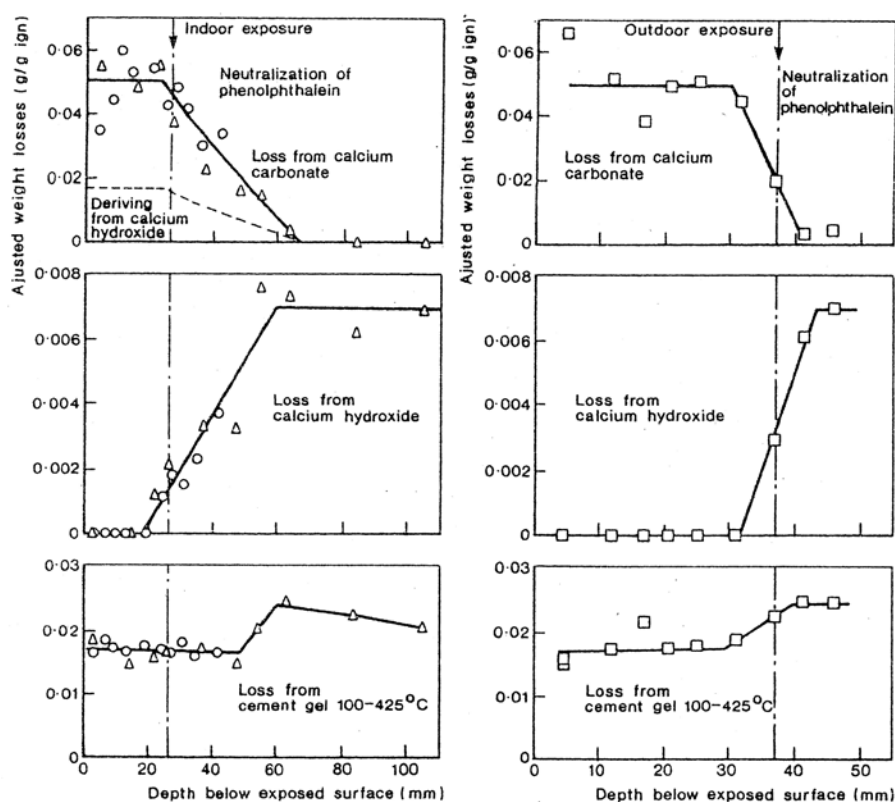


Figure I.1-9 : Avancée du front de carbonatation en extérieur et en intérieur. Résultats thermogravimétriques (ATG) et front de virage de pH [35].

La largeur de la zone mixte est fonction des conditions d'exposition en humidité relative et en pression partielle de CO_2 . Cette zone est de faible épaisseur pour des expositions extérieures (influence de cycles d'humidification/séchage) alors que son épaisseur est beaucoup plus élevée pour des expositions intérieures avec des humidités relatives faibles (70%) (Figure I.1-9). De manière analogue, pour les fortes pressions partielles en CO_2 , cette zone est très large. En effet, lors de tests de carbonatation accélérée, la portlandite est observée à la surface externe [33] ce qui indique que la zone 1 n'existe pas.

La zone révélée par la phénolphtaléine ne coïncide donc pas parfaitement avec la zone totalement carbonatée. Ces résultats mettent en évidence les limites du test à la phénolphtaléine. En effet, le virage de la phénolphtaléine est relevé au milieu de la zone 2 alors que la portlandite est identifiée dans toute la zone.

Dès les années 60, Verbeck [30] s'est interrogé sur la fiabilité des résultats du test à la phénolphtaléine dans le cas de la présence d'alcalin (Na^+ et K^+). Des calculs de pH pour différentes chimies de solution des eaux et différentes pressions de CO_2 montrent que les pH de la solution interstitielle sont de l'ordre de 10, même dans une pâte de ciment carbonatée (Figure I.1-10), en raison de la présence d'alcalin [30]. Cet auteur propose une lixiviation des alcalins dans la zone carbonatée pour expliquer le virage de la phénolphtaléine.

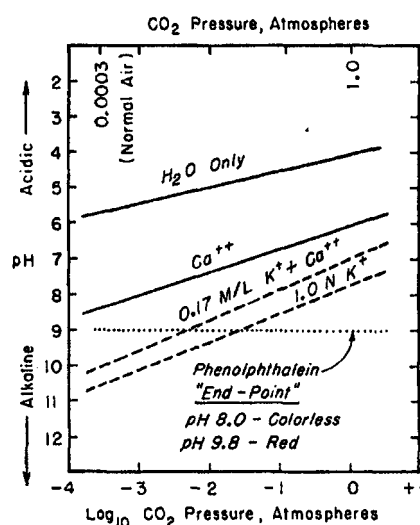


Figure I.1-10 : Effet de la composition de la solution sur le pH de la solution pour différentes pressions partielles de CO_2 [30].

Très peu d'auteurs se sont intéressés à l'analyse de la solution interstitielle d'une pâte de ciment carbonatée avec différentes pressions partielles de CO_2 [36]. L'analyse des solutions est rendue possible par la resaturation lente de disques de pâte de ciment totalement carbonaté (constaté par le virage de la phénolphtaléine) puis leur extraction. Les auteurs montrent un relargage important de sulfate en solution (15 mmol/L) et de faibles teneurs en alcalin. Alors que Verbeck [30] propose une lixiviation des alcalins en surface, Anstice *et al.* [36] suggèrent que les alcalins soient fixés sur le gel de silice résultant de la carbonatation des C-S-H. En effet, les matériaux siliceux ont une grande capacité de fixation des alcalins [37].

I.1.4 METHODES DE VIEILLISSEMENT ACCELERE

La durée de la période d'amorçage de la corrosion [1] est contrôlée par la dégradation du béton. Cette dégradation, due à la carbonatation, est très lente [38, 39]. C'est pourquoi, divers auteurs

ont mis au point des techniques pour accélérer cette phase et ainsi réaliser des essais de corrosion des armatures, dans un enrobage dégradé, sur une échelle de temps raisonnable (annuelle) pour un laboratoire.

La carbonatation ne peut être accélérée par l'introduction simple de carbonate dans le ciment anhydre. En effet, sous cette forme, les carbonates ne sont pas agressifs envers la pâte de ciment hydraté [7]. La carbonatation est donc accélérée en modifiant le degré de saturation des échantillons et/ou la pression partielle de CO_2 dans le milieu extérieur.

Le protocole AFPC-AFREM [40] définit le choix des paramètres pour la carbonatation accélérée. Celui-ci propose les étapes suivantes :

- cure des échantillons pendant 28 jours à une humidité relative supérieure à 95%,
- séchage des échantillons à 40°C pendant 48h,
- carbonatation sous $P_{\text{CO}_2} = 0,5$ bar et $\text{HR} = 63\%$ (solution saline de NH_4NO_3).

Selon les auteurs, la durée et la température de séchage sont également adaptées pour accélérer l'avancement du front de carbonatation. En effet, en suivant le protocole AFPC-AFREM, Miragliotta [41] a obtenu des profondeurs de carbonatation plus faibles que celles obtenues par Thiery *et al.* [28] en prolongeant la durée du séchage. Cette différence a été expliquée par un profil initial différent du degré de saturation des échantillons utilisés dans chacune de ces études.

I.2 CORROSION DE L'ACIER DOUX DANS LE BETON CARBONATE

I.2.1 ACIER ENROBE D'UNE PATE DE CIMENT SAINE

I.2.1.1 Vitesse de corrosion

L'acier enrobé de béton non dégradé présente des vitesses de corrosion très lentes ($< 0,1 \mu\text{m/an}$). Ces faibles vitesses sont dues à une passivation des armatures liée à une très faible solubilité des oxydes. Comme dans le cas de l'acier nu immergé en solution alcaline, une couche dense et fine se forme à l'interface métal/matrice cimentaire [42].

Lorsque les potentiels de corrosion sont faibles ($< -350 \text{ mV/ECS}$), la couche d'oxydes est principalement formée de magnétite. Pour les potentiels supérieurs, la magnétite peut se réoxyder sous forme d'un oxyde ou hydroxyde de valence III [42, 43].

La présence d'oxydes en surface de l'acier (armature initialement précorrodée) influe de manière importante sur la passivation. En effet, cette passivation ne peut intervenir que lorsque les ions hydroxydes libérés lors de l'hydratation du ciment diffusent jusqu'à l'interface interne (interface métal/oxyde). Le temps de transport des ions hydroxydes induit un temps retard sur la passivation, temps pendant lequel le substrat peut s'oxyder aux dépens de la réduction des oxydes de fer [44].

I.2.1.2 Influence de l'état de surface initial

Des armatures corrodées à l'air libre sont souvent utilisées dans l'industrie pour la construction des structures en béton armé. Divers auteurs ont donc étudié l'influence d'une couche superficielle d'oxydes présente initialement sur les armatures, vis-à-vis de la corrosion du substrat en acier [45, 46, 47, 48].

Avila-Mendoza *et al.* [46] ont étudié le comportement à la corrosion d'aciers présentant trois états de surface initiaux : surface polie, surface riche en magnétite (Fe_3O_4) ou riche en hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Dans les deux premiers cas, les armatures se passivent ($i_{\text{corr}} \leq 0,1 \mu\text{A/cm}^2$), alors que dans le dernier cas, la vitesse de corrosion reste toujours élevée ($i_{\text{corr}} \geq 1 \mu\text{A/cm}^2$).

Gonzalez *et al.* [47] remarquent également, que plus la quantité d'oxydes formés initialement dans des solutions salines est importante (g/m^2), plus la densité de courant de corrosion de l'acier est élevée (de 1 à $10 \mu\text{A/cm}^2$). Ils estiment également que l'oxygène dissous dans la solution interstitielle ne peut être le seul oxydant. En effet, le flux maximum d'oxygène est insuffisant pour soutenir des vitesses aussi élevées. Ils émettent l'hypothèse que ces vitesses élevées sont liées à la réduction d'oxydes de fer de valence III.

L'étude de Novak [48] confirme ces résultats expérimentaux [46, 47] sur des durées d'essai beaucoup plus longues (4 ans). Néanmoins, ces auteurs suggèrent que l'oxygène est bien l'espèce oxydante après un séchage partiel de l'enrobage cimentaire. Ils proposent alors que la couche d'oxydes crée un milieu confiné dans lequel les conditions de pH et de potentiel sont telles que la corrosion active est possible.

Compte tenu de ces résultats, à court terme (<100 jours), l'oxydant est l'oxyde de fer III présent en surface alors que, à plus long terme (>1 an), l'oxydant est l'oxygène. La couche d'oxyde restante crée alors un milieu confiné permettant la corrosion active.

Par ailleurs, d'après ces auteurs, la couche d'oxyde initiale peut également influencer l'hydratation du ciment. En effet, Page [49] a proposé qu'une couche de chaux se forme préférentiellement sur la surface des armatures alors que plus récemment, Glass *et al.* [50] ont montré par l'imagerie électronique, que les produits d'hydratation du béton sont homogènes dans tout le volume de l'enrobage.

I.2.2 ACIER ENROBE D'UNE PATE DE CIMENT CARBONATEE

I.2.2.1 Vitesse de corrosion

I.2.2.1.a Influence de l'humidité relative

De nombreux auteurs se sont intéressés à la corrosion des armatures du béton en milieu insaturé. Ces études ont permis de décrire l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de l'humidité relative (HR) [1, 51, 52, 53]. Dans la plupart de ces études, la corrosion active des échantillons est provoquée par l'introduction d'une quantité suffisante de chlorures dans l'eau de gâchage. Néanmoins, des résultats similaires sont relevés par Glass *et al.* [54] pour des échantillons carbonatés.

A l'instar de la carbonatation, la vitesse de corrosion est quasiment nulle lorsque le degré de saturation (S) est, soit très faible, soit très élevé (Figure I.2-1a et b). La vitesse de corrosion est maximum pour une humidité relative proche de la saturation.

En effet, différents auteurs ont mis en évidence qu'au-dessous d'un certain seuil en humidité relative, de l'ordre de 60%, la vitesse de corrosion peut être considérée comme nulle [51, 55]. Cette notion de seuil est à l'origine d'un principe de réparation proposé par le Comité Allemand des Bétons Armés qui propose de sécher l'enrobage carbonaté afin de diminuer les risques de corrosion [56].

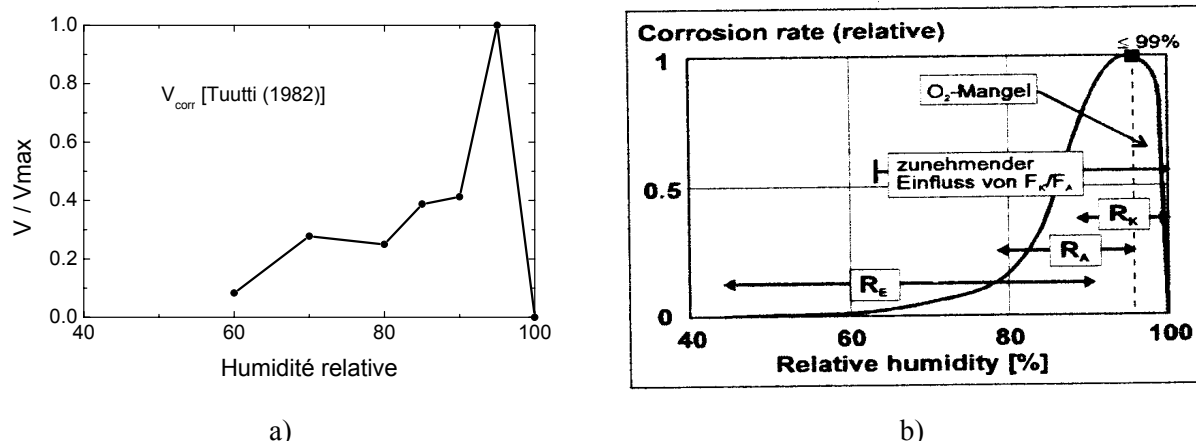


Figure I.2-1 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de l'humidité relative a) Evaluation expérimentale [1], b) Schéma théorique représentant les divers mécanismes [53] : R_E , résistance de l'enrobage, R_A et R_K , résistances associées aux transferts de charge anodique et cathodique.

Des techniques de contrôle de la vitesse de corrosion ont été développées, comme la mesure de la résistivité de l'enrobage. En effet, la résistivité des bétons est proportionnelle à la vitesse de corrosion lorsque l'armature est à l'état actif [51, 52, 55, 57]. Néanmoins, cette méthode est à proscrire dans deux cas :

- béton saturé (résistivité faible) ou bien très sec (résistivité très élevée),
- béton non dégradé (armature à l'état passif) [51].

Le degré de saturation est fonction de l'humidité relative imposée par le milieu extérieur, mais également de la distribution en taille des pores de la pâte de ciment. Ainsi, expérimentalement, pour une humidité relative extérieure fixée, la vitesse de corrosion augmente avec le rapport eau sur ciment (e/c) [51]. Gu *et al.* [58] vérifient que, également à saturation, les vitesses de corrosion sont fonction de la porosité des bétons.

Sur site, les variations saisonnières de l'humidité relative influent effectivement sur les vitesses de corrosion. Par contre, lors de variations journalières de cette humidité, la vitesse de corrosion reste constante car le degré de saturation au droit de l'armature évolue très peu [59, 60], le transport d'eau par capillarité en milieu poreux étant très lent.

I.2.2.1.b Influence de la chimie de la solution

L'influence de la chimie de la solution interstitielle sur les vitesses de corrosion d'armatures enrobées dans un matériau cimentaire est en général étudiée de deux manières différentes : soit la nature du ciment est modifiée, soit les échantillons sont immergés dans une solution agressive vis-à-vis du matériau cimentaire et/ou des armatures.

Par ailleurs, un nombre considérable de travaux s'intéresse à l'effet d'inhibiteurs organiques ou inorganiques sur les vitesses de corrosion. L'étude d'inhibiteurs ne fait pas l'objet de ce travail. Néanmoins, on peut noter les travaux de Hansson *et al.* [61] et Andrade *et al.* [62] concernant la description des mécanismes d'inhibition de la corrosion des aciers dans les bétons.

Alonso *et al.* [63], en utilisant six types de pâtes de ciment carbonatées de manière accélérée, n'ont pas noté d'évolution significative des vitesses de corrosion avec la nature du ciment. Par contre, Montemor *et al.* [64] ont montré une augmentation d'un facteur 10 de la vitesse de corrosion dans un ciment portland contenant 50% de cendres volantes par rapport au même ciment sans cendre. Ces différents auteurs ne distinguent pas l'effet dû à une modification de la microstructure, de l'effet dû à une modification de la chimie de la solution dans le stade ultime de dégradation.

En ce qui concerne l'influence des alcalins, à notre connaissance, aucune étude ne présente l'effet de la teneur en alcalin sur les vitesses de corrosion. Rappelons ici les résultats de Verbeck [30] et Anstice *et al.* [36] qui ont montré que la teneur en alcalin évolue au cours de la carbonatation : celle-ci est inférieure à 1 mmol/L dans une pâte de ciment carbonaté et de l'ordre 0,5 mol/L dans une pâte de ciment saine [36].

Concernant les sulfates, les travaux de Al-Amoudi *et al.* [65, 66] montrent que cette espèce a une influence lorsque l'acier est à l'état actif de corrosion. Bien que les échantillons utilisés pour cette étude soient immergés en solution (enrobage saturé), la vitesse de corrosion augmente jusqu'à un facteur 5 en présence de sulfate. Les auteurs proposent un mécanisme analogue à celui des chlorures : l'espèce agressive contribuerait à une acidification locale dans les zones actives [65]. Néanmoins, la vitesse de corrosion des armatures étant limitée par le transport d'oxygène dans ce cas, on peut attribuer l'augmentation de la vitesse de corrosion à la présence d'un autre oxydant. Ainsi, ces résultats suggèrent que les sulfates puissent être réduits et que leur courant de réduction contribue donc au courant cathodique global.

1.2.2.2 Nature et morphologie de la couche d'oxydes

Les produits de corrosion identifiés sur des armatures enrobées de bétons dégradés diffèrent peu de ceux obtenus sur des aciers doux corrodés à l'air libre.

L'étude de Bartolo Perez *et al.* [67] montre qu'il est difficile d'analyser par diffraction des rayons X (DRX) les fines couches de produits de corrosion sur des armatures enrobées.

En utilisant des bétons de rapport eau sur ciment (e/c) élevé (0,7) exposés à une atmosphère marine, Suda *et al.* [68] ont favorisé la formation d'une couche d'oxydes épaisse ($\approx 750 \mu\text{m}$). L'analyse globale des oxydes formés révèle que le film d'oxydes est principalement constitué de magnétite (Fe_3O_4), de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et de lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) peu cristallines.

Aucune étude exhaustive sur des échantillons de laboratoire de béton armé n'a montré la morphologie et la nature de la couche d'oxydes formée à l'interface acier doux/matériau cimentaire carbonaté. Seuls des échantillons anciens, prélevés sur site, ont fait l'objet de ces analyses.

L'étude par spectrométrie Mössbauer d'échantillons âgés de 65 ans [69] confirme la présence de magnétite et d'oxy-hydroxyde de fer (α - et γ -FeOOH) avec probablement la formation de rouille verte carbonatée préalablement.

L'étude d'analogues archéologiques, âgés de 30 à 1700 ans et issus de sols de surface [70] ou de liants anciens [71], a montré que la nature des oxydes n'est pas fonction de la chimie de la solution interstitielle du liant. En effet, les principaux oxydes identifiés par μ -DRX et spectroscopie μ -Raman sont la magnétite, la maghémite, la goethite et la lépidocrocite, quels que soient les milieux considérés. Ces résultats confirment ceux de Suda *et al.* [68] ainsi que ceux de Duffó *et al.* [69] mais ils précisent que la structure locale de la couche d'oxyde est formée selon deux strates (Figure I.2-2). La première, appelée couche de produits denses (DPL), est située à l'interface interne : elle ne contient que le fer sous forme d'oxy-hydroxyde ferrique avec quelques éléments en traces et avec des marbrures de magnétite. La deuxième, appelée milieu transformé (TM), est formée dans le réseau poreux cimentaire : des profils élémentaires en EDX ont révélé que la quantité de fer décroît rapidement au profit des marqueurs de la matrice cimentaire comme le calcium et le silicium. Dans cette zone les oxy-hydroxydes de fer sont mal cristallisés.

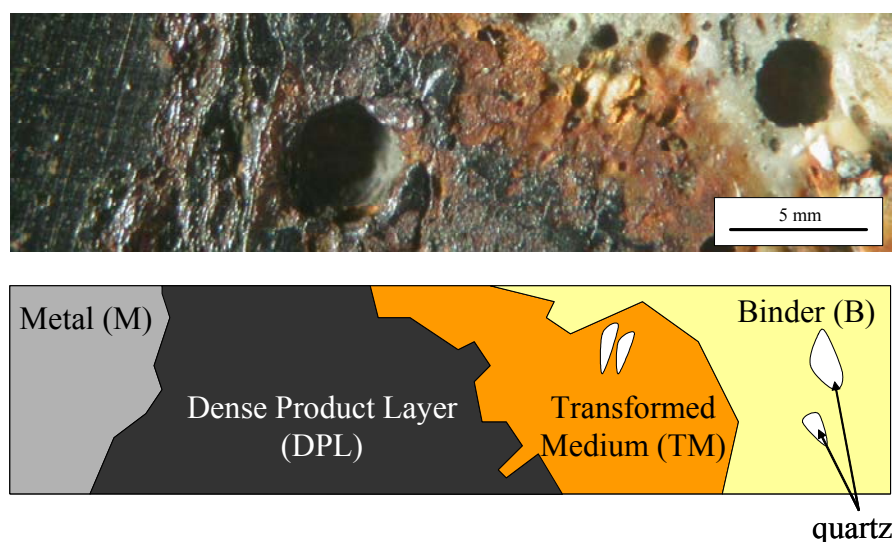


Figure I.2-2 : Schéma du système de corrosion caractéristique identifié d'après l'étude d'analogues archéologiques [71].

Duffó *et al.* [69] proposent deux explications pour la présence de magnétite : soit cette phase est présente initialement sur l'armature car elle s'est formée à l'atmosphère avant la réalisation de la structure en béton armé, soit cette phase s'est formée par réduction de la matrice d'oxy-hydroxyde de fer lors d'une période humide. L'identification de magnétite dans le système est alors un indicateur de

la présence de cycles humidification séchage durant la vie de la structure [72]. Misawa *et al.* suggèrent que la présence de magnétite catalyse la réduction de l'oxygène [73] et augmente ainsi la densité de courant de corrosion.

I.3 MECANISMES DE CORROSION DE L'ACIER DOUX

La caractérisation du comportement à la corrosion de structures en béton armé est conditionnée par le vieillissement physique et/ou chimique de l'enrobage. Afin d'éviter cette étape de conditionnement de l'enrobage de béton, de nombreux auteurs ont choisi de travailler en solution simulant la solution interstitielle du matériau cimentaire. En effet, les essais réalisés en solution facilitent l'étude des mécanismes de corrosion car ils permettent de découpler les effets de la chimie de la solution et ceux du transport (expérience avec électrode tournante RDE).

I.3.1 NATURE DES SOLUTIONS SIMULEES

Le travail en solution simulée doit permettre la mise en évidence des zones de corrosion active et passive (pseudo-passive) du fer (ou de l'acier doux). Ainsi deux grandes familles de solutions sont utilisées dans la littérature pour reproduire les caractéristiques chimiques d'un béton sain ou carbonaté de façon simplifiée :

- solution alcaline pour le béton sain : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation, NaOH ou KOH,
- solution à base de carbonate : NaHCO_3 , Na_2CO_3 .

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

- les chlorures sous forme de NaCl ou CaCl_2 ,
- les silicates sous forme de Na_2SiO_3 ,
- les sulfates sous forme de Na_2SO_4 .

Les solutions à base de carbonate sont toujours réalisées en système fermé. Deux types de solution à base de carbonate sont réalisés [74, 75] :

- Les solutions à pH constant mais à force ionique variable. Dans ces conditions le rapport $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 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 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ est variable mais la somme des carbonates en solution (ΣHCO_3^-) est constante.

Certains auteurs [76] n'ont pas considéré l'évolution du pH avec le rapport $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et la pression partielle de CO_2 , il paraît alors nécessaire de réinterpréter leurs résultats expérimentaux.

Dans la littérature, aucune étude ne présente les résultats relatifs au système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ouvert, à l'équilibre avec la pression partielle de CO_2 de l'atmosphère, pour lequel l'évolution de la teneur en carbonate avec le pH est différente de celle notée en système fermé.

Il est important de noter que de très nombreux auteurs ont utilisé les solutions alcalines avec ajouts de chlorures afin d'étudier les mécanismes de dépassement. 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 [77, 78]. Néanmoins, ces solutions sont utilisées très largement pour simuler de manière simplifiée différents milieux carbonatés où apparaissent des cas de corrosion, tels que :

- corrosion des canalisations de gaz et de pétrole dans les sols en relation avec la corrosion sous contrainte (CSC) de ces structures [79, 80],
- corrosion des aciers doux dans les saumures [81],
- corrosion des aciers doux en milieu géologique dans le contexte du stockage des déchets nucléaires [82].

Ces solutions sont également utilisées pour la synthèse des produits de corrosion intermédiaires du fer (rouille verte chlorurée, sulfatée ou carbonatée) et pour l'étude de leurs propriétés physico-chimiques [83, 84].

Ces travaux permettent d'identifier les paramètres dimensionnant relatifs à la corrosion du fer ou des aciers doux dans les milieux carbonatés, bien que ces solutions simulées ne reproduisent pas fidèlement la chimie de la solution interstitielle d'un béton. En particulier, pour un béton dégradé chimiquement (lixiviation ou carbonatation), la présence non négligeable de silicates en solution pourrait avoir un rôle passivant vis-à-vis de l'armature [85].

I.3.2 VITESSES DE CORROSION DU FER : ACTIVITE ET PASSIVITE

Généralement, deux techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier le comportement électrochimique de métaux en milieu aqueux : les essais potentiodynamiques (courbes de polarisation pseudo-stationnaires) et potentiostatiques. Les résultats sont présentés de façon à mettre en évidence l'effet de chaque espèce présente dans la solution interstitielle sur le comportement électrochimique de l'acier. Cependant, il est important de garder à l'esprit que chaque espèce ne correspond pas à une composante indépendante (pH, carbonate, sulfate, silicate...).

I.3.2.1 Influence du pH

Dans la littérature, il est établi que l'acier en contact avec une solution basique et oxydante se passive [86, 87, 88, 89]. La couche d'oxyde formée est alors très mince, de l'ordre de quelques nanomètres. Néanmoins, les courbes de polarisation présentées dans ces dernières études montrent des

pics d'activité peu intenses pour des potentiels réducteurs. Quant aux études de la passivation du fer ou des aciers non alliés dans des solutions basiques et réductrices, elles mettent également en évidence des vitesses de corrosion très lentes [90].

Les tracés des courbes de polarisation d'un acier doux immergé, d'une part dans des solutions de soude (pH = 14) [86, 87, 88, 89] et d'autre part, dans une solution tampon de borate (pH $\approx$ 8) [91, 92], montrent des pics d'activité pour les potentiels les plus réducteurs et un palier de passivité pour les potentiels les plus anodiques. Ces courbes (Figure I.3-1 a et b) sont caractéristiques d'aciers passivables dans le milieu d'étude utilisé.

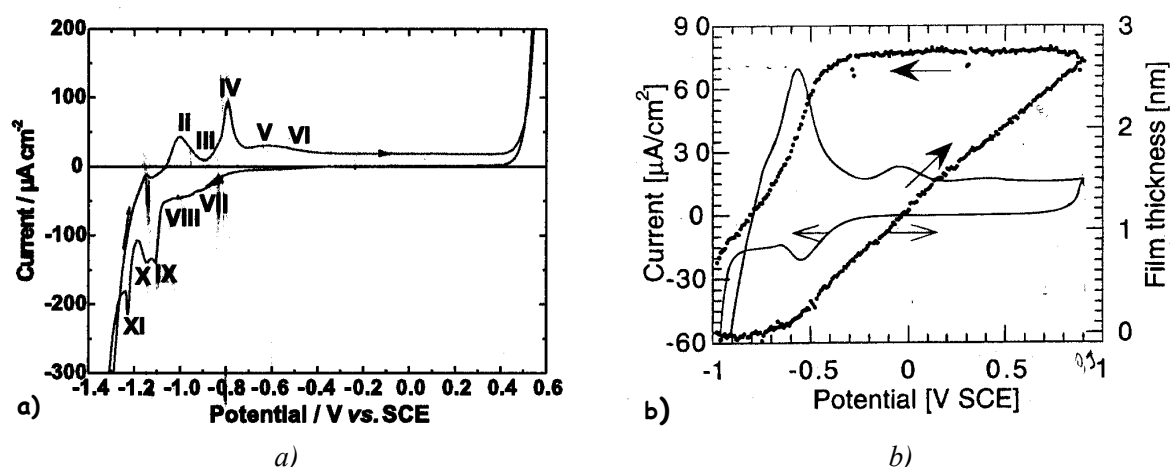


Figure I.3-1 : Courbe intensité potentiel du fer, a) NaOH 1M, $dE/dt = 0,5 \text{ mV/s}$ [86] ; b) Tampon borate pH = 8,3, (.....) évolution de l'épaisseur du film avec le potentiel, $dE/dt = 5 \text{ mV/s}$ [91].

Le rôle de la diminution du pH, comme celui du potentiel redox, de la solution interstitielle d'une pâte de ciment est peu renseigné dans la littérature. A titre d'exemple, aucune étude ne s'est intéressée aux cinétiques d'oxydation de l'acier doux dans des solutions de calcite (pH = 8,3) oxydantes. Par contre, dans des solutions argileuses (pH $\sim$ 7) et oxydantes, les auteurs révèlent des vitesses de corrosion élevées et constantes dans le temps [93].

En conséquence, il est nécessaire de vérifier s'il est possible de transposer les résultats obtenus dans les solutions de bas pH (tampon borate, pH = 8,3) à des solutions représentatives de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire carbonaté ayant un pH équivalent.

I.3.2.2 Influence des carbonates

D'après les travaux de Valentini *et al.* [94], les tracés des courbes de polarisation du fer et des aciers doux dans les solutions de carbonate présentent trois pics d'oxydation (Figure I.3-2) et un palier de passivation pour les potentiels les plus élevés.

Quelles que soient la nature et l'hydrodynamique du milieu, le pic **pI** est attribué par plusieurs auteurs à la formation d'un film d'hydroxyde ferreux adsorbée à la surface [88, 95]. Sa hauteur est proportionnelle à la vitesse de balayage [74].

Le pic **pII** est le plus important. Sa hauteur dépend de la température, de l'hydrodynamique (Figure I.3-2 a et b) et de la concentration de bicarbonate et d'ions ferreux présents dans le volume de la solution interstitielle.

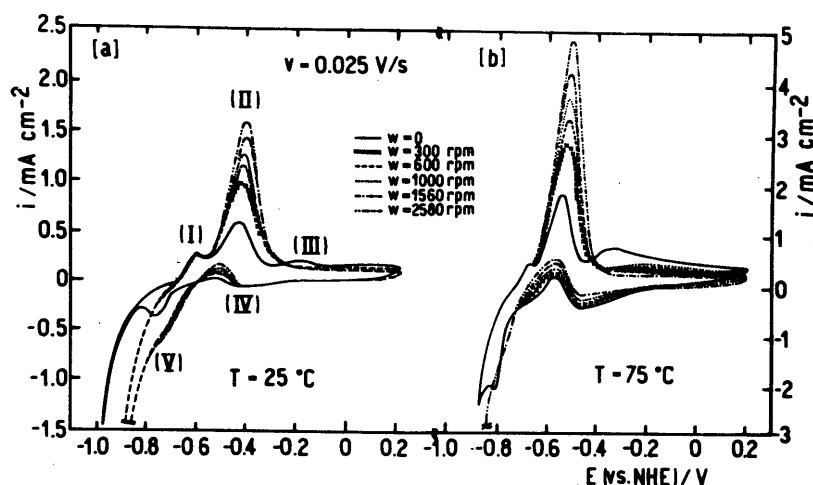


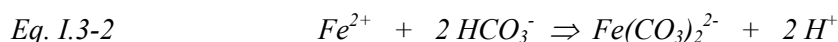
Figure I.3-2 : Influence de la température et de la vitesse de rotation de l'électrode sur le comportement électrochimique du fer dans une solution de 0,75 M KHCO_3 et 0,05 M K_2CO_3 . $dE/dt = 25 \text{ mV/s}$, a) 25°C , b) 75°C [94].

Castro *et al.* [74] montrent que le mécanisme d'oxydation du fer dans l'intervalle de potentiel du pic **pII** est activé par la température. L'énergie d'activation correspondante a été évaluée à environ $5,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

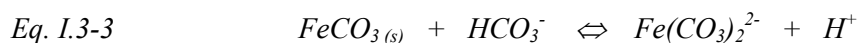
Les mêmes auteurs ont montré que la hauteur du pic **pII** dépend de la concentration en bicarbonate. Par contre, elle est indépendante du pH de la solution (Figure I.3-3 a). Ce résultat est obtenu en faisant varier à la fois le pH des solutions étudiées (c'est-à-dire le rapport HCO_3^- sur CO_3^{2-}) et la quantité totale de carbonate de la solution (ΣHCO_3^-). Plusieurs auteurs ont confirmé ce résultat [74, 96]. Ceux-ci proposent un mécanisme de complexation du Fe^{II} par les carbonates qui augmenterait sa concentration totale en solution. Castro *et al.* [74] proposent la formation du complexe FeHCO_3^+ selon :



Alors que Davies et Burstein [96] proposent la formation du complexe $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ selon :



Ces derniers justifient leur choix en étudiant la solubilité de la sidérite avec la concentration en carbonate (Figure I.3-3 b) à pH fixé. Dans ces conditions, ils montrent que la concentration en ions ferreux est proportionnelle à la concentration de bicarbonate et en accord avec l'équilibre suivant :



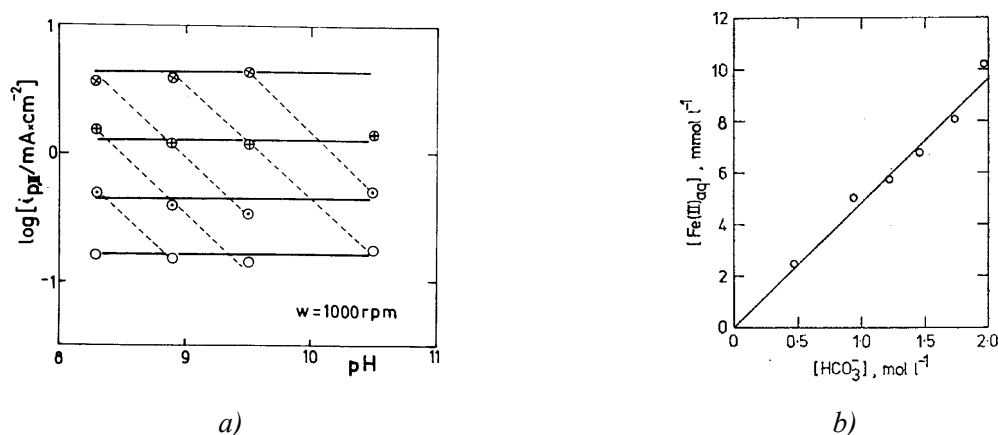


Figure I.3-3 : a) Dépendance au pH de la hauteur du pic pII ipII pour différentes compositions de solutions de carbonate (variation du pH et de la force ionique), ($\otimes$) 2,5 M KHCO_3 , ($\oplus$) 0,75 M KHCO_3 , ($\odot$) 0,25 M KHCO_3 , ($\circ$) 0,075 M KHCO_3 . Les lignes continue (—) et pointillée (...), indiquent respectivement les concentrations constantes en KHCO_3 et K_2CO_3 [74], b) solubilité du FeII dans une solution de KHCO_3 [96].

En utilisant une électrode à disque tournant, ces mêmes auteurs montrent que la hauteur du pic pII croît linéairement avec la racine de la vitesse de rotation. Cette information est caractéristique d'un mécanisme limité par la diffusion [97]. Davies et Burstein [96] confirment ce résultat en ajoutant des ions ferreux dans la solution d'étude. Lorsque la solution est initialement saturée en ions ferreux, ces auteurs notent l'absence de ce pic pII.

Quant au pic pIII, sa hauteur est beaucoup plus faible que celle du pic pII. Par ailleurs, ce pic n'est relevé que pour des solutions non agitées. Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche de diffusion est importante et limite l'évacuation des ions ferreux complexés par les carbonates. Ainsi le pic pIII est attribué à l'oxydation des complexes ferreux carbonatés.

Rangel *et al.* [98, 99] identifient un pic supplémentaire sur les courbes de polarisation dans un domaine de potentiel très proche de l'oxydation du solvant. Ils proposent la formation d'un complexe du Fe^{VI} qui serait stabilisé par la présence de carbonate en solution.

Linter et Burstein [100] se sont intéressés à la branche cathodique de ces courbes de polarisation en milieu carbonate acide. Ces auteurs ont identifié deux domaines : d'une part, pour de faibles surtensions, la densité de courant de réduction de l'eau croît avec la teneur en carbonate et d'autre part, pour des surtensions élevées, la réduction des carbonates est possible mais elle ralentit l'ensemble du processus de réduction par un empoisonnement de la surface de l'acier en monoxyde de carbone (CO).

En résumé, l'ensemble des résultats expérimentaux montre que la réaction ayant lieu dans le domaine de potentiel du pic le plus intense (pII) est contrôlée par un mécanisme diffusionnel. D'autre part, les carbonates complexent les ions ferreux et contribuent à l'activité redox de la solution en milieu acide.

I.3.2.3 Influence des sulfates

Dans le contexte du stockage des déchets nucléaires, Haruna *et al.* [75] se sont intéressés à la présence de sulfate dans les eaux de site naturellement carbonatées. Leurs résultats électrochimiques montrent, d'une part que l'intensité du pic d'activité pII n'est pas influencée par la présence de sulfate et d'autre part que le potentiel de piqûre (Figure I.3-4 a) diminue avec la concentration en sulfate.

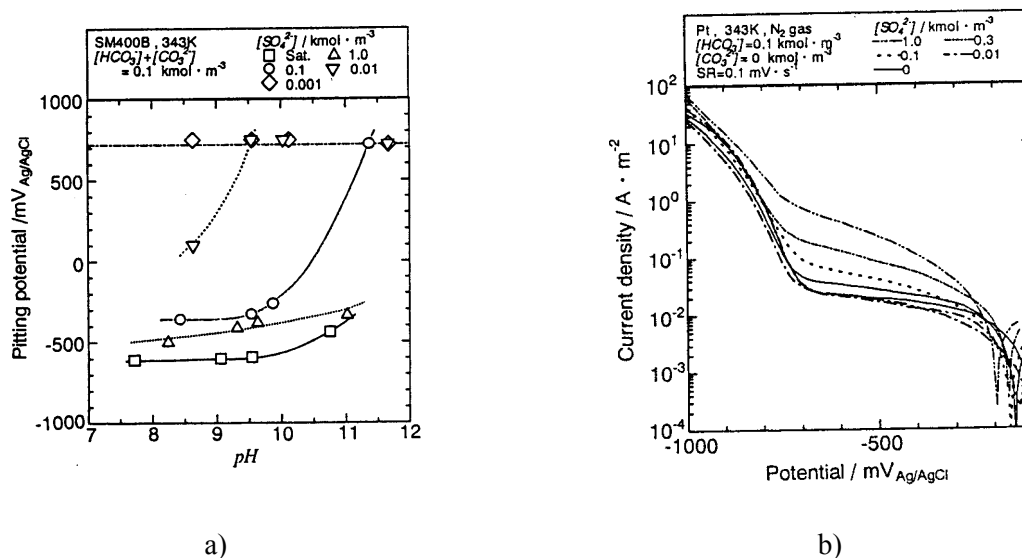


Figure I.3-4 : a) Evolution du potentiel de piqûre avec le pH (différents rapports $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) pour différentes teneurs en sulfate,
b) Evolution avec la teneur en sulfate de la branche cathodique obtenue par polarisation d'une électrode de platine en présence de sulfate.

Par ailleurs, la réduction des sulfates contribue à la densité de courant cathodique global (Figure I.3-4 b) pour des concentrations élevées dans le milieu, supérieures à 100 mmol/L.

En résumé, ces résultats suggèrent que la complexation des ions ferreux par les sulfates est négligeable en comparaison de leur complexation par les carbonates. Par contre pour les teneurs élevées en sulfate, l'activité redox des sulfates doit être prise en compte.

I.3.2.4 Influence des silicates

A notre connaissance, aucune étude n'a caractérisé le rôle des silicates sur le comportement à la corrosion des armatures bien que cette espèce soit présente dans la solution interstitielle d'un béton carbonaté.

La chimie de la silice en solution aqueuse est très complexe. Les silicates sont susceptibles de subir des réactions de polymérisation en solution, fonction du pH. Ainsi il est difficile de décrire les mécanismes d'action des silicates sur la corrosion. Néanmoins plusieurs études semblent montrer que la présence de silicates en solution aurait un effet inhibiteur sur la corrosion. En particulier, l'étude d'Amaral *et al.* [85], montre que la passivation du fer est plus rapide dans les solutions alcalines

(pH=10) contenant des silicates. Ces résultats sont confirmés dans des milieux neutres et réducteurs, caractéristiques de la solution à l'équilibre avec une argile [101].

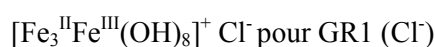
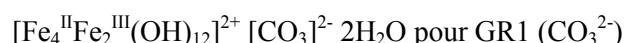
I.3.3 PRODUITS DE CORROSION

I.3.3.1 Nature des produits de corrosion

Deux méthodes sont principalement utilisées et très souvent couplées pour analyser la nature des oxydes formés en surface d'un acier immergé dans une solution simulée : les mesures électrochimiques (courbes de polarisation, réduction galvanostatique) et les analyses de surface in situ ou ex situ.

Il est possible de répertorier les oxydes de fer selon la valence de l'atome de fer dans le réseau cristallin. Ainsi, pour une valence croissante, interviennent les oxydes de fer II, les rouilles vertes, la magnétite et les nombreux oxydes ou oxy-hydroxydes de fer de valence III :

- Les oxydes de fer de valence II : selon la nature du milieu, l'hydroxyde ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) ou la sidérite (FeCO_3) sont identifiés.
- Les rouilles vertes (GR), oxydes de fer de valence II/III, sont des espèces intermédiaires qui interviennent dans l'oxydation des oxydes de fer de valence II. Ces espèces ont été effectivement observées dans des cas de corrosion de canalisations [102]. Ces espèces sont synthétisées en solution de carbonate, faiblement alcaline (pH 8 à 9) et désaérée. Selon la nature des espèces en solution aqueuse, différentes rouilles vertes (GR1 et GR2) carbonatées chlorurées ou sulfatées peuvent se former [84] :



La structure cristalline générale des rouilles vertes correspond à des empilements d'octaèdres de cations ferreux/ferriques entre lesquels sont intercalés des molécules d'eau et différents anions (CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-}). Deux formes de rouille verte existent selon leur réseau de cristallisation : la rouille verte I (GRI) et la rouille verte II (GRII). La stabilité de ces rouilles vertes dépend des concentrations relatives en ions chlorure, sulfate ou carbonate dans la solution. Les rouilles vertes sont très réactives et peuvent s'oxyder très facilement en oxydes de valence plus élevée, comme la magnétite, la maghémite ou la goethite, selon les conditions de potentiel imposé par la concentration d'oxygène à l'interface.

- La magnétite et les oxydes de fer de valence III sont les produits d'oxydation des rouilles vertes. La nature de l'oxyde formé sera principalement fonction du potentiel redox de la solution [84] mais

également des espèces aqueuses en solution. Par exemple l'akaganéite se forme de manière privilégiée dans les milieux chlorurés.

I.3.3.2 Condition de formation des produits de corrosion

Blengino *et al.* [80] et Odziemkowski *et al.* [79] ont caractérisé la nature des oxydes formés à la surface d'acier exposé à des milieux similaires, respectivement constitués d'une part de 1,0 M NaHCO_3 et 0,5 M Na_2CO_3 à 80°C, et d'autre part de 0,5 M NaHCO_3 et 0,5 M Na_2CO_3 à 75°C. Ces auteurs observent la formation de sidérite pour les plus faibles potentiels et des oxy-hydroxydes de fer en milieu oxydant. Ces deux études mettent en évidence l'effet du potentiel sur la nature de l'oxyde formé. Néanmoins, dans la zone de transition actif/passif, pour des potentiels de l'ordre de -650 mV/ECS, Blengino *et al.* [80] ont montré la formation de rouille verte carbonatée à l'aide d'analyses par spectrométrie IR ex-situ (Figure I.3-5) alors que Odziemkowski *et al.* [79], à l'aide d'analyses par spectrométrie Raman in situ, ont identifié la formation de magnétite et non de rouille verte.

A température ambiante, Gui *et al.* [103] ont observé l'effet du potentiel d'électrode sur la nature des produits de corrosion. En particulier, si l'électrode est rapidement portée dans un domaine de potentiel caractéristique d'un état passif (0 mV/SCE), la nature de l'oxyde n'est pas modifiée par une chute du potentiel vers les potentiels plus réducteurs (-400 mV/SCE) : un oxy-hydroxyde ferrique est alors observé. Par contre, si la surface de l'échantillon est lentement portée à -400 mV/SCE depuis le potentiel de préréduction, un oxyde de type rouille verte a été identifié.

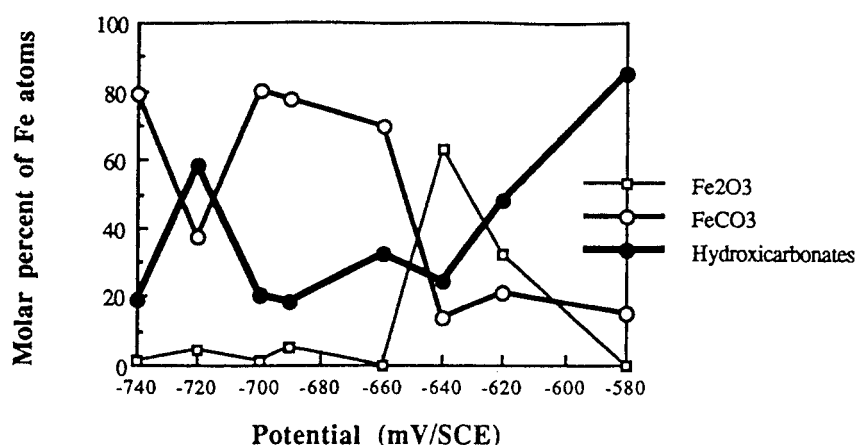


Figure I.3-5 : Composition molaire du dépôt de produits de corrosion en fonction du potentiel appliqué par spectrométrie infrarouge (1 heure de polarisation, 80°C, 1 M NaHCO_3 , 0,5 M Na_2CO_3) [80].

Odziemkowski *et al.* [79] ont relevé que la structure du film formé est très sensible à la durée de polarisation et à la teneur en carbone de l'acier : plus la durée de polarisation est importante et plus la teneur en carbone est faible, plus le film est homogène. Dans des conditions similaires, Blengino *et al.* [80] ont observé une structure du film avec deux couches d'oxydes : la première, formée de FeCO_3 , n'est pas protectrice alors que la seconde, formée de FeOOH , est protectrice.

La synthèse d'oxyde de fer par oxydation homogène d'hydroxyde ferreux ou bien de sulfate ferreux en milieu carbonate ou sulfate a montré la formation de rouille verte en solution [84, 104]. La nature de cette rouille verte, sulfatée ou carbonatée, dépend du rapport de concentration sulfate sur carbonate en solution. Ce type de synthèse confirme la stabilité des rouilles vertes pour des potentiels réducteurs. En effet, l'analyse des phases formées à bas potentiel redox (plateau A, Figure I.3-6), par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer, révèle l'unique présence de rouille verte : le plateau A (Figure I.3-6) est caractéristique de la formation de cette phase.

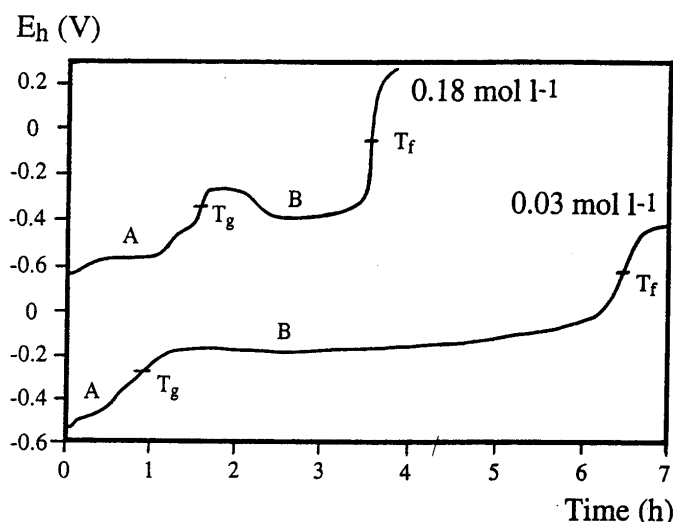


Figure I.3-6 : Evolution du potentiel redox (E_h V/ENH) lors de l'oxydation de $Fe(OH)_2$ en présence de sulfate et de carbonate. Concentrations en HCO_3^- comprises entre 0,03 et 0,18 mol/L [84].

En résumé, la nature des oxydes formés à l'interface métal/milieu est sensible à la nature de la chimie de la solution interstitielle (carbonate, sulfate). En particulier, suivant le potentiel d'électrode, la surface peut se recouvrir d'un oxyde non protecteur ($FeCO_3$) pour les plus faibles potentiels ou bien d'un oxyde protecteur ($FeOOH$) pour des potentiels plus élevés. Ces évolutions très significatives ont lieu dans un domaine très restreint de potentiel d'électrode (de -750 à -600 mV/ECS).

I.4 MODELISATION DE LA CORROSION DES ACIERS DOUX

I.4.1 LES DIFFERENTES APPROCHES DE MODELISATION

Trois approches ont été proposées [93] pour définir des modèles prédictifs de la vitesse de corrosion des aciers doux :

- Approche par le bilan matière : cette approche suppose l'étape limitante de la corrosion connue. L'évolution du système est limitée soit par une espèce en concentration finie (système clos), soit par l'apport d'une espèce (système ouvert). Par exemple, il est possible de calculer la quantité d'oxydes formée lorsque tout l'oxygène du système considéré est consommé ou bien lorsque l'apport d'oxygène est limité par sa diffusion à travers l'enrobage.
- Approche semi-empirique : à partir d'essais en laboratoire reproduisant les conditions du système, des lois d'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps peuvent être définies.
- Approche mécaniste : cette approche repose sur l'intégration dans des modèles analytiques ou numériques des mécanismes élémentaires décrivant l'évolution de l'acier dans son milieu. Ces modèles déterministes nécessitent l'intégration des constantes thermodynamiques et cinétiques, des coefficients de diffusion. Les lois d'évolution issues de ces modèles mécanistes peuvent alors être comparées aux lois semi-empiriques, validées expérimentalement à court terme.

La première approche permet de fixer les ordres de grandeur de vitesse de corrosion prévus. Par contre, elle ne permet pas une description détaillée de l'évolution du système. En particulier la perte de section des armatures n'est pas directement proportionnelle à l'épaisseur du film d'oxydes formé à l'interface métal/milieu cimentaire. En effet, cette épaisseur dépend de la nature de l'oxyde (volume molaire, constante d'équilibre) et des conditions environnementales au droit de l'armature (chimie, humidité relative). Or ces paramètres ne sont pas pris en compte par l'approche bilan matière.

L'inconvénient de l'approche semi-empirique réside dans l'extension du domaine de validité des lois pour des temps beaucoup plus longs que ceux pour lesquels elles ont été évaluées en laboratoire.

L'approche mécaniste apparaît nécessaire pour une description déterministe et complète de l'évolution du système pour des durées pluriséculaires.

I.4.2 MODELISATION DE LA CORROSION DANS LE BETON

Dans la littérature, à notre connaissance, il n'existe aucun modèle mécaniste de corrosion des armatures dans le béton carbonaté. Quelques modèles ont cependant été développés pour décrire la

corrosion des armatures dans les bétons dégradés par les chlorures. Dans ce contexte, les modèles de Bazant [105], Balbanic *et al.* [106, 107] ou Takewaka *et al.* [108] considèrent deux mécanismes :

- Réactions anodique et cathodique délocalisées pour former des « macro-cellules ».
- Transport d'oxygène vers les zones cathodiques.

En ce qui concerne les réactions anodiques et cathodiques ces différents auteurs considèrent la loi d'activation par le potentiel de Butler-Volmer. Le rapport entre les surfaces anodique et cathodique est une donnée d'entrée [107] et non une variable de sortie. Or celui-ci peut avoir une grande influence sur la nature de l'endommagement.

Le transport d'oxygène est évalué en considérant les première et seconde lois de Fick en régime stationnaire. Balbanic *et al.* [107] considèrent une évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène avec le degré de saturation. La condition limite fixée à l'interface métal/milieu cimentaire est l'égalité entre la vitesse de consommation de l'oxygène et le flux d'oxygène à travers l'enrobage. Cette approche a l'avantage de ne pas présupposer la valeur de la concentration en oxygène à l'interface métal/milieu cimentaire comme le proposent Liang *et al.* [109]. Ces derniers considèrent la concentration en oxygène nulle à cette interface.

Ces modèles ne considèrent pas la dissolution d'oxydes de fer par transport des ions ferreux ou ferriques dans la matrice cimentaire. La vitesse de corrosion est directement convertie en perte de métal et en épaisseur de couche d'oxydes en considérant le rapport Pilling-Bedworth (rapport du volume molaire de l'oxyde formé sur le volume molaire du fer métallique). Dans une hypothèse pessimiste, Bazant [105] considère une valeur du rapport de 3 pour évaluer la durabilité des ouvrages.

Les autres modèles concernant la durabilité des ouvrages en béton armé considèrent directement les effets de la corrosion sur le comportement mécanique. Ces modèles considèrent pour la plupart une vitesse de corrosion constante comme donnée d'entrée et évaluent la durée nécessaire à l'apparition de la première fissure [110, 111, 112].

I.4.3 MODELISATION MECANISTE DE LA CORROSION

I.4.3.1 Acier doux en milieu argileux réducteur

Dans le cadre du stockage des colis de déchets nucléaires, un modèle de corrosion des aciers doux dans les argiles est développé afin de prédire le comportement à long terme des aciers doux en milieu géologique profond [113]. Ce modèle considère une couche de produits de corrosion dense, entre le substrat métallique et l'argile. La croissance de la couche d'oxydes est, dans ce cas, limitée par des phénomènes de transport en phase solide. La couche barrière est un film d'oxydes à structure spinelle qui est conducteur électronique. Les particules chargées sont mobiles sous l'effet du gradient de potentiel électrostatique qui s'instaure entre l'interface interne métal/couche d'oxyde et l'interface

externe couche d'oxyde /milieu. Ce gradient de potentiel est lié à la délocalisation des réactions cathodique, à l'interface externe, et anodique, à l'interface interne.

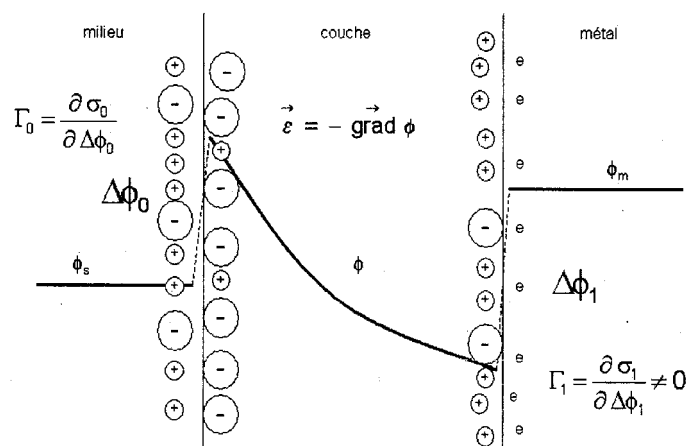


Figure I.4-1 : Représentation schématique du profil de potentiel dans la couche passive [113].

Cette approche est en cours de validation dans le cas de la corrosion en milieu réducteur et pour des températures de l'ordre de 80°C.

I.4.3.2 Corrosion atmosphérique

Andrade *et al.* [59] ont mis en évidence des évolutions saisonnières des vitesses de corrosion des armatures dans des matrices cimentaires dégradées. Ces auteurs proposent que les mécanismes de corrosion des armatures enrobées exposées à l'atmosphère soient analogues aux mécanismes de la corrosion atmosphérique du fer.

Pour modéliser la corrosion à long terme des aciers doux exposés à l'atmosphère dans le contexte de l'entreposage à longue durée, des cycles d'humidification et de séchage sont considérés [114]. Dans ce cas, une couche d'oxydes poreuse, constituant une barrière de transport, limite l'endommagement à chaque cycle [114].

Les modèles mécanistes de la corrosion atmosphérique sont basés sur l'intégration des mécanismes réactionnels limitants associés à chacune des phases d'un cycle d'humidification puis de séchage (Figure I.4-2, [115]) :

1. La phase de **mouillage** est caractérisée par la condensation de l'eau dans la couche d'oxydes. Dans ces conditions, la densité de courant de corrosion élevée est due à la réduction d'oxy-hydroxydes ferriques et non pas à celle de l'oxygène [115].
2. La phase **humide** est caractérisée par une vitesse de corrosion limitée par la diffusion de l'oxygène à travers un film d'eau en surface puis à travers la couche d'oxydes saturée en eau. L'oxygène est réduit sur les oxy-hydroxydes ferriques réduits préalablement pendant la phase de

mouillage et non pas à la surface du métal. En fin de phase humide la densité de courant de réduction augmente du fait de la diminution de l'épaisseur du film d'eau.

3. La phase de **séchage** est caractérisée par l'évaporation progressive de l'eau. La désaturation du réseau poreux entraîne une diminution de la vitesse de corrosion en raison d'un blocage progressif de la réaction anodique. Les oxy-hydroxydes réduits pendant la phase de mouillage se réoxydent.

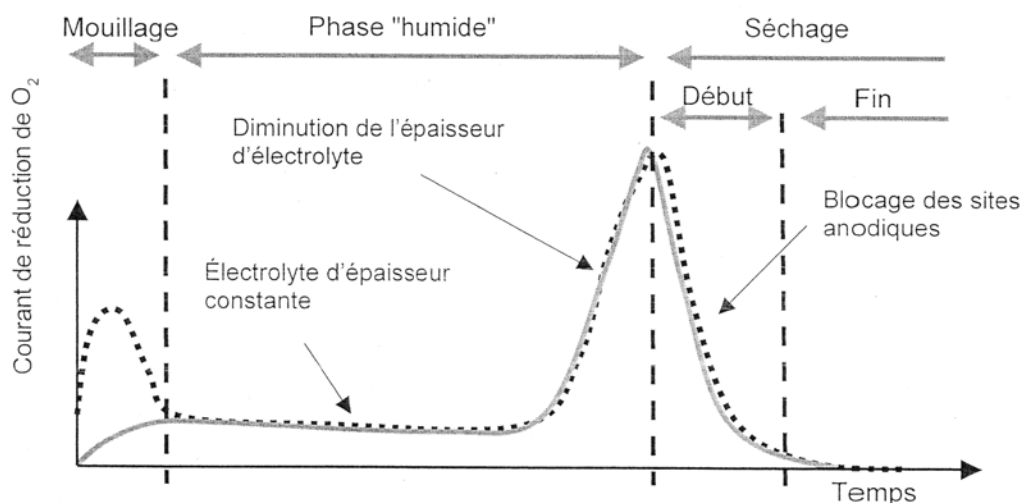


Figure I.4-2 : Représentation schématisée de l'évolution du courant de réduction de l'oxygène (—) et de la densité de courant de corrosion (---) pendant un cycle d'humidification/séchage [115].

I.5 CONCLUSION

I.5.1 SYNTHÈSE DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.5.1.1 Effet de la chimie de la solution interstitielle

L'oxydation du fer dans le système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ fermé est contrôlée par le pouvoir complexant des **carbonates** ainsi que par le potentiel redox de la solution. Néanmoins, peu d'études présentent le comportement électrochimique du fer dans le système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ouvert pour lequel l'évolution de la teneur en carbonate avec le pH est différente.

L'effet des **alcalins** sur la chimie de la solution interstitielle ainsi que son rôle direct ou indirect sur les mécanismes d'oxydation du fer n'est pas renseigné dans la littérature.

L'étude de la carbonatation de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium a montré une dégradation lente mais complète de ces phases. Cette évolution minéralogique entraîne un relargage important de **sulfate** en solution. Or le rôle des sulfates sur la corrosion des armatures dans

le béton carbonaté n'est pas renseigné dans la littérature. Des études réalisées dans d'autres contextes semblent montrer un effet des sulfates sur la densité de courant cathodique ainsi que sur le potentiel de piqûre de l'acier. L'effet des sulfates, dans le cas de la corrosion des armatures, doit donc être précisé.

A l'instar des phases AFm et AFt sulfatées, les silicates de calcium se carbonatent totalement pour former un gel de silice et du carbonate de calcium. Or ce gel de silice s'équilibre avec une teneur en **silicates** non négligeable en solution qui ont un rôle d'inhibiteur de corrosion. Il paraît également important de vérifier son effet sur la vitesse de corrosion des armatures dans un matériau cimentaire carbonaté.

1.5.1.2 Effet du transport

Pour évaluer la **vitesse de corrosion** des armatures dans un béton carbonaté, seul le transport de l'oxygène est considéré par l'ensemble des auteurs. La plupart des études considère le transport d'oxygène comme facteur limitant uniquement lorsque l'enrobage est saturé en eau. Néanmoins, le modèle de Balbanic *et al.* [106], valide dans le cas d'un amorçage de la corrosion par les chlorures, montre que le transport d'oxygène ne peut être négligé même pour des degrés de saturation en eau de l'ordre de 0,5 (HR ~ 70 %). Cet effet est à confirmer dans le cas de la corrosion généralisée des armatures en présence de carbonate.

Les modèles de la littérature ne prennent pas en compte la **dissolution des oxydes de fer** et le transport des ions ferreux et/ou ferriques dans le milieu poreux. Cette dissolution pourrait avoir un effet retard sur la durée d'apparition de la première fissuration. Il paraît important de confirmer ou infirmer la pertinence de cette hypothèse implicite faite dans la littérature. En effet la caractérisation d'analogues archéologiques anciens suggère un transport important du fer dans le milieu cimentaire qui se caractérise par la formation du « milieu transformé ».

Quelques études révèlent que la vitesse de corrosion dépend de l'**état de surface initial** des armatures enrobées. La caractérisation de l'interface métal/milieu cimentaire pendant la cure du milieu cimentaire est nécessaire afin de comprendre l'effet d'une modification de l'interface sur la vitesse de corrosion.

I.5.2 SYNTHÈSE DE LA PROBLÉMATIQUE

Les études relatives aux métaux ferreux corrodés dans des liants hydrauliques sur des durées pluriséculaires ont mis en évidence une structuration de la couche d'oxyde [69, 71], celui-ci étant poreux, même proche de l'armature [114]. Ainsi suivant ces observations expérimentales, un schéma simplifié du système {acier, milieu cimentaire} est proposé (Figure I.5-1) :

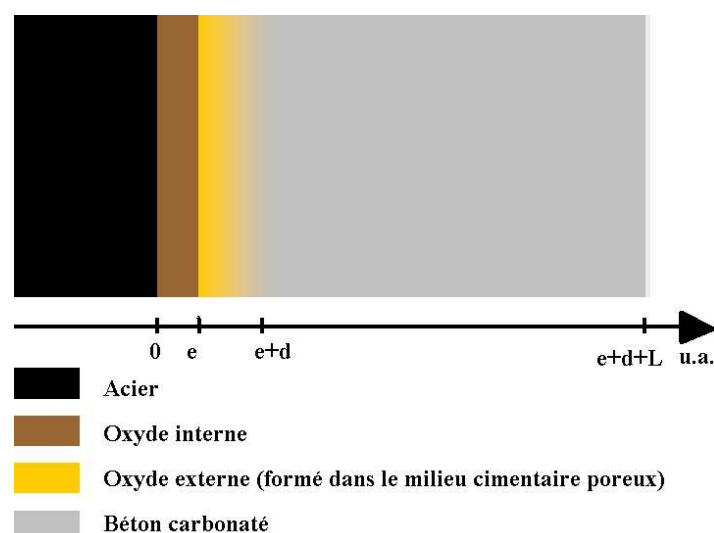


Figure I.5-1 : Schéma simplifié de l'interface armatures/béton carbonaté.

L'épaisseur croissante de la couche d'oxydes est proportionnelle à la différence entre la vitesse de corrosion et la vitesse de dissolution des oxydes de fer dans le réseau poreux du milieu cimentaire. Le facteur de proportionnalité dépend principalement de la porosité de la couche d'oxydes et du rapport Pilling-Berworth des oxydes (rapport du volume molaire du fer sur celui des oxydes). Les deux valeurs de vitesse sont dépendantes l'une de l'autre. L'évolution de l'épaisseur de couche d'oxydes est la donnée d'entrée pour les modèles de comportement mécanique des armatures, et non la seule vitesse de corrosion.

Ainsi, dans le cadre de ce travail de thèse, on se concentrera sur les deux axes suivants :

1. l'évaluation de la vitesse de corrosion. Celle-ci dépend des conditions physicochimiques à l'interface métal/oxyde mais également des conditions de transport dans la couche d'oxydes formée et/ou dans l'enrobage cimentaire dégradé. La vitesse de corrosion permet de calculer la quantité de fer introduite dans le système {couche d'oxydes, milieu cimentaire} et la perte de section de l'armature,
2. l'évaluation de la quantité d'oxydes de fer dissous dans le milieu poreux. Celle-ci dépend également des conditions chimiques et de transport, dans la couche d'oxydes comme dans le milieu cimentaire.

Chapitre II.
***MATERIEL, METHODES ET
CONDITIONS OPERATOIRES***

II.1 MATERIAUX ET SOLUTIONS D'ETUDE

II.1.1 ACIER

II.1.1.1 Nature de l'acier

L'acier est un acier doux non-allié FeE500, utilisé classiquement en génie civil. Ces aciers ne sont pas définis par rapport à leur composition chimique mais par rapport à leurs caractéristiques mécaniques (limite d'élasticité 500 MPa). Dans ce travail, la présence d'éléments d'alliage mineurs sera négligée bien qu'une analyse élémentaire par spectrométrie dispersive en énergie (EDS) indique la présence de quatre éléments mineurs (Tableau II.1-1).

Tableau II.1-1 : Composition élémentaire de l'acier FeE500 obtenue par analyse EDS.

Elément	Fe	Mn	Cu	Si	Mo
% massique	Balance	0,63	0,37	0,23	0,2

La teneur en carbone ainsi que la microstructure de l'acier sont révélées par une attaque au Nital (Figure II.1-1). La petite dimension des grains de perlite lamellaire (ferrite et cémentite) aux joints des grains de ferrite indique que le pourcentage de carbone est très faible, de l'ordre de 0,02 % en masse.

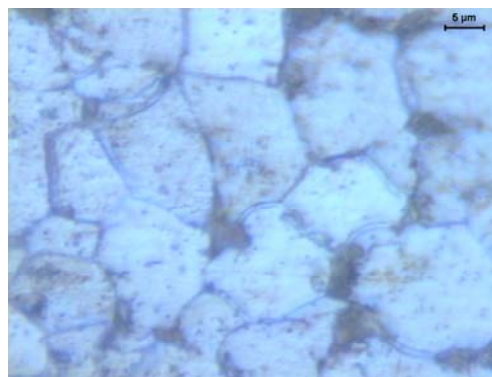


Figure II.1-1 : Vue au microscope optique de la microstructure de l'acier FeE500 révélée par une attaque au Nital.

II.1.1.2 Préparation des éprouvettes

Les échantillons métalliques sont des disques en acier de diamètre 16 mm et d'épaisseur 5 mm. Les disques sont préalablement dégraissés dans un mélange éthanol/acétone placé dans un bac à ultrasons pendant quinze minutes. Puis ils sont connectés électriquement au moyen d'une tige filetée en inox. Les éprouvettes (disque en acier et tige filetée en inox) sont recouvertes d'une peinture déposée par cataphorèse.



Figure II.1-2 : Macrographie des éprouvettes d'acier FeE500.

II.1.1.3 Etat de surface initial

II.1.1.3.a Acier précorrodé

Afin d'étudier l'influence de l'état de surface initiale sur les mécanismes de corrosion, certains échantillons ont été précorrodés. Ces échantillons sont des barreaux ($\varnothing$ 6 mm, Figure II.1-3). La surface exposée aux solutions agressives correspond à celle d'un cylindre de 3 cm de longueur, soit 5,65 cm². Les barreaux, brossés puis dégraissés, sont ensuite immergés pendant 5 mois dans les solutions d'étude (S1, S2 et S4, §0).



Figure II.1-3 : Format des barreaux utilisés pour la corrosion. Aspect après dégraissage.

II.1.1.3.b Acier poli

Les surfaces des disques en acier FeE500 (Figure II.1-2) sont successivement polies aux papiers SiC de granulométries 120, 220, 400, 800 sous eau et 1200 sous eau dé ionisée (18 M Ω). Immédiatement après le polissage, les échantillons sont immergés dans les solutions d'étude en position verticale.

II.1.2 SOLUTIONS D'ETUDE

II.1.2.1 Solutions de pH élevés (10 à 13)

Le comportement à la corrosion de l'acier doux FeE500 est caractérisé dans quatre solutions hors équilibre avec le dioxyde de carbone de l'atmosphère (Tableau II.1-2). Les solutions de soude (P1) et de chaux à saturation (P2) sont représentatives de la solution interstitielle d'une pâte de ciment hydraté avec et sans alcalins. Les solutions P3 et P4 ne sont pas exactement représentatives de la solution interstitielle d'une pâte de ciment saine ou carbonatée mais elles ont été choisies afin

d'étudier l'effet de la teneur en carbonate sur le comportement électrochimique de l'acier.

Tableau II.1-2 : Choix des minéraux pour l'élaboration des quatre solutions représentatives de la solution interstitielle d'une pâte de ciment saine (agitée, $T=25^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{CO}_2} = 0 \text{ mbar}$, quantité de matière en mmol pour 1 litre).

Solution	Minéraux			
	NaOH	Ca(OH) ₂	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
P1	100	0	0	0
P2	0	saturation	0	0
P3	0	0	25	25
P4	0,1	0	0	0

Les solutions (P1 à P4) ont l'avantage de présenter une chimie très simple. Les concentrations de chacune des espèces aqueuses sont reportées dans le Tableau II.1-3. La présence de calcium dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment saine est négligée car la solubilité de la chaux diminue significativement avec le pH à partir de 12,45. C'est pourquoi la solution de soude P1 n'est pas saturée de chaux.

Tableau II.1-3 : Concentration totale des diverses espèces aqueuses des solutions d'étude P1 à P4 (mmole/L).

Solution	Espèces			
	ΣNa^+	ΣCa^{2+}	ΣHCO_3^-	pH
P1	82	0	0	12,8
P2	0	19	0	12,45
P3	75	0	50	10
P4	0,1	0	0	10

II.1.2.2 Solutions à pH neutre (8 à 9,9)

Le comportement à la corrosion de l'acier doux FeE500 est également caractérisé dans huit solutions (S1 à S8) à l'équilibre avec la P_{CO_2} de l'atmosphère (Tableau II.1-4). Ces solutions simulent la chimie du milieu interstitiel d'un matériau cimentaire carbonaté, selon un degré de complexité graduel. Elles sont réalisées en introduisant dans la solution un assemblage minéralogique contrôlant la concentration des espèces en solution, ainsi que des alcalins.

La calcite provient de la carbonatation des différents hydrates contenant du calcium (principalement la portlandite).

La présence de la silice amorphe est liée à la dégradation des silicates de calcium hydratés (C-S-H). Comme leur dégradation peut être incomplète, deux cas extrêmes sont étudiés : carbonatation totale ou nulle des C-S-H qui se traduit par l'introduction ou non de silice amorphe en solution.

Quant à l'ajout de nahcolite (NaHCO₃), il rend compte de la teneur en alcalins de la solution

interstitielle. Trois concentrations en alcalins sont étudiées, traduisant une lixiviation totale, partielle ou nulle des alcalins.

Enfin, du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est ajouté soit à saturation (S7), soit de manière à fixer la concentration en sulfate à un dixième de la concentration à saturation (S8). Cet ajout de gypse permet d'évaluer l'impact d'une dissolution totale ou partielle de l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{CaOSO}_3) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) et/ou du monosulfoaluminate de calcium ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaOSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Tableau II.1-4 : Choix des minéraux pour l'élaboration des huit solutions représentatives de la solution interstitielle d'une pâte de ciment carbonatée (agitées, $T=25^\circ\text{C}$ $P_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ mbar}$, quantité de matière en mmol pour 1 litre).

Solution	Minéraux			
	CaCO_3	$\text{SiO}_{2,\text{am}}$	NaHCO_3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
S1	saturation	0	0	0
S2	saturation	saturation	0	0
S3	saturation	0	25	0
S4	saturation	saturation	25	0
S5	saturation	0	250	0
S6	saturation	saturation	250	0
S7	saturation	saturation	25	saturation
S8	saturation	saturation	25	2,5

Le choix de ces huit solutions permet d'étudier l'influence de la teneur en carbonate, en silicate et en sulfate de la solution interstitielle. Néanmoins, il est important de considérer l'équilibre global de la solution : les concentrations des diverses espèces en présence ne sont pas des variables indépendantes. Par exemple, l'introduction de sulfate en solution, due à la carbonatation de l'ettringite, entraîne à la fois une baisse de pH et une baisse de la teneur en carbonate. Ainsi les concentrations de chacune des espèces aqueuses sont calculées à l'aide du code de calcul CHESS (Tableau II.1-5). La problématique de la chimie de la solution interstitielle d'une pâte de ciment carbonatée est détaillée dans le chapitre III.

Tableau II.1-5 : Concentration totale (mmol/L) des diverses espèces aqueuses des solutions d'étude S1 à S8.

Solution	Espèces					
	ΣCa^{2+}	ΣHCO_3^-	ΣNa^+	ΣSO_4^{2-}	ΣSiO_2^0	pH
S1	0,48	0,96	0	0	0	8,3
S2	0,49	0,93	0	0	1,9	8,3
S3	0,01	23	27	0	0	9,4
S4	0,01	22	27	0	2,7	9,4
S5	0,008	180	278	0	0	9,9
S6	0,008	180	278	0	5	9,9
S7	13	0,4	28	27	1,9	7,8
S8	0,01	19	28	2,7	2,6	9,4

Le symbole Σ , utilisé dans le Tableau II.1-3 et le Tableau II.1-5, se réfère aux concentrations totales de l'espèce désignée. La concentration totale d'une espèce correspond à la somme des différents complexes de l'espèce considérée en solution. A titre d'exemple, le Tableau II.1-6 donne la signification des concentrations totales dans le cas des espèces considérées dans cette étude.

Tableau II.1-6 : Définition des concentrations totales des différentes espèces du système $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{SO}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$.

ΣCa^{2+}	=	$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaCO}_3^0] + [\text{CaSO}_4^0] + \dots$
ΣHCO_3^-	=	$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CaCO}_3^0] + \dots$
$\Sigma\text{Al}(\text{OH})_4^-$	=	$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] + [\text{Al}^{3+}] + \dots$
ΣSiO_2^0	=	$[\text{SiO}_2^0] + [\text{HSiO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] + \dots$
ΣSO_4^{2-}	=	$[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{CaSO}_4^0] + \dots$

II.1.3 MATERIAUX CIMENTAIRES

II.1.3.1 Nature du ciment

Les matériaux cimentaires sont préparés avec un ciment Calcia CEM I, dit ciment Portland, provenant de l'usine de Beaucaire (CEM I, 52,5 N). La composition chimique du ciment est donnée dans le Tableau II.1-7.

Tableau II.1-7 : Composition massique élémentaire du ciment Portland (CEM I, 52,5 N, Beaucaire).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Cl^-
20,26	4,85	2,74	0,26	0,13	64,04	1,28	3,5	0,49	0,13	0,17	<0,007

II.1.3.2 Choix et mise en forme de l'enrobage

L'enrobage est dimensionné de manière à favoriser le transport de matière. Pour cela le rapport e/c est choisi de manière à augmenter le volume poreux. Néanmoins il est important de choisir les caractéristiques de l'enrobage afin de limiter les effets dus :

- au retrait de séchage qui peut mener à la fissuration de la pâte de ciment et engendrer la création de chemins préférentiels de transport,
- à la ségrégation lors de la prise du ciment qui peut engendrer un gradient de porosité dans l'éprouvette.

Les formulations des enrobages ainsi choisies sont indiquées dans le Tableau II.1-8.

Tableau II.1-8 : Caractéristique des enrobages étudiés : rapport eau sur ciment (e/c) et sable sur ciment (s/c)

Enrobage	e/c	s/c
Pâte de ciment	0,45	0
Mortier	0,6	3

Les effets de séchage et de ségrégation, dus au rapport e/c élevé, sont respectivement compensés par l'ajout de sable et le retournement des éprouvettes pendant la cure (Figure II.1-4). Le retournement a été effectué à vitesse constante (10 tr/min) pendant les 24 premières heures de la cure.



Figure II.1-4 : Image du système de retournement des échantillons de mortier pendant la prise.

II.2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

II.2.1 MONTAGES ELECTROCHIMIQUES

Un premier montage permet d'étudier le comportement électrochimique et le comportement à la corrosion d'éprouvettes d'acier FeE500 immergées en solution.

Deux autres montages expérimentaux différents ont été utilisés pour caractériser le comportement à la corrosion d'armature enrobée :

- Le premier permet, par des suivis corrossimétriques sous eau, d'étudier l'effet d'une précorrosion des armatures sur les vitesses de corrosion et la nature de l'interface acier/pâte de ciment saine.
- Le second permet, par des suivis corrossimétriques en humidité relative, d'étudier les mécanismes de corrosion après carbonatation de l'enrobage.

II.2.1.1 Acier nu en solution

Les cellules électrochimiques utilisées consistent en un flacon en polyéthylène haute densité (PEHD) inerte chimiquement. Les solutions (P1 à P4 et S1 à S8) sont thermostatées à 25°C et agitées à l'aide de barreaux aimantés.

Pour les mesures électrochimiques, un montage classique à trois électrodes (électrode de référence, électrode de travail et contre-électrode) est utilisé. L'électrode de référence est au calomel saturé (ECS) ou au sulfate saturé (ESS). Pour les longues durées d'immersion, l'ESS a été privilégiée afin d'éviter un éventuel relargage d'ions chlorure. Une contre-électrode en platine est utilisée pour les

mesures de courant et les mesures de potentiel redox (surface : 25 mm²). L'électrode de travail est constituée des éprouvettes en acier FeE500 (Figure II.1-2).

II.2.1.2 Acier enrobé immergé en solution

Les armatures corrodées pendant 5 mois dans les solutions S1, S2 et S4 ont été enrobées dans une pâte de ciment de rapport e/c = 0,45. Afin d'obtenir un état de référence et de mesurer le potentiel redox du milieu cimentaire, des armatures non corrodées et des tiges en titane sont enrobées séparément avec la même pâte de ciment.

Les armatures sont positionnées au centre de l'enrobage cylindrique et à une profondeur telle qu'une diffusion préférentielle est impossible par les faces supérieure et inférieure de l'enrobage (Figure II.2-1).

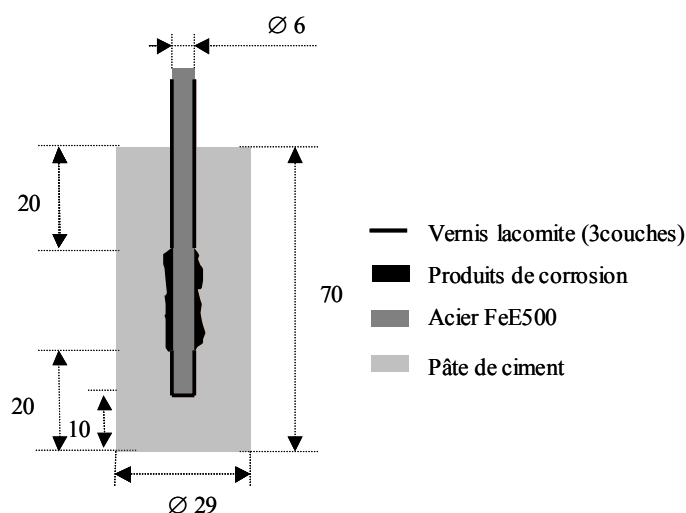


Figure II.2-1 : Schéma en coupe longitudinale des éprouvettes utilisées pour l'étude de l'effet de l'état de surface initiale (en mm).

Après un temps de prise de 24 heures, les échantillons sont démoulés puis placés dans le bain électrolytique pour le suivi corrosimétrique. Le bain électrolytique est une solution de soude saturée en chaux agitée et exposée à l'air afin de fixer le redox. Le réservoir abondant de chaux permet de fixer le CO₂ dissous et de contrôler le pH du bain.

II.2.1.3 Acier enrobé en humidité relative

II.2.1.3.a Éprouvette instrumentée

Le suivi de la vitesse de corrosion in-situ des armatures en acier enrobées d'une matrice cimentaire carbonatée, partiellement saturée en eau, nécessite d'adapter le montage électrochimique « trois électrodes » classique. En effet, les électrodes de référence et les contre-électrodes sont enrobées dans la pâte de ciment avec l'électrode de travail :

- l'électrode de travail en acier FeE500 correspond à celle décrite au paragraphe II.1.1.2 (Figure II.1-2),
- les contre-électrodes sont des grilles en acier inoxydable (A2, $\varnothing = 30$ mm, $e = 1$ mm) assemblées à une tige filetée en inox permettant la connexion au potentiostat,
- l'électrode de référence est une tige en inox dont la surface latérale est revêtue d'un vernis Lacomite (3 couches) afin que seule l'extrémité la plus proche de l'électrode de travail soit en contact avec la solution interstitielle.

L'assemblage des électrodes dans le moule est ensuite réalisé selon le plan de la Figure II.2-2.

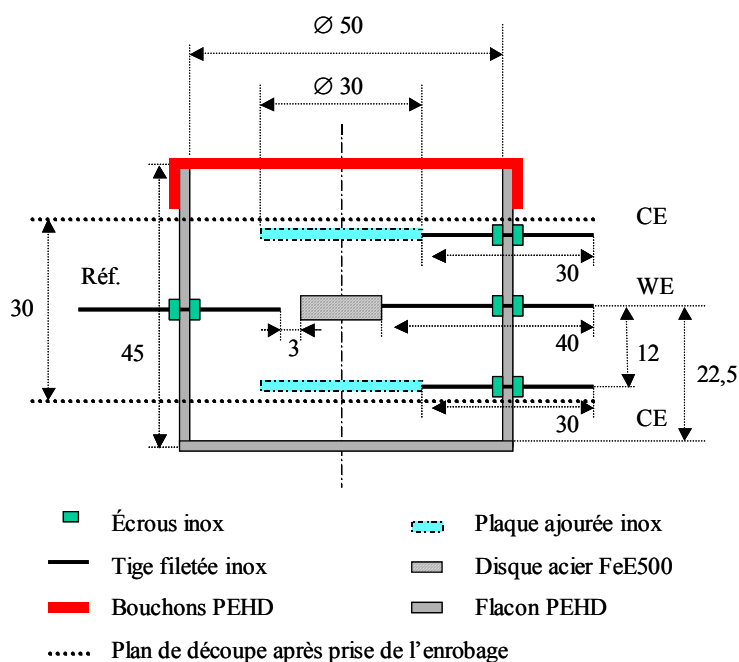
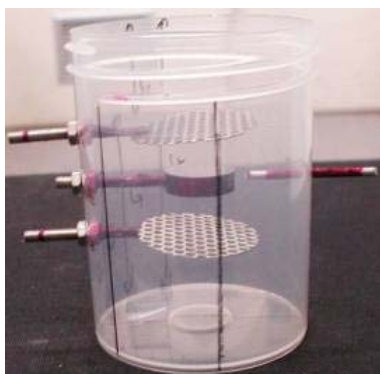


Figure II.2-2 : Schéma de montage des éprouvettes instrumentées.

Avant de lancer les essais, deux échantillons, un de mortier et un second de pâte de ciment ont été réalisés afin de tester le montage complet. Deux moules ont donc été instrumentés (Figure II.2-3a) puis remplis avec les enrobages choisis. Le bon positionnement des armatures après la prise de l'enrobage a été vérifié par une coupe transversale (Figure II.2-3b).



a)



b)

Figure II.2-3 : Test de faisabilité des éprouvettes instrumentées pour le suivi de la corrosion en humidité relative : a) positionnement initial des électrodes dans le flacon, b) positionnement des armatures après mise en place du matériau cimentaire.

II.2.1.3.b Suivi électrochimique en humidité relative

La connexion électrique au potentiostat, placé à l'extérieur de la boîte à gant (Figure II.2-4a), est effectuée à l'aide de câble blindé afin d'éviter tout effet parasite d'onde électromagnétique extérieure (Figure II.2-4b). Les connexions entre les câbles blindés et les échantillons sont réalisées à l'aide de cosses et d'un système écrous/contre écrous. Chaque connexion est protégée de l'atmosphère humide à l'aide de vernis Lacomite® afin d'éviter toute source d'erreur de mesure. Un joint silicone assure l'étanchéité de la boîte à gant au niveau du passage des câbles.



a)



b)

Figure II.2-4 : Suivi électrochimique dans la boîte à gants : a) connexion électrique et potentiostat ex-situ, b) vue des éprouvettes dans la boîte à gants avec les connexions électriques en câble blindé.

II.2.2 CARBONATATION ACCELEREE

Deux protocoles de carbonatation accélérée ont été utilisés. Le premier protocole est celui recommandé par l'AFREM, pour lequel les conditions de cure (28 jours) et de séchage (2 jours à 45°C) des échantillons ainsi que les conditions optimales de la carbonatation accélérée ($P_{CO_2} = 50\%$ et $HR = 63\%$) [116] sont fixées.

Le deuxième protocole permet de dégrader l'enrobage par carbonatation accélérée puis de corroder les armatures à la même humidité relative. La valeur de l'humidité relative de la boîte à gants est alors choisie de telle façon que les vitesses de carbonatation et de corrosion soient maximum (Figure II.2-5). C'est pourquoi une solution saturée de nitrate de potassium (KNO_3) est choisie pour contrôler l'humidité relative dans la boîte à gants, 93 % à 20°C (92% à 25°C). Un cristalliseur de grand diamètre, contenant la solution de KNO_3 , est donc utilisé.

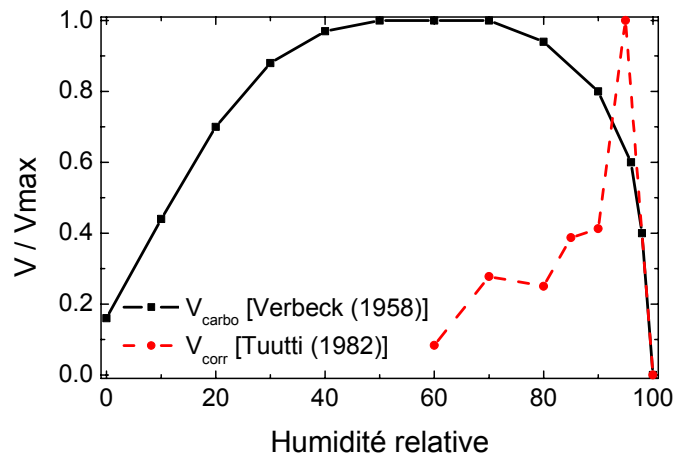


Figure II.2-5 : Vitesse normalisée de corrosion et de carbonatation en fonction de l'humidité relative (d'après Verbeck [30] et Tuutti [1]).

Les essais de carbonatation accélérée et les suivis corrossimétriques sont donc réalisés à une humidité relative de 92% et sous une pression partielle de CO_2 de 0,5 bar.

II.2.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Avant toute caractérisation, les éprouvettes (oxyde de fer, matériau cimentaire) doivent être préparées et conservées afin d'éviter toute dégradation ou contamination :

- Séchage et conservation des échantillons :
 - Eprouvettes métalliques : après arrêt du suivi corrossimétrique, les échantillons sont rincés dans l'éthanol avant d'être séchés sous flux d'azote. Puis les produits de corrosion sont conservés dans un dessiccateur.

- Eprouvettes cimentaires : en fin d'essai, les échantillons sont conservés en sac étanche sans séchage préalable afin d'éviter la dégradation de l'enrobage.
- Préparation du matériau pour l'analyse du solide :
 - Analyse sur poudre : seuls les produits de corrosion ont été analysés sous forme de poudre. Les produits de corrosion pulvérulents sont grattés puis réduits sous forme de poudre de diamètre 60 μm .
 - Analyse sur coupe transversale : les échantillons sont enrobés dans la résine époxy Specifix-20 de STRUERS® puis découpés sous éthanol. L'enrobage est réalisé à température ambiante par imprégnation sous vide partiel afin de ne pas endommager les couches d'oxydes. Les coupes transversales des échantillons sont polies « miroir » sur des papiers abrasifs au carbure de silicium jusqu'au grade 4000 puis sur feutre imprégné de pâte diamantée à 3 μm puis 1 μm . Les échantillons sont polis sous éthanol afin d'éviter toute hydratation, oxydation ou dissolution des couches d'oxydes et/ou du matériau cimentaire.

II.3 METHODES D'ANALYSE

II.3.1 ELECTROCHIMIE

II.3.1.1 Suivi du potentiel de corrosion libre

Le potentiel de corrosion libre E_{corr} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu connu. E_{corr} est relevé en continu à l'aide d'un multimètre multivoies Agilent®. Deux types d'électrode de référence ont été utilisés pour la mesure de E_{corr} : l'électrode au calomel saturé (ECS) et l'électrode au sulfate saturé (ESS). Néanmoins, toutes les valeurs de E_{corr} sont référencées par rapport à ECS dans le texte.

II.3.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation ont été acquises à l'aide d'un potentiostat Gamry® (DC105) par balayage aller-retour, depuis le potentiel cathodique (E_{lc}) vers le potentiel anodique E_{la} . Ces valeurs de potentiel sont choisies de façon à acquérir les courbes de polarisation sur l'ensemble du domaine de stabilité de l'eau. L'électrode de travail est initialement préréduite par imposition d'un potentiel cathodique $E_{\text{Tr}} = E_{\text{lc}}$. La vitesse de balayage est de 0,2 mV/s sauf dans les cas pour lesquels l'influence de la vitesse de balayage a été précisément étudiée. Les conditions d'acquisition des courbes pour chacune des solutions sont récapitulées dans le Tableau II.3-1.

Tableau II.3-1 : Conditions d'acquisition des courbes intensité potentiel selon les solutions. E_{lc} et E_{la} : limites cathodique et anodique du balayage en potentiel, E_{Tr} : potentiel appliqué lors de la préréduction potentiostatique, $T_{désa}$ et T_r : durées de la désaération et de la préréduction.

Solution	E_{lc} (V/ECS)	E_{la} (V/ECS)	T_r (s)	E_{Tr} (V/ECS)	$T_{désa}$ (s)
P1, P2	-1,40	0,600	600	-1,40	1800
P3, P4	-1,30	0,750	600	-1,30	1800
S1, S2, S7	-1,20	0,400	120	-1,40	7200
S3, S4, S8	-1,25	0,800	600	-1,25	1800
S5, S6	-1,30	0,750	600	-1,30	1800

II.3.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

II.3.1.3.a Description de la méthode

Au potentiel de corrosion libre E_{corr} , le courant global sur l'électrode est nul et ne peut être directement mesuré. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) consiste à étudier l'impédance de l'interface métal/milieu en fonction de la fréquence du signal de perturbation :

$$Eq. II.3-1 \quad Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \Big|_{E=E_{corr}}$$

En particulier, cette technique permet d'accéder à la limite basse fréquence de l'impédance. Cette valeur de l'impédance correspond à la résistance de polarisation (R_p). Selon Stern and Geary [117], dans le cas d'un processus de corrosion limité par le transfert de charge ($R_p = R_t$), la résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la vitesse instantanée de corrosion :

$$Eq. II.3-2 \quad i_{corr} = \frac{B}{R_p} = 2,3 \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \frac{1}{R_p}$$

avec $B \approx 26$ mV [118]. Cette valeur de B évaluée expérimentalement est théoriquement fonction des coefficients de Tafel anodique (β_a) et cathodique (β_c). R_p correspond à l'inverse de la pente de la courbe courant tension stationnaire évaluée sur un étroit domaine de potentiel (de 20 à 50 mV) autour de E_{corr} .

II.3.1.3.b Conditions d'acquisition

L'acquisition des diagrammes d'impédance a été réalisée en mode potentiostatique. Les paramètres d'acquisition ont été fixés aux valeurs indiquées ci-dessous :

- gamme de fréquence analysée : de 100 kHz (f_{max}) à 1 mHz (f_{min}),
- durée d'attente pour la stabilité du potentiel de corrosion libre : 1000 s,

- amplitude efficace du signal d'entrée : $\Delta V = 10 \text{ mV/rms}$,
- nombre de points par décade : 10.

Les durées d'acquisition en basse fréquence étant longues, il est nécessaire de s'assurer de la stationnarité du système. La dérive du potentiel est donc évaluée sur une durée de 1000 s ($1/f_{\min}$).

L'amplitude du signal d'entrée est choisie de façon à augmenter le rapport signal/bruit, tout en restant dans le domaine de linéarité du système. L'amplitude efficace choisie de 10 mV se situe dans le domaine de linéarité du système électrochimique étudié. Rappelons qu'une d'amplitude efficace de 10 mV correspond à une différence de potentiel crête à crête du signal de 28 mV.

II.3.1.3.c *Interprétation des diagrammes d'impédance*

L'impédance électrochimique est représentée soit dans le plan réel (diagramme de Bode : module et phase de l'impédance en fonction de la fréquence), soit dans le plan complexe (diagramme de Nyquist : l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance).

L'impédance de l'interface entre le métal et le milieu d'immersion, en déséquilibre chimique, peut être modélisée par un schéma électrique équivalent non-univoque. En effet, a une fonction de transfert $Z(\omega)$ peut correspondre plusieurs circuits équivalents. Ainsi, uniquement à partir du spectre d'impédance, il est difficile de déterminer le mécanisme de dissolution interfacial. Des méthodes complémentaires sont souvent utilisées afin de déterminer le processus électrochimique à l'interface. Les différents dipôles passifs élémentaires utilisés pour définir les circuits équivalents sont la capacité de double couche, la résistance de l'électrolyte ou bien la résistance de transfert de charge (Tableau II.3-2).

Tableau II.3-2 : Dipôles passifs utilisés pour modéliser l'interface métal/milieu et expression littérale de l'impédance complexe.

ELEMENT DU CIRCUIT	IMPEDANCE COMPLEXE
Résistance R	R
Capacité C	$\frac{1}{jC\omega}$
CPE (Constant Phase Element) $0,7 < \alpha < 1$	$\frac{1}{(jC\omega)^\alpha}$
Impédance de diffusion (Warburg) en milieu infini	$\frac{W}{\sqrt{j\omega}}$

Pour l'interprétation des diagrammes d'impédance, différents mécanismes interfaciaux seront considérés, chacun pouvant être interprété en termes de constante de temps :

- dissolution simple par transfert de charge,
- transfert de charge sur une couche poreuse d'oxydes conducteurs électronique,
- transport de matière,
- formation d'un oxyde poreux non-conducteur électronique.

Les calculs des fonctions de transfert pour chacun des mécanismes énoncés ci-dessus sont détaillés dans la littérature [119].

Les valeurs numériques des paramètres du circuit équivalent sont évaluées à l'aide du logiciel Zsimpwin® en faisant correspondre les points expérimentaux à la courbe théorique.

II.3.2 ANALYSES DE SURFACE

II.3.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB est utilisé pour réaliser des images de la surface des échantillons corrodés ainsi que pour effectuer des analyses élémentaires qualitatives et semi-quantitatives de composition de la surface par spectrométrie dispersive en énergie (EDS). Le microscope électronique à balayage utilisé est de marque Cambridge instrument modèle Stereocam 240 avec une tension d'accélération de 20 kV. Les échantillons sont rendus électriquement conducteurs par dépôt d'une couche (15 nm) de carbone afin d'éviter un chargement électrique de la surface observée.

II.3.2.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'environnement chimique du fer est étudié au moyen de la spectrométrie de photoélectrons X (XPS). Les spectres XPS sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre VG ESCALAB 220i XL (Société Thermo Electron). La source de rayons X est la raie K_{α} non monochromatée de l'aluminium (1486,6 eV). Le diamètre du faisceau de photons est de l'ordre de $6 \times 7 \text{ mm}^2$. L'énergie de passage des électrons est de 20 eV. Le spectromètre est calibré en énergie, d'une part par rapport au niveau de Fermi de l'argent (à 0 eV), et d'autre part, par rapport au niveau électronique $3d_{5/2}$ de l'argent (à 368,28 eV). La pression partielle régnant dans la chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-10} mbar, permettant d'éviter les collisions entre les photoélectrons et les atomes de gaz résiduel, mais surtout de diminuer les risques de contamination de la surface de l'échantillon in situ.

Cette technique est fréquemment utilisée dans le cas d'analyse de l'environnement chimique d'un élément en couche mince. En effet, le libre parcours moyen du photoélectron correspond à l'épaisseur de matière qu'il peut traverser sans modification de son énergie cinétique. Pour un électron ayant une énergie cinétique de l'ordre de 780 eV, cette épaisseur est faible, de l'ordre de 10 nm.

II.3.2.3 Diffraction de Rayons X (DRX)

L'appareil de DRX utilisé est un X'PERT de Philips. Pour l'analyse des pâtes de ciment, la source de Rayon X est une anti-cathode au cuivre ($\lambda_{K\lambda 1,2} = 1,5418 \text{ \AA}$). En raison de la fluorescence du fer, les oxydes de fer sont analysés avec un appareil semblable, équipé d'une anti-cathode au cobalt ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,78897 \text{ \AA}$). Les produits de corrosion sont analysés sous forme de poudre alors que les matériaux cimentaires sont analysés sur matériau massif. Les diffractogrammes obtenus sont comparés aux références disponibles dans la base de données JCPDF afin d'identifier les minéraux cristallins présents.

En ce qui concerne les phases cimentaires, l'interprétation pseudo-quantitative des diagrammes de DRX nécessite d'identifier pour chaque minéral une ou plusieurs raies de diffraction qui ne coïncident pas avec celles d'un autre minéral présent dans la pâte de ciment. Le Tableau II.3-3 présente les différentes raies considérées pour chacun des minéraux du ciment identifiés dans la pâte de ciment carbonatée.

Tableau II.3-3 : Raies caractéristiques considérées pour l'interprétation des diagrammes de diffraction X de la pâte de ciment carbonatée.

Minéral		Raie considérée		
Nom	N° JCPDF	[h k l]	d_{hkl}	$2\theta_{CuK\alpha}$
Portlandite	44-1481	[001]	4,90	18,0
		[101]	2,62	34,1
Ettringite	41-1451	[100]	9,72	9,09
		[110]	5,60	15,8
Monosulfoaluminate	45-0158	[003]	8,89	9,92
Calcite	05-0586	[104]	3,03	29,4
Aragonite	41-1475	[111]	3,40	26,2
Vaterite	33-0268	[112]	3,30	27,0

II.3.2.4 Microscopie Raman

La microscopie Raman permet de coupler la microscopie optique classique à l'analyse de la matière par effet Raman. Les analyses ont été effectuées au Laboratoire de Dynamique, Interaction et Réactivité (LADIR, UMR 7075, CNRS de THIAIS). La spectroscopie Raman est une spectroscopie de vibration qui permet d'évaluer l'énergie de vibration de molécules. Ainsi, l'identification de phases se fait de manière indirecte. A notre connaissance, aucune base de données de spectres de référence n'est commercialisée. Sur la base de résultats de la littérature, il est possible de proposer une liste de raies caractéristiques pour les oxydes de fer communément identifiés (Tableau II.3-4) [70,120].

Tableau II.3-4 : Raies Raman caractéristiques utilisées comme référence de différents oxydes de fer.
En gras sont notées les raies les plus intenses.

Oxydes	Formule chimique	Raie Caractéristique (cm ⁻¹)
Goethite	α -FeOOH	247, 301 , 388 , 482, 552, 685
Lépidocrocite	γ -FeOOH	245 , 380, 650, 1300
Maghémite	α -Fe ₂ O ₃	670 , 710
Magnétite	Fe ₃ O ₄	308, 542, 670
Sidérite	FeCO ₃	1088

L'appareil utilisé est un microspectromètre Raman confocal Jobon-Yvon Infinity, équipé de deux lasers (rouge à 633 nm et vert à 532 nm), d'un détecteur CCD et d'un filtre Notch afin de filtrer la raie excitatrice dite de Rayleigh. La puissance du laser (comprise entre 8 μ W et 80 μ W) au niveau de l'échantillon est modulée par le biais de filtres interférentiels. Le microscope optique avec une résolution latérale en analyse confocale proche de 1 μ m et une résolution en profondeur de 2 μ m permet des identifications sur des petits objets.

Les essais ont été réalisés avec le laser vert ($\lambda = 532$ nm). L'appareil est calibré grâce au pic principal du spectre Raman du silicium (520,5 cm⁻¹). La résolution des spectres Raman est d'environ 2 cm⁻¹ et la surface analysée est d'environ 10 μ m².

Il est à noter que la magnétite est particulièrement sensible à l'énergie fournie par le laser et peut se transformer en maghémite, qui peut également s'altérer en hématite. Dès l'apparition de ces phases, la zone est analysée de nouveau en un autre point de la surface, après diminution de la puissance du laser (de 80 à 8 μ W) afin d'éviter au maximum tout échauffement local de l'échantillon, ce qui impose des durées d'exposition plus importantes (≈ 1000 s).

II.4 CODES DE CALCUL

II.4.1 CHIMIE 0-D : CHESS

CHESS, « CHemical Equilibrium with Species and Surface », est un code de calcul de chimie à l'équilibre [121]. Cet outil numérique résout des systèmes non-linéaires à n-dimensions afin d'établir l'état d'équilibres chimiques d'une solution aqueuse. Il est associé à une base de données des constantes thermodynamiques. Ce code de calcul tient compte de nombreuses réactions entre solide, liquide et gaz en solution comme, à titre d'exemples, la dissolution et la précipitation de minéraux et de colloïdes, l'oxydation et la réduction d'espèces, la complexation en surface et en volume, les échanges cationiques. Le support numérique est prévu pour simuler des chemins réactionnels comme

des dosages acide/base ou redox, des dilutions ou bien des variations de température. Il intègre une loi cinétique générale qui permet de tenir compte d'états hors équilibre. Enfin, ce code permet également de tracer des diagrammes de spéciation, tels que les diagrammes activité/activité ou bien potentiel/pH.

Dans ce travail, le code de calcul CHESS est utilisé pour simuler la chimie complexe de la solution interstitielle d'un béton carbonaté. Il l'est également pour étudier la spéciation du fer dans ce milieu interstitiel.

Afin d'effectuer ces calculs de spéciation, les constantes thermodynamiques de la base de données de référence EQ3/6 ont été utilisées. Selon les cas, certaines constantes ont été corrigées ou bien des espèces ont été ajoutées. En ce qui concerne les phases cimentaires, les constantes utilisées sont celles proposées dans le rapport européen relatif à la dégradation des ciments en condition d'entreposage [5]. Pour les oxydes de fer, les valeurs de constantes sélectionnées dans la littérature par CHIVOT [122] ont été intégrées dans la base de données.

Un fichier CHESS classique comprend les données suivantes relatives aux :

- données chimiques du système (concentration des espèces aqueuses, quantité de minéraux, température, volume, pression des gaz...),
- choix du modèle de correction de force ionique,
- choix de la base de données utilisée. Il est également possible d'exclure ou d'inclure des espèces dans le fichier d'entrée sans modifier la base,
- nature du chemin réactionnel comme la titration ou la dilution,
- données de sortie en cas de chemin réactionnel.

II.4.2 CHIMIE-TRANSPORT : HYTEC

HYTEC, « HYdrogeological Transport with Equilibrium Chemistry », est un code de calcul de transport d'espèces (R2D2) couplées à un code de chimie à l'équilibre (CHESS) [123,124]. Il est fréquemment utilisé pour modéliser la pollution de sols géologiques, pour évaluer le comportement de matériaux candidats pour le stockage de déchets nucléaires (argile, béton) et modéliser des expériences de laboratoire en colonne de diffusion.

Dans cette étude, ce code est utilisé afin d'évaluer la dissolution/formation des oxydes de fer dans le milieu poreux cimentaire carbonaté ainsi que les évolutions des caractéristiques chimiques et hydrogéologiques (porosité, coefficient de diffusion) du matériau cimentaire.

Un fichier d'entrée HYTEC est un document texte composé de données relatives :

- à la géométrie du domaine global étudié,
- aux zones hydrogéologiques (dimension, maillage, propriété de transport),
- aux unités chimiques (équivalent à un fichier d'entrée CHESS),

- aux conditions aux limites du domaine (concentration ou flux constant, par exemple),
- au choix de la base de données,
- au choix des données de sorties :
 - les variables chimiques et hydrogéologiques (concentrations, porosité...) en fonction de l'espace et du temps,
 - les flux d'espèces en fonction du temps sur des frontières déterminées.

Chapitre III.
***INFLUENCE DE LA CHIMIE DE LA
SOLUTION INTERSTITIELLE***

L'étude bibliographique a mis en évidence la complexité de la chimie d'un béton carbonaté. Celui-ci contient de nombreuses phases hydratées qui fixent, à l'équilibre thermodynamique, les concentrations en solution de nombreuses espèces telles que les silicates, les sulfates ou bien les carbonates.

L'objectif de cette partie est de caractériser l'influence de ces diverses espèces en solution sur les mécanismes de corrosion de l'acier doux. Les résultats seront présentés selon un degré de complexité croissant, c'est-à-dire en introduisant progressivement des espèces dans le système étudié, quelle que soit la technique d'analyse.

Avant de s'intéresser à la vitesse de la corrosion des armatures, il est nécessaire de prendre en considération le système acier/béton à l'équilibre thermodynamique. Tout d'abord, la chimie de la solution interstitielle et ses évolutions au cours de la carbonatation sont décrites. Puis les interactions entre le fer et la pâte de ciment carbonatée sont évaluées.

Les conditions de transition d'un état passif de corrosion vers un état actif seront précisées. Les résultats de la littérature indiquent que la baisse du pH de la solution interstitielle sur un large domaine (13 à 8) est à l'origine de la dépassivation des armatures enrobées dans un milieu cimentaire. Dans cette partie, on vérifiera si la condition en pH est le seul paramètre à prendre en considération.

L'influence de la chimie de la solution interstitielle sur l'évolution de la nature de l'interface acier/solution est étudiée lorsque l'acier se dissout avec des vitesses élevées ($>1 \mu\text{m/an}$). Dans ces conditions, le mécanisme contrôlant l'évolution de l'interface ainsi que la nature des phases formées sont caractérisés à l'aide de méthodes électrochimiques (E_{corr} , EIS) et des analyses de surface (MEB, EDS, DRX, μ -Raman).

III.1 ETUDE THERMODYNAMIQUE

La description des interactions entre les armatures en acier et le milieu cimentaire carbonaté nécessite une connaissance de la chimie de ces deux matériaux à l'équilibre thermodynamique. Dans un premier temps, l'évolution de la chimie de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire au cours de la carbonatation est détaillée puis la spéciation du fer dans ces solutions est évaluée. Dans un deuxième temps, le code de calcul CHESS est utilisé pour réaliser les calculs de chimie à l'équilibre.

III.1.1 CARBONATATION D'UN CIMENT PORTLAND

III.1.1.1 Phases minérales considérées

III.1.1.1.a Pâte de ciment saine

A partir de la formulation élémentaire d'un ciment, il est possible d'évaluer la composition minéralogique après hydratation complète de la pâte de ciment. Si la présence de fer et de magnésium dans le ciment est négligée, la composition minéralogique d'une pâte de ciment hydraté est celle donnée dans le Tableau III.1-1.

Tableau III.1-1 : Minéralogie d'une pâte de ciment hydraté.

Nom	Formule chimique
Portlandite	Ca(OH)_2
Jennite ²	$9\text{CaO}.6\text{SiO}_2.11\text{H}_2\text{O}$
Ettringite	$3\text{CaO}. \text{Al}_2\text{O}_3.3(\text{CaOSO}_3).32\text{H}_2\text{O}$
Monosulfoaluminate de calcium	$3\text{CaO}. \text{Al}_2\text{O}_3. (\text{CaOSO}_3).12\text{H}_2\text{O}$

Dans le système $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$, cette composition minéralogique réduit la variance du système à zéro : la présence simultanée de ces phases correspond à un point fixe de ce système [5]. En effet, la portlandite fixe la concentration totale en calcium en solution, la jennite fixe celle en silicate et le couple ettringite/monosulfoaluminate fixe les concentrations totales en aluminat et en sulfate.

III.1.1.1.b Phases carbonatées

Différentes phases contenant des carbonates sont susceptibles de se former dans le système $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{SO}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, autres que le carbonate de calcium (calcite à température ambiante). Ainsi, l'hémi-, le mono- et le tricarbaloaluminate de calcium ont été pris en compte dans les calculs

² La jennite représente un silicate de calcium hydraté de rapport Ca/Si élevé (1,5).

(Tableau III.1-2). Ces phases ont une structure similaire à celle des phases AFm et AFt sulfatées pour lesquelles les sulfates sont substitués par des carbonates (cf. Chapitre I).

Tableau III.1-2 : Minéraux carbonatés susceptibles de se former lors de la carbonatation.

Nom	Formule chimique
Calcite	CaCO_3
Hémicarboaluminate	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CaO} \cdot 0,5\text{CO}_2) \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$
Monocarboaluminate	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CaO} \cdot \text{CO}_2) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Tricarboaluminate	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{CaO} \cdot \text{CO}_2) \cdot 30\text{H}_2\text{O}$

De plus, l'étude bibliographique (cf. Chapitre I) a également montré la décalcification des C-S-H lors de la carbonatation d'une pâte de ciment. La tobermorite ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$) est ainsi introduite afin de représenter un C-S-H de rapport Ca/Si bas (5/6).

III.1.1.2 Evolutions minéralogiques

Le moteur de la carbonatation est la différence entre la pression atmosphérique de dioxyde de carbone de l'atmosphère ($P_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ mbar}$) et la P_{CO_2} à l'équilibre avec la solution interstitielle (extrêmement faible à pH très alcalin). Cette différence entraîne la dissolution d'acide carbonique dans le système. Par conséquent, la carbonatation d'une pâte de ciment saine peut être simulée par un ajout pas à pas d'acide carbonique dans le système (titrage acide/base).

La Figure III.1-1 montre les évolutions minéralogiques et de pH pendant le titrage : les quantités de minéral (mol/L) dans le système sont représentées en fonction de la quantité totale de carbonate introduite. Cinq zones sont identifiées ; chacune de ces zones correspond à une composition minéralogique particulière qui fixe la chimie de la solution interstitielle :

- Zone I** La portlandite est transformée en calcite lorsque le pH de la solution interstitielle est fixé par la présence de portlandite ou bien par la présence d'alcalin ($[\text{Na}^+] = 250 \text{ mmol/L}$).
- Zone II** La jennite est transformée en calcite et en un silicate de calcium de rapport Ca/Si faible : la tobermorite. Cette zone traduit qualitativement la décalcification progressive des silicates de calcium hydratés.
- Zone III** Le monosulfoaluminate de calcium est converti en calcite, en gel d'alumine ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et en ettringite. La dissolution complète du monosulfoaluminate s'accompagne d'une chute de presque deux unités pH (11,8 à 10,2).
- Zone IV** L'ettringite est transformée en calcite, en gel d'alumine et en gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- Zone V** La tobermorite est transformée en calcite et en gel de silice ($\text{SiO}_2 \text{ am}$). Cette transformation traduit la décalcification complète des C-S-H.

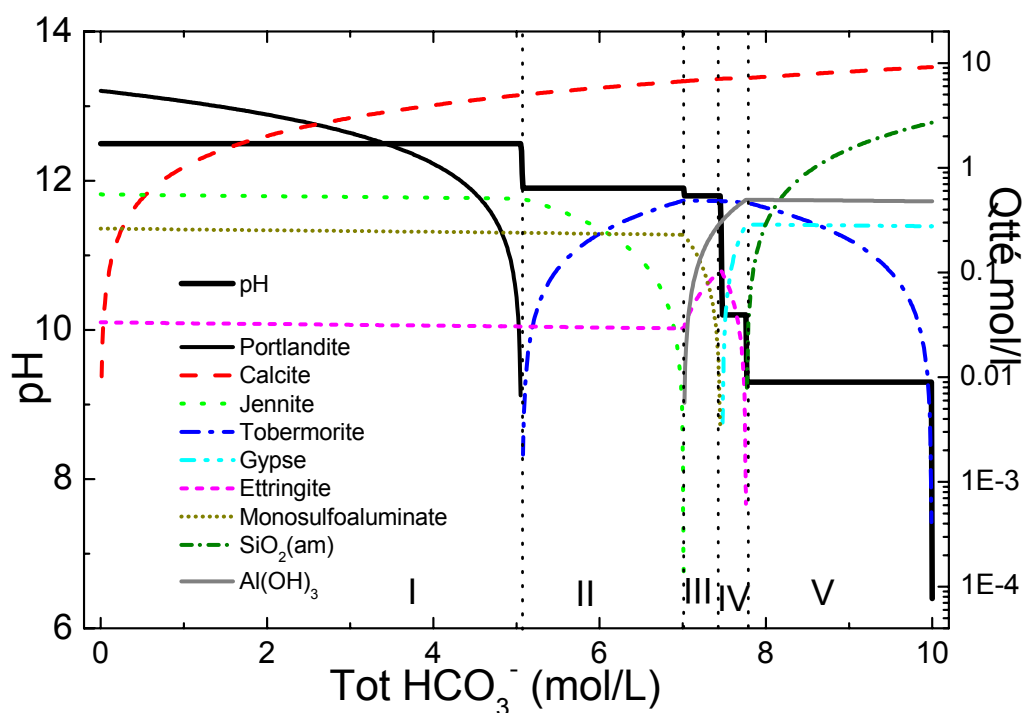


Figure III.1-1 : Evolutions minéralogiques prévues par la thermodynamique lors de la carbonatation d'une pâte de ciment Portland

La même évolution minéralogique est notée quelle que soit la teneur initiale en alcalin dans le système. L'état ultime de dégradation correspond toujours à l'arrangement minéralogique de calcite, gel d'alumine, de silice et du gypse. Sous la pression partielle de dioxyde de carbone de l'atmosphère et pour une teneur donnée en alcalin, cet arrangement fixe la chimie de la solution interstitielle.

Notons que, en présence ou en l'absence d'alcalin, l'hémi-, le mono- et le tricarboaluminate de calcium ne se forment pas lors de la carbonatation bien que ces phases soient stables dans certaines conditions. Ces phases n'interviennent pas dans le processus de carbonatation de la pâte de ciment si la dégradation a lieu selon une succession d'état d'équilibre.

III.1.1.3 Chimie de la solution interstitielle

La chimie de la solution interstitielle est fixée par l'assemblage minéralogique de chacune des zones décrites précédemment (Figure III.1-1) et par la teneur en alcalin dans le système. Les caractéristiques de la chimie de la solution interstitielle, qui évoluent par palier de dégradation sur chacune des zones, sont définies d'une part, par la concentration totale de chacune des espèces en solution ΣCa^{2+} , ΣHCO_3^- , $\Sigma\text{Al}(\text{OH})_4^-$, ΣSiO_2^0 , ΣSO_4^{2-} (Tableau II.1-6) et d'autre part, par la concentration en espèces solubles, les alcalins.

La teneur en alcalin en solution peut varier avec la qualité du ciment utilisé ou bien avec la capacité de fixation des minéraux. Or, ce dernier mécanisme n'est pas pris en compte dans les calculs. Les résultats sont donc présentés selon l'absence ou la présence (250 mmol/L) d'alcalins dans le système.

- Evolution du pH :

En l'absence d'alcalin, le **pH** diminue significativement pour chaque palier de dégradation (Figure III.1-2). Une baisse plus importante de pH (11,8 à 9,3, zone IV et V) est notée après dissolution du monosulfoaluminate de calcium et de l'ettringite. La présence d'alcalin (250 mmol/L) fixe le pH à des valeurs supérieures à 13 pour les trois premiers paliers de dégradation (Figure III.1-2). La dissolution complète des phases AFm puis AFt sulfatées est associée d'une baisse de l'ordre de trois unités de pH, de 13 (zone III) à 9,6 (zone V).

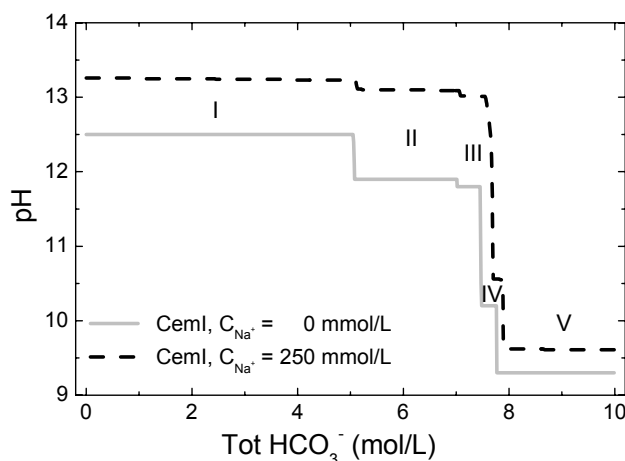
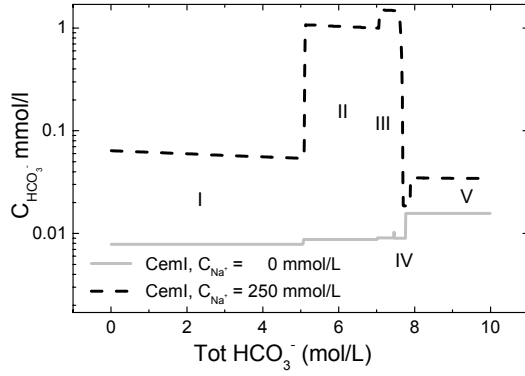


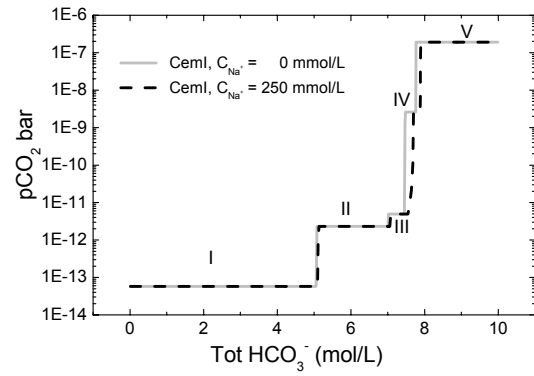
Figure III.1-2 : Evolution du pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment, au cours de la carbonatation. Influence de la teneur en alcalin.

- Evolution de ΣHCO_3^- :

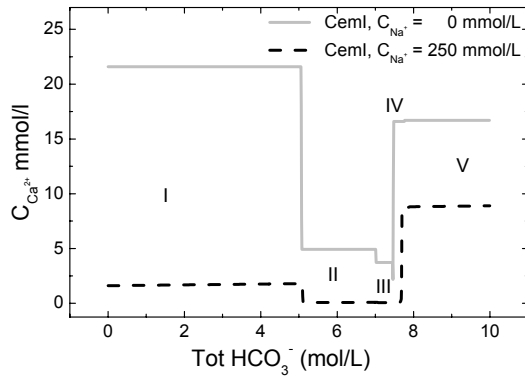
Au cours de la dégradation, la présence de calcite à l'équilibre contrôle la concentration totale en carbonate dissous, ΣHCO_3^- . En l'absence d'alcalin, cette concentration est maintenue très faible jusqu'à l'état ultime de dégradation. En présence d'alcalin, les concentrations en calcium étant plus faibles à pH élevés, la teneur en carbonate dissous est plus importante sur les paliers II et III afin de respecter l'équilibre de la calcite. La concentration maximale en carbonate atteinte au cours de la dégradation est de l'ordre de 1 mmol/L.



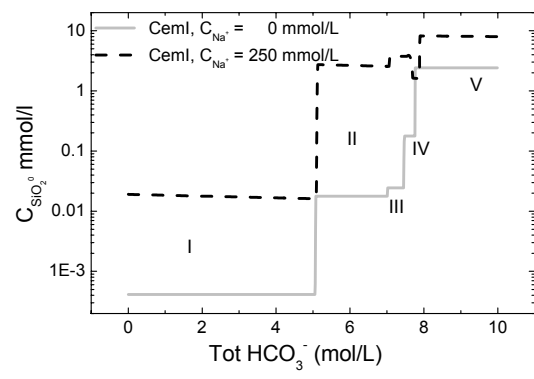
a)



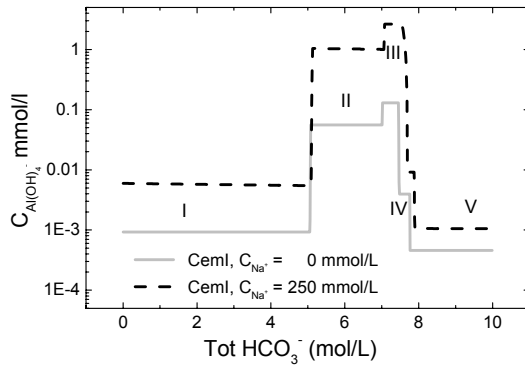
b)



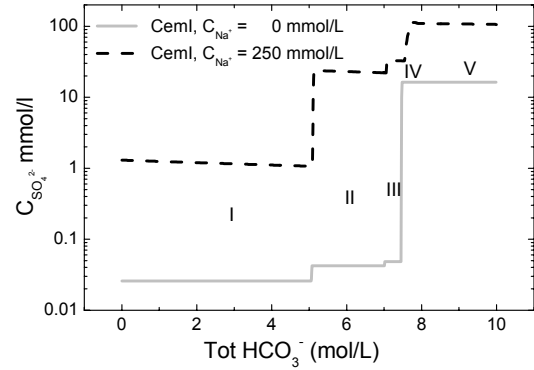
c)



d)



e)



f)

Figure III.1-3 : Evolution des concentrations totales (a, c, d, e, f) de la solution interstitielle et de la pression partielle de CO_2 , (b) au cours de la carbonatation. a) ΣHCO_3^- , c) ΣCa^{2+} , d) ΣSiO_2^0 , e) $\Sigma\text{Al}(\text{OH})_4^-$, f) ΣSO_4^{2-} .

- Evolution de P_{CO_2} :

La pression partielle de dioxyde de carbone (P_{CO_2}), fixée par la concentration en acide carbonique de la solution interstitielle (cf. Chapitre I, Eq. X), croît pour chaque palier successif (Figure III.1-3b) de manière opposée au pH (Figure III.1-2). Cependant, sur le palier V, la P_{CO_2} est toujours inférieure à celle de l'atmosphère, ce qui assure une poursuite de la dégradation pour atteindre l'état ultime de carbonatation.

- Evolution de ΣCa^{2+} :

La concentration totale en calcium, ΣCa^{2+} , est successivement contrôlée par la présence de la portlandite puis de la jennite et enfin par le gypse en solution. En l'absence d'alcalin, la concentration en calcium, ΣCa^{2+} , décroît durant les trois premiers paliers. En présence d'alcalin, une évolution similaire est notée mais les concentrations en calcium sont beaucoup plus faibles car le pH est élevé. Quelle que soit la teneur en alcalin, sur les deux derniers paliers, ΣCa^{2+} est fixée par le gypse à des valeurs similaires.

- Evolution de ΣSiO_2^0 :

La concentration totale en silicates, ΣSiO_2^0 , est fixée par la présence de silicates de calcium hydratés sur l'ensemble des paliers de dégradation. Globalement, cette concentration croît avec l'avancement de la carbonatation. Pour chaque palier de dégradation, ΣSiO_2^0 croît avec la teneur en alcalin. Sur le palier V, la teneur est comprise entre 1 et 10 mmol/L selon la teneur en alcalin.

- Evolution de $\Sigma Al(OH)_4^-$:

La concentration en aluminate est fixée par la présence des phases AFm et AFt pour les quatre premiers paliers et par un gel d'alumine à pH neutre. La concentration en aluminate augmente donc légèrement pour des pH intermédiaires (Zones II et III). Cette augmentation est significative en présence d'alcalin : la teneur en aluminate atteint 2 mmol/L. Le gel d'alumine étant une phase amphotère, la concentration en aluminium est très faible à des pH proches de la neutralité.

- Evolution de ΣSO_3 :

L'évolution de la concentration totale en sulfate est similaire à celle des silicates : leur concentration croît par palier avec l'avancement de la dégradation. Au niveau des paliers II et III, la concentration en sulfate est très sensible à la teneur en alcalins : celle-ci augmente de trois ordres de grandeur avec l'ajout de 250 mmol/L d'alcalin. En ce qui concerne le palier V, en absence d'alcalin, la concentration en sulfate est de 15 mmol/L (fixée par le gypse) alors qu'en présence d'alcalin (250 mmol/L) la concentration en sulfate est 10 fois plus importante (150 mmol/L).

En résumé, au cours de la carbonatation, les concentrations totales de chacune des espèces évoluent de manière significative. En particulier, les espèces majoritaires en solution sont OH^- , SO_4^{2-} et Ca^{2+} en l'absence d'alcalins et OH^- , SO_4^{2-} et Na^+ en leur présence. Ainsi, de manière simplifiée, la chimie de la solution passe, en l'absence d'alcalin, d'un contrôle par la portlandite à un contrôle par le gypse, alors qu'en présence d'alcalin, elle passe d'un contrôle par la soude (NaOH) à un contrôle par le sulfate de sodium (Na_2SO_4).

III.1.1.4 Chimie du système hors équilibre

L'étude bibliographique (cf. Chapitre I) a montré que :

- l'état de dégradation atteint est différent selon que le matériau cimentaire a subi une carbonatation atmosphérique naturelle ou accélérée,
- la cinétique de carbonatation des phases AFm et AFt est très lente.

Ainsi la solution interstitielle du matériau cimentaire n'est pas à l'équilibre avec l'ensemble des minéraux, en particulier les phases AFm et AFt sulfatées. Or, d'après les résultats présentés au paragraphe précédent, nous avons montré que la dissolution de ces phases ainsi que la teneur en alcalin ont un effet primordial sur l'état ultime de dégradation.

Dans ces conditions, l'étude d'une lixiviation partielle des alcalins puis d'une dissolution partielle de l'ettringite rend compte de la chimie de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire hors équilibre.

III.1.1.4.a Lixiviation partielle des alcalins

La Figure III.1-4 montre l'évolution du pH dans le système $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ouvert ($P_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ mbar}$) en fonction de la concentration totale en Na^+ . Dans ce système, le pH croît avec la teneur en alcalin, du pH fixé par l'équilibre de la calcite ($\text{pH} = 8,3$) à un pH de 10 (Figure III.1-4).

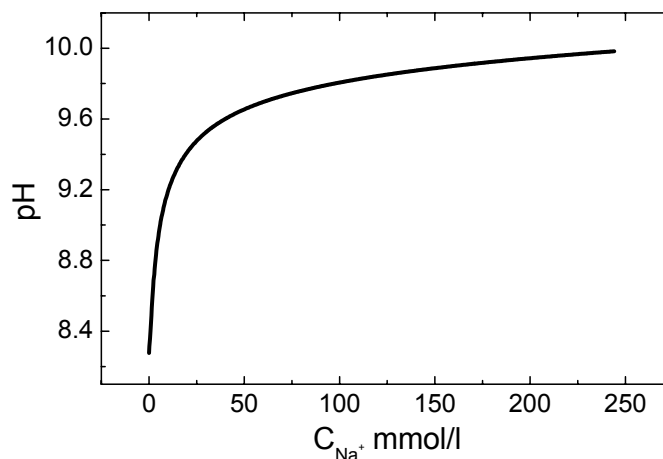


Figure III.1-4 : Système $CaO/Na_2O/CO_2/H_2O$ ouvert, $P_{CO_2} = 0,3$ mbar : influence de la teneur en alcalin sur le pH d'équilibre.

La résolution analytique de l'équilibre du sous-système $Na_2O/CO_2/H_2O$ ouvert peut être obtenue à partir des constantes d'équilibres du système carbonate (K_H , pK_{a1} et pK_{a2}) et de l'équation d'électroneutralité (Eq. III.1-1) qui s'écrit après simplification :

$$\text{Eq. III.1-1} \quad [Na^+] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}]$$

De manière générale, l'équation d'électroneutralité met en évidence que la teneur en carbonate de la solution interstitielle est fonction de la réserve en cations dont la concentration est indépendante du pH [6]. La résolution des conditions d'équilibre du système $NaO/CO_2/H_2O$ [6] indique qu'une solution unique existe lorsque les valeurs de deux des variables du système sont fixées. Par exemple, dans le cas d'une solution pour laquelle la pression partielle de CO_2 est fixée et la teneur en carbonate est mesurée, toutes les autres variables du système, dont le pH, peuvent être calculées. De manière analogue, sous la P_{CO_2} atmosphérique, une variation de la teneur en alcalin modifie la valeur du pH et de ΣHCO_3^- .

III.1.1.4.b Dissolution partielle d'ettringite

Dans ce paragraphe, la dissolution de l'ettringite est supposée contrôlée par la cinétique réactionnelle. Cette dissolution lente d'ettringite dans le sous-système $CaO/Na_2O/CO_2/H_2O$ ouvert et à l'équilibre entraîne l'introduction de sulfate en solution. Dans cette étude, elle est simulée par un ajout progressif d'ettringite dans ce système. Les ions sulfate contrebalancent l'effet des alcalins sur la teneur en carbonate de la solution comme l'illustre l'équation d'électroneutralité simplifiée (Eq. III.1-2).

Eq. III.1-2

$$[Na^+] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + 2 [SO_4^{2-}]$$

Le résultat obtenu, en ajoutant progressivement de l'ettringite dans le système CaO/Na₂O/CO₂/H₂O ouvert (calcite à saturation et NaHCO₃ = 250 mmol/L), montre que le pH décroît avec la quantité de sulfate dissous jusqu'à ce que le système atteigne la saturation en gypse (Figure III.1-5). Tant que la concentration en sulfate est suffisamment inférieure à la teneur en alcalin, le pH de la solution est peu modifié. Par contre, lorsque la quantité de sulfate introduite est de l'ordre de la moitié de la teneur en alcalin, la chute du pH est importante.

Notons que ce résultat est identique à celui obtenu dans le cas d'une dissolution partielle d'ettringite, de monosulfoaluminate ou de gypse car, dans ces conditions de pH, l'aluminium est fixé intégralement sous forme de gel d'alumine et le calcium est fixé sous forme de calcite.

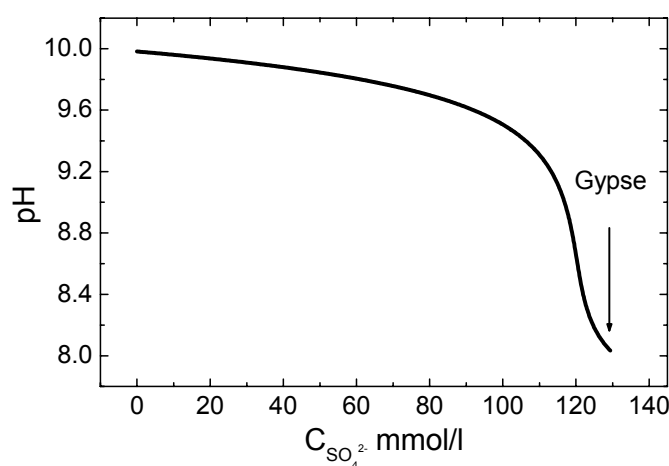


Figure III.1-5 : Système CaO/Na₂O/CO₂/SO₃ ouvert, $P_{CO_2} = 0,3$ mbar : influence de la dissolution partielle d'ettringite sur le pH d'équilibre.

III.1.1.5 Conclusion

Aucun hydrate du matériau cimentaire n'est stable sous la pression partielle de dioxyde de carbone de l'atmosphère. Ces hydrates se dégradent par paliers successifs jusqu'à atteindre l'équilibre du système ouvert. Dans le système CaO/Na₂O/SiO₂/Al₂O₃/SO₃/H₂O progressivement carbonaté, les concentrations en silicate et en aluminat restent faibles devant les concentrations en sulfate, en hydroxyle, en calcium ou en alcalin. En effet, les aluminates et les silicates sont très peu solubles en milieu neutre.

A la P_{CO_2} atmosphérique, l'étude du système CaO/Na₂O/SiO₂/Al₂O₃/SO₃/H₂O ouvert peut donc se réduire à l'étude du sous-système CaO/Na₂O/CO₂/SO₃/H₂O. Dans ce cas, la chimie de la

solution, en particulier le pH et la teneur en carbonate, dépend uniquement du rapport $[\text{Na}^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ainsi que de la concentration de l'un de ces deux ions (ou de la somme). Lorsque ce rapport et la concentration en Na^+ sont très élevés, le pH est de l'ordre de 10. Par contre si ce rapport diminue vers une valeur de 2, le pH de la solution sera de l'ordre de 8.

III.1.2 SPECIATION DU FER

Après la description de la chimie de la solution interstitielle d'une pâte de ciment hydraté et ses évolutions au cours de la carbonatation, les interactions du fer avec les différentes espèces de cette solution sont étudiées. La spéciation du fer en solution dépend de son aptitude à l'oxydation et à l'hydrolyse. Afin de rendre compte de ces deux mécanismes, la spéciation du fer est représentée dans les diagrammes potentiel redox/pH (Eh/pH).

Dans un premier temps, les diagrammes Eh/pH seront tracés afin de rendre compte de l'influence de la complexité de la solution interstitielle sur la nature des phases et des espèces aqueuses susceptibles de se former. Néanmoins, sur ces diagrammes, la variable « concentration » n'est pas représentée : les lignes d'équisolubilité sont tracées pour une concentration totale de fer de $100 \mu\text{mol/kg}$. C'est pourquoi, dans un deuxième temps, la solubilité des oxydes de fer susceptibles de se former est étudiée en fonction du pH de la solution interstitielle.

III.1.2.1 Nature des phases et des espèces aqueuses

Les diagrammes Eh/pH sont tracés dans la gamme de pH caractéristique d'une solution interstitielle d'un béton carbonaté (6 à 10) et dans la gamme de potentiel allant du domaine de prédominance du Fe^0 à celui du Fe^{III} (-0,8 à 0 V/ENH).

III.1.2.1.a Système Fe/H₂O :

Dans le système Fe/H₂O, les phases considérées sont l'hydroxyde ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), la magnétite (Fe_3O_4) et la goethite (FeOOH). A pH constant, ces phases sont susceptibles de se former (Figure III.1-6) pour un potentiel croissant.

Dans la majeure partie du domaine étudié, l'ion Fe^{2+} est prédominant. A pH élevé cet ion s'hydrolyse en FeOH^+ . En milieu oxydant l'ion Fe^{2+} s'oxyde sous forme de complexes ferriques hydrolysés ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$).

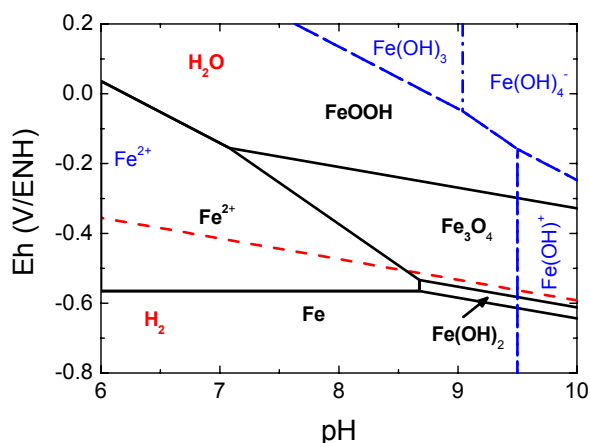


Figure III.1-6 : Diagramme Eh/pH du système Fe/H₂O. $\Sigma\text{Fe} = 100 \mu\text{mol/kg}$, 25°C. Phases considérées : Fe(OH)₂, Fe₃O₄ et FeOOH.

Les intervalles de pH et de potentiel étudiés recouvrent les frontières entre les domaines dits de corrosion, d'immunité et de passivation du fer [125]. En effet, ces domaines correspondent respectivement au :

- domaine limité par les lignes d'équisolubilité (Fe/Fe²⁺, Fe(OH)₂/Fe²⁺, Fe₃O₄/Fe²⁺, FeOOH/Fe²⁺) pour lequel l'ion ferreux Fe²⁺ est prédominant,
- domaine de stabilité du fer métallique,
- domaine de stabilité des oxyde de fer (Fe(OH)₂, Fe₃O₄, FeOOH).

III.1.2.1.b Système Fe/H₂O/CO₂

L'introduction du CO₂ dans le système Fe/H₂O (système Fe/H₂O/CO₂) rend compte de l'effet des carbonates sur la spéciation du fer. Les diagrammes Eh/pH du fer dans le système Fe/H₂O/CO₂ sont tracés dans le cas d'un système fermé ($\Sigma(\text{HCO}_3^-) = \text{cte}$, Figure III.1-7a) et ouvert ($P_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ mbar}$, Figure III.1-7b).

En présence de carbonate, la sidérite (FeCO₃) apparaît à la limite des domaines d'immunité de corrosion et de passivité du fer (Figure III.1-7). Ce carbonate de fer est stable en milieu réducteur mais présent dans le domaine de stabilité de l'eau. De plus, ce carbonate de fer réduit le domaine de corrosion par rapport au système Fe/H₂O car la ligne d'équisolubilité FeCO₃/Fe²⁺ se positionne à un plus bas pH que la ligne d'équisolubilité Fe(OH)₂/Fe²⁺.

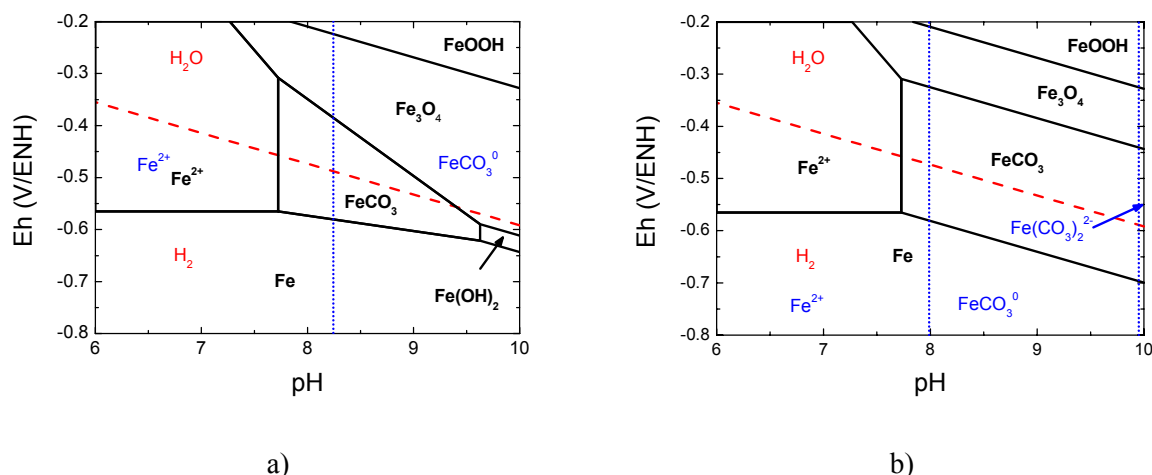


Figure III.1-7 : Diagramme Eh/pH du système $Fe/H_2O/CO_2$, $\Sigma[Fe^{2+}] = 100 \mu\text{mol/kg}$, 25°C . Phases considérées : $FeCO_3$, $Fe(OH)_2$, Fe_3O_4 et $FeOOH$. a) Système fermé $\Sigma[HCO_3^-] = 1 \text{ mmol/kg}$, b) Système ouvert $P_{CO_2} = 0,3 \text{ mbar}$.

Les frontières du domaine de stabilité de la sidérite sont sensibles à l'évolution des carbonates avec le pH. En système ouvert (Figure III.1-7b), le domaine de stabilité de la sidérite est étendu aux pH plus élevés et aux milieux plus oxydants.

La limite en pH entre les domaines de prédominance de Fe^{2+} et $FeCO_3^0$ est de l'ordre de 8 dans les conditions choisies. De plus, le complexe $FeCO_3^0$ est prédominant jusqu'à une valeur de pH de 10 en système fermé (Figure III.1-7a), alors que, en système ouvert, l'ion $Fe(CO_3)_2^{2-}$ apparaît pour des pH proches de 10 (Figure III.1-7b).

III.1.2.1.c Système $Fe/H_2O/CO_2/SiO_2$

En solution, les silicates existent sous trois formes de monomères hydrolysées SiO_2^0 , $HSiO_3^-$ et $H_2SiO_4^{2-}$ dont les constantes d'équilibres sont $pK_{a1} = 9,6$ et $pK_{a2} = 12,6$. De plus, les ions $HSiO_3^-$, aussi appelés groupements silanol, sont susceptibles de polymériser en solution. Ces ions polymérisés sont négligés dans les calculs présentés.

A notre connaissance, il n'existe pas de complexes silicatés des ions ferreux et ferrique en solution. Par contre, il existe des phases solides dans le système binaire $Fe/Si/H_2O$ telles que, en ordre de solubilité décroissante, la fayalite ($2FeO.SiO_2$), la cronstedtite ($2FeO.Fe_2O_3.SiO_2.H_2O$), la ferrosilite ($FeO.SiO_2$), la greenalite ($3FeO.2SiO_2.2H_2O$) et la minnesotaïte ($3FeO.4SiO_2.H_2O$).

Le tracé du diagramme Eh/pH dans le système $Fe/H_2O/CO_2/SiO_2$ ($\Sigma[SiO_{2(aq)}] = 100 \mu\text{mol/kg}$) fait apparaître un silicate de fer (minnesotaïte). Son domaine de stabilité s'étend jusqu'à un pH de 7 et déplace ainsi le domaine de corrosion vers des pH plus faibles. De plus, son domaine de stabilité recouvre celui de la sidérite et de la magnétite.

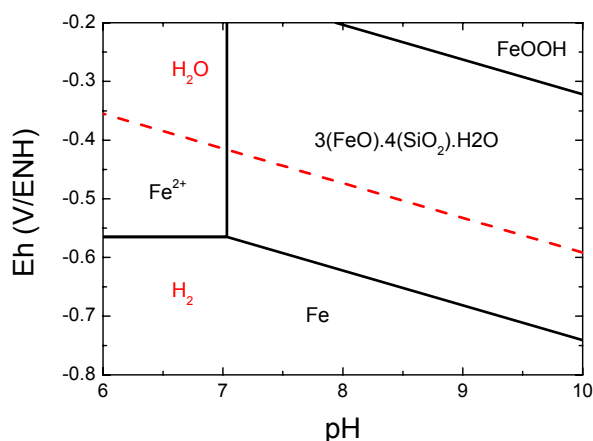


Figure III.1-8 : Diagramme Eh/pH du système Fe/H₂O/CO₂, Système ouvert $P_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ mbar}$, 25°C, $\Sigma[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ } \mu\text{mol/kg}$, $\Sigma[\text{SiO}_{2(\text{aq})}] = 1 \text{ mmol/kg}$. Phases considérées : FeCO₃, Fe(OH)₂, Fe₃O₄, FeOOH et 3(FeO)4(SiO₂)H₂O.

Les silicates de fer contiennent uniquement du Fe(II) à l'exception de la cronstedtite. Ces phases sont stables en milieu réducteur mais ne pourraient pas se former à température ambiante. Néanmoins, en supposant possible la formation de ces espèces, on note que celles-ci entrent en compétition avec la formation de sidérite lorsque le rapport entre silicate et carbonate varie. Afin de pouvoir déterminer quelle est la forme d'oxydes ferreux susceptible de se former, les teneurs en silicate et en carbonate de la solution doivent être comparées.

III.1.2.1.d Système Fe/H₂O/CO₂/SO₃

L'introduction de sulfate dans le système Fe/H₂O/CO₂ rend compte de la dissolution des phases AFt et AFm sulfatées. Différents cas doivent être étudiés afin de rendre compte progressivement de la complexité du système :

- Lorsque l'activité redox des sulfates est exclue, le rôle des sulfates est seul mis en valeur (Figure III.1-9a). Le même arrangement minéralogique que dans le système Fe/H₂O/CO₂ ouvert est noté (Figure III.1-7b). De même, les domaines de prédominance des complexes ferreux/ferriques sont similaires dans l'ensemble du domaine considéré sauf pour l'ion Fe²⁺. En effet, le complexe FeSO₄⁰ est l'espèce prédominante pour les bas pH et non pas l'ion Fe²⁺. La valeur de la constante de formation du complexe FeSO₄⁰ (Eq. III.1-3, logK_f = 2,2) est telle que la limite de prédominance entre les ions Fe²⁺ et FeSO₄⁰ est obtenue pour une activité en sulfate de l'ordre de 6 mmol/L.



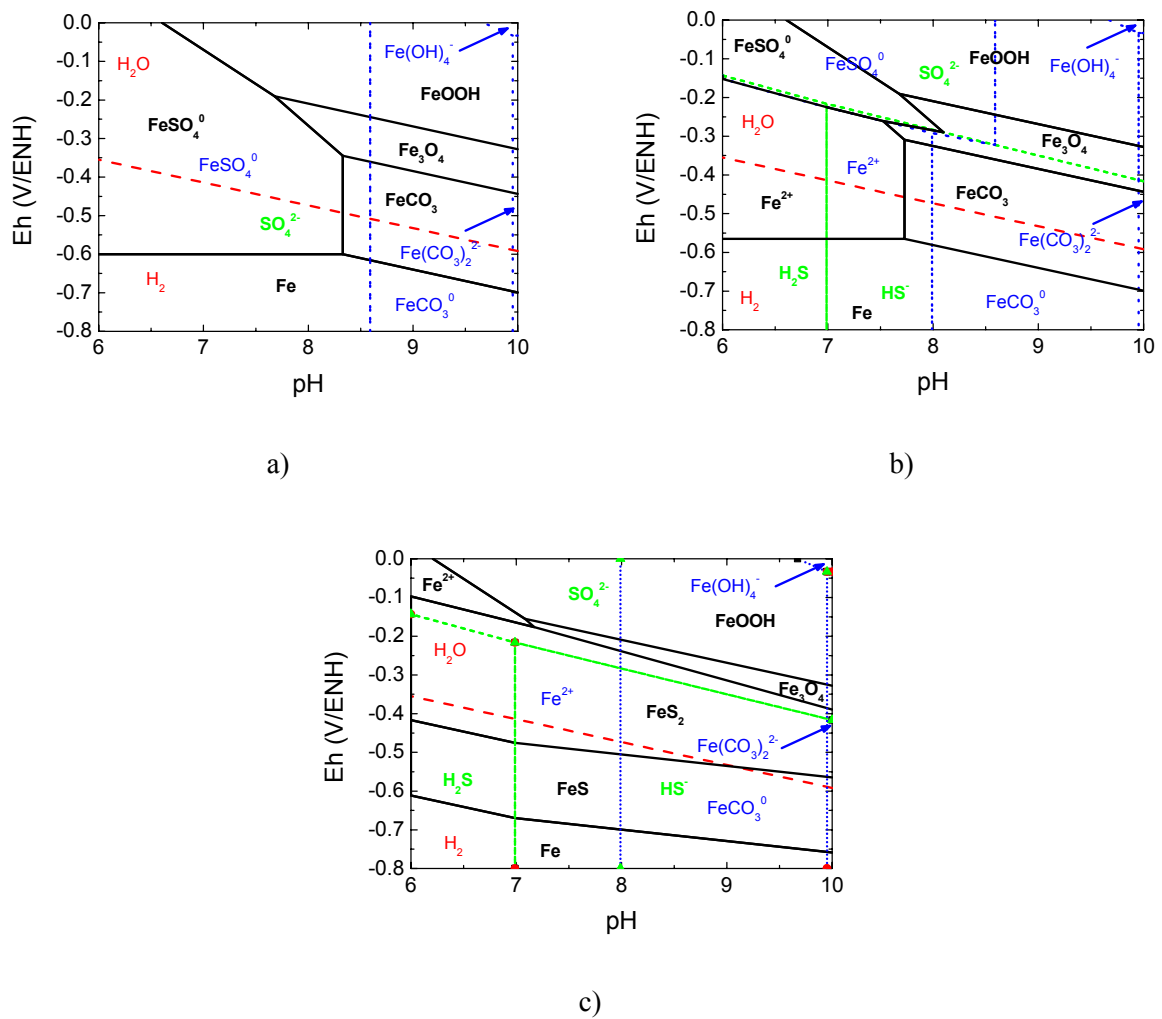


Figure III.1-9 : Diagrammes Eh/pH du système Fe/H₂O/CO₂/SO₃, Système ouvert $P_{\text{CO}_2} = 0,3 \text{ mbar}$, 25°C, $\Sigma[\text{Fe}^{2+}] = 100 \mu\text{mol/L}$, $\Sigma[\text{SO}_4^{2-}] = 100 \text{ mmol/L}$. Phases considérées : FeCO₃, Fe(OH)₂, Fe₃O₄ et FeOOH, FeS et FeS₂. a) Réduction de sulfate impossible, b) réduction de sulfate en sulfure possible mais formation de sulfure de fer impossible, c) réduction de sulfate en sulfure et formation de sulfure de fer possibles.

- Lorsque la réduction de sulfate en sulfure est possible³, les sulfates vont se réduire pour les bas potentiels redox. Cette réaction est possible dans le domaine de stabilité de l'eau (Figure III.1-9b). Dans le domaine de prédominance des sulfures, l'ion ferreux est prédominant car il n'est plus complexé par les sulfates. Par contre, dans le domaine de prédominance des sulfates, la présence du complexe FeSO₄⁰ augmente la solubilité de la magnétite. Ainsi dans une gamme réduite de pH (autour de 8) et de potentiel, le domaine de corrosion s'étend au milieu légèrement oxydant. Enfin, il est intéressant de noter que le domaine de prédominance des sulfures (HS⁻) recouvre le domaine

³ La réaction de réduction de sulfate en sulfure doit être considérée uniquement si la cinétique de cette réaction est suffisamment rapide par rapport à la vitesse de corrosion.

de stabilité de la sidérite. La sidérite est donc stable uniquement en présence de sulfure et non pas de sulfate.

- Lorsque la formation de sulfure de fer est possible⁴, la troïlite (FeS) et la pyrite (FeS₂) sont les formes stables du fer en milieu réducteur au détriment de la sidérite (Figure III.1-9c). Alors, la pyrite, peu soluble, contrôle la concentration en ions ferreux en solution à des faibles teneurs. Le domaine de stabilité de la troïlite est en dehors du domaine de stabilité de l'eau.

En résumé, les diagrammes Eh/pH dans le système Fe/H₂O/CO₂/SO₃ montrent que les sulfates ne modifient pas la nature des phases en présence. En effet, si la formation de sulfure de fer est négligée (car trop lente), la sidérite, la magnétite et l'oxy-hydroxyde ferrique (goethite ou lépidocrocite) sont les formes stables du fer. Par contre, les sulfates complexent les ions ferreux lorsque le pH est faible (≈ 8). Enfin, il est thermodynamiquement possible que les sulfates se réduisent en sulfure et contribuent au courant cathodique du processus de corrosion dans le cas où la cinétique de réaction n'est pas négligeable devant la vitesse de corrosion.

III.1.2.2 Solubilité des oxydes de fer

La solubilité des oxydes de fer influence la nature de la couche d'oxydes formés à l'interface métal/milieu. Par exemple, la formation d'un oxyde de fer très peu soluble pourra favoriser la passivation. Ainsi, il est intéressant d'évaluer la solubilité de la sidérite (FeCO₃) et de la goethite (FeOOH) en fonction du pH de la solution interstitielle (8 à 10) du matériau cimentaire hors équilibre (§III.1.1.4). Pour les calculs présentés, la formation de silicate de fer ainsi que la réduction de sulfate en sulfure sont négligées.

La sidérite et la goethite contrôlent la concentration en fer dissous, respectivement en milieu réducteur et oxydant. De plus, les solubilités de la sidérite et de la goethite ne dépendent pas du potentiel redox, contrairement à celle de la magnétite. L'étude de la solubilité de la magnétite constitue donc, à l'équilibre thermodynamique, un cas intermédiaire entre les deux cas précédents.

Dans le système CaO/Na₂O/CO₂/SO₃/H₂O, à pH et à P_{CO_2} fixés, la concentration totale en carbonate est également fixée quelle que soit la teneur en sulfate et en alcalin. Ainsi, l'étude comparée de la solubilité de la sidérite et de celle de la goethite dans les systèmes CaO/Na₂O/CO₂/H₂O (variation du pH avec la teneur en alcalin) et CaO/Na₂O/CO₂/SO₃ (variation du pH avec la dissolution partielle d'ettringite) permet d'étudier de manière découplée le rôle des carbonates et des sulfates.

⁴ Réaction dont il faut tenir compte si la cinétique de formation des sulfures de fer est suffisamment rapide par rapport à la vitesse de corrosion

III.1.2.2.a Solubilité de la goethite

La solubilité de la goethite dans la gamme de pH considérée est de l'ordre de 10^{-6} $\mu\text{mol/L}$. Cette quantité est extrêmement faible. La goethite est donc très peu soluble dans la gamme considérée de pH (8 à 10) que ce soit dans le système $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ou dans le système $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{SO}_3$ (Figure III.1-10).

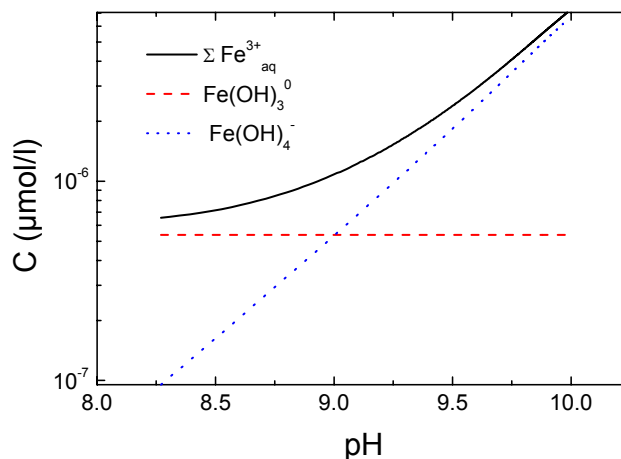


Figure III.1-10 : Solubilité de la goethite en fonction du pH de la solution interstitielle. Résultats identiques dans les systèmes $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2$ (pH fixé par la teneur en alcalin) et $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{SO}_3$ (pH fixé par la dissolution partielle de l'ettringite).

Les deux complexes ferriques prédominants à l'équilibre avec la goethite sont $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ selon la valeur de pH. La présence de carbonate ou bien celle de sulfate dans le système ne modifie pas la solubilité de la goethite. En effet, dans ce domaine de pH et de concentration en sulfate et en carbonate, aucun complexe ferrique carbonaté ou sulfaté n'augmente la solubilité de la goethite.

III.1.2.2.b Solubilité de la sidérite

L'évolution de la concentration totale en espèces ferreuses à l'équilibre avec la sidérite n'est pas identique dans toute la gamme de pH, pour les deux systèmes considérés (Figure III.1-11). Pour les pH supérieurs à 9, le comportement est similaire. Par contre pour les valeurs de pH inférieures à 9, la solubilité de la sidérite est plus importante dans le système $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{SO}_3$.

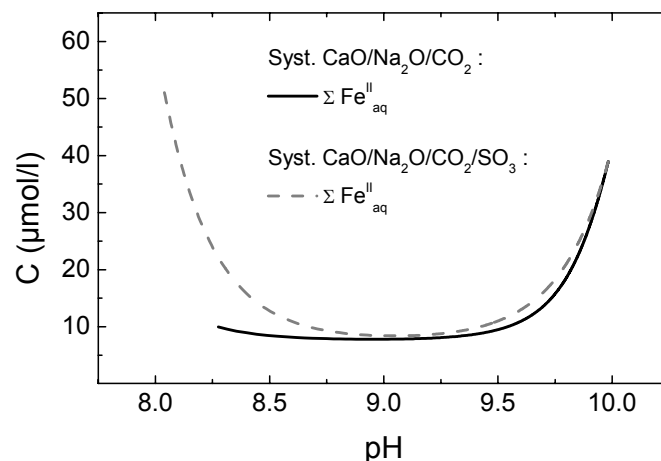


Figure III.1-11 : Evolution de la concentration totale en ions ferreux dans les systèmes $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2$ et $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{SO}_3$.

L'identification de la nature des complexes en fonction du pH pour chacun des deux systèmes (Figure III.1-12) permet d'expliquer cette différence de comportement :

- Pour les pH supérieurs à 9, la solubilité de la sidérite est augmentée en raison de l'existence du complexe $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ dont la concentration augmente avec la teneur en carbonate. Cet ion est prédominant pour les pH supérieurs à 9,75.
- Pour les pH intermédiaires, proches de 9, la solubilité est minimum dans les deux systèmes ($\approx 10 \mu\text{mol/L}$). Dans ces conditions, le complexe ferreux majoritaire en solution est FeCO_3^0 .
- Pour les pH inférieurs à 9, la solubilité croissante de la sidérite avec la baisse de pH est due à l'introduction de sulfate. En effet, les sulfates complexent les ions ferreux pour former un sulfate ferreux, FeSO_4^0 .

En résumé, à pH élevé, l'introduction de sulfate a une influence uniquement sur le pH de la solution interstitielle et non sur la solubilité des oxydes de fer. Pour les plus faibles valeurs de pH, l'introduction de sulfate dans le système contribue non seulement à la baisse du pH mais également à une augmentation de la solubilité de la sidérite.

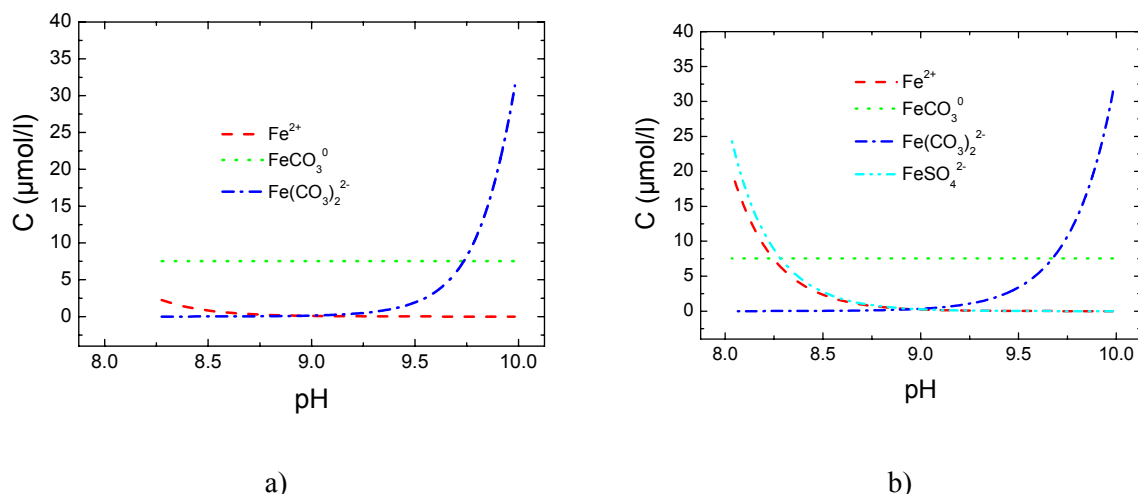


Figure III.1-12 : Complexation des ions ferreux à l'équilibre avec la sidérite en fonction du pH. a) système $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2$ (pH fixé par la teneur en alcalin), b) système $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{SO}_3$ (pH fixé par la dissolution partielle de l'ettringite).

III.1.2.3 Conclusion

L'influence des diverses espèces en solution interstitielle d'une pâte de ciment carbonatée sur la spéciation du fer a été évaluée au moyen de diagrammes Eh/pH et de diagramme de solubilité.

En présence de carbonate et de sulfates, les complexes ferreux carbonatés (FeCO_3^0 et $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$) et sulfatés (FeSO_4^0) sont les formes aqueuses stables du fer. La formation de ces complexes augmente la solubilité des phases ferreuses stables en milieu réducteur. De plus en présence de carbonate, un carbonate ferreux solide contrôle la concentration en fer en milieu réducteur.

Aucune réaction de complexation des espèces ferreuses ou ferriques par les silicates n'est relevée dans les bases de données thermodynamiques. Par contre, plusieurs silicates ferreux solides sont stables et limitent le domaine de stabilité de la sidérite en milieu réducteur.

En milieu oxydant, la solubilité des oxy-hydroxydes ferriques, comme la goethite, est négligeable. Par contre, en milieu réducteur, la solubilité de la sidérite est importante.

III.2 CONDITIONS D'AMORÇAGE DE LA CORROSION

Les conditions de transition entre l'état passif et l'état actif de corrosion sont étudiées à l'aide de techniques électrochimiques (tracé des courbes de polarisation, et suivi du potentiel de corrosion libre) ainsi que des analyses de surface (macrographie et analyse XPS).

III.2.1 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

III.2.1.1 Solution saine non carbonatée

Les courbes de polarisation de l'acier FeE500 immergé dans les solutions P1 et P2 sont tracées dans tout le domaine de stabilité de l'eau. La Figure III.2-1 montre au balayage aller deux pics d'oxydation puis un palier caractéristique d'un état passif. Ces pics pI et pII apparaissent pour de faibles potentiels respectivement $-0,9$ V/ECS et $-0,7$ V/ECS. Leur densité est faible et inférieure à $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Le palier passif est identifié dans un large domaine de potentiel, jusqu'au mur d'oxydation de l'eau.

Dans la solution P2, un pic supplémentaire apparaît à un potentiel de $-0,8$ V/ECS. Ce pic peut être attribué à l'oxydation de l'hydrogène adsorbé pendant la préréduction de l'échantillon. En effet, la solution de chaux favorise l'adsorption d'hydrogène en surface pour des potentiels très cathodiques [126].

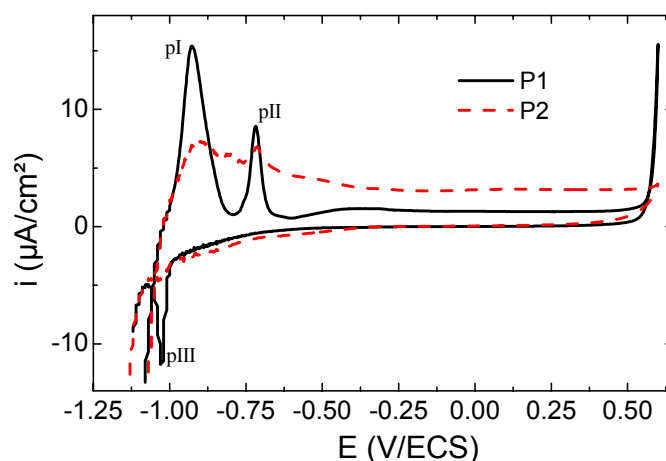


Figure III.2-1 : Superposition des courbes de polarisation pour l'acier FeE500 immergé dans les solutions P1 et P2; ($V_b = 0,2 \text{ mV/s}$).

Au balayage retour, dans les solutions P1 et P2, un pic apparaît pour des potentiels très réducteurs (-1 V/ECS), à la limite du domaine de stabilité de l'eau. La position en potentiel du pic pIII

indique l'irréversibilité du mécanisme d'oxydation : la couche passive est irréductible dans le domaine de stabilité de l'eau. Ce mécanisme assure donc la bonne stabilité du film d'oxydes formés et donc un maintien de la passivité quel que soit le potentiel redox de la solution.

III.2.1.2 Effet de la teneur en alcalins dans le système $\text{NaO}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ouvert

L'effet de la teneur en alcalin, dans le système $\text{NaO}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ouvert, sur le comportement électrochimique de l'acier FeE500 est étudié à l'aide du tracé des courbes de polarisation dans les solutions S1, S3 et P3. Rappelons que dans ce système, le pH et la teneur en carbonate croissent avec la teneur en alcalins en solutions (§III.1.1.4.a).

Tout d'abord, la réduction de l'eau, identifiée à des potentiels inférieurs à $-1,25$ V/ECS, montre une évolution similaire dans les 3 solutions (Figure III.2-2) ce qui indique un état de surface homogène.

La courbe de polarisation de l'acier FeE500 obtenue dans la solution S1 est caractéristique d'une dissolution active. En effet, la densité de courant croît exponentiellement avec le potentiel (Figure III.2-2) sans l'apparition d'un palier passif pour les potentiels les plus anodiques. Le potentiel de corrosion est faible de l'ordre de $-0,85$ V/ECS.

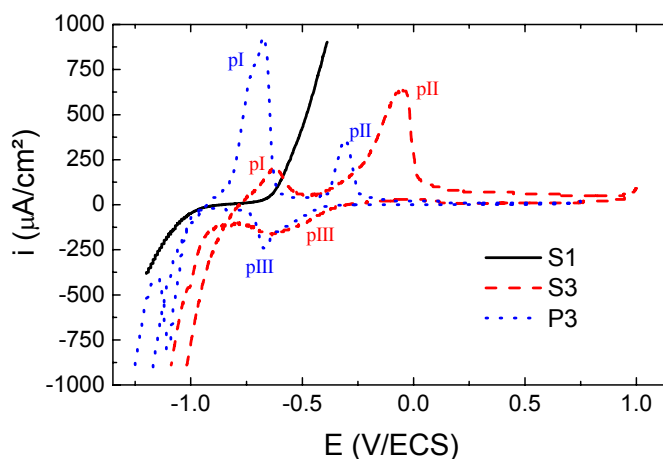


Figure III.2-2 : Superposition des courbes de polarisation pour l'acier FeE500 immergé dans les solutions S1, S3 et P3; ($V_b = 2\text{mV/s}$).

Les courbes de polarisation réalisées dans les solutions S3 et P3 présentent un palier de densité de courant ($\approx 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) pour les potentiels les plus anodiques (dans S3 $E > -0,25$ V/ECS et dans P3 $E > -0,2$ V/ECS), ce qui est caractéristique d'un état passif de corrosion en milieu oxydant. Cependant, deux pics d'activité (pI et pII) sont notés au balayage aller sur les deux courbes caractéristiques du comportement électrochimique de l'acier dans les solutions S3 et P3. Ces pics

d'activité sont identifiés pour des potentiels plus réducteurs que le potentiel d'activation relevé dans le cas de la solution S1.

La densité du pic pI dans la solution S3 est inférieure à celle de pI dans la solution P3 bien que le pH de la solution S3 (9,4) soit plus faible que celui de la solution P3 (10). Par ailleurs, la surface du pic pI est trois fois plus grande dans le cas de la solution P3 que dans celui de la solution S3. La densité de ce pic est donc liée à la teneur en carbonate.

III.2.1.3 Effet de la teneur en carbonate

L'étude du comportement électrochimique de l'acier FeE500 dans les solutions P3 et P4 permet de préciser le rôle des carbonates (Figure III.2-3).

Le pic d'oxydation **pI** est relevé dans le cas de ces deux solutions pour la même valeur de potentiel d'électrode. Par contre, les valeurs des densités respectives sont très différentes : $180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans le cas de la solution P3 et $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans le cas de la solution P4. De même, pour cette dernière solution, la charge associée au pic **pI** est beaucoup plus faible pour la première solution (0,89 mC) que pour la seconde (14 mC). Dans ces conditions, l'augmentation de la densité du pic d'activité avec la teneur en carbonate à pH constant est vérifiée.

Dans le cas de la courbe de polarisation de l'acier immergé dans la solution P4, au niveau du pic d'oxydation **pII**, la densité de courant d'oxydation croît avec le potentiel sans repassivation. Ce comportement est caractéristique d'un amorçage de la corrosion transpassive.

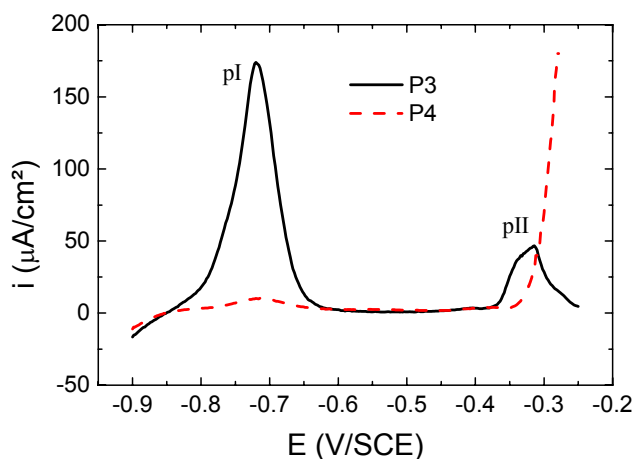


Figure III.2-3 : Courbes de polarisation pour l'acier FeE500 immergé dans les solutions P3 et P4; ($V_b = 0,2 \text{ mV/s}$).

Bien que la densité de pic (pI) augmente avec la teneur en carbonate, on note la passivation de l'acier FeE500 pour les potentiels anodiques. A l'opposé, en l'absence de carbonate, bien que la densité des pics soit très faible, un amorçage transpassif de l'oxydation est noté dans le domaine de potentiel du pic pII observé pour la solution P3. Ces résultats indiquent que le pouvoir tampon des carbonates et/ou la force ionique des solutions a un effet sur les conditions de transition actif passif en milieu oxydant.

En résumé, la valeur en potentiel du pic pI mesurée à partir des courbes de polarisation dans les solutions S1 et S3 d'une part, et P3 et P4 d'autre part, est fonction du pH alors que sa densité est fonction de la teneur en carbonate.

III.2.1.4 Etude de la stationnarité

Les courbes de polarisation de l'acier FeE500 immergé dans des solutions à différents pH (9,4 à 10) et à teneur variable en carbonate (de 25 à 250 mmol/L) ont mis en évidence la présence d'un palier de passivité alors que pour des potentiels plus réducteurs celles-ci ont montré un pic d'activité d'intensité élevée (pI). C'est pourquoi, l'étude de la stationnarité est nécessaire pour l'évaluation de la corrosion dans cette gamme de potentiel.

Les courbes de polarisation obtenues dans la solution P3 pour deux vitesses de balayage (0,2 et 0,02 mV/s) révèlent la présence de pics d'activité similaires (Figure III.2-4). Néanmoins, le potentiel et la densité de courant associés à chacun des pics diminuent avec la vitesse de balayage en potentiel. Ceci montre que la stationnarité n'est pas obtenue pour ces vitesses de balayage (0,2 et 0,02 mV/s).

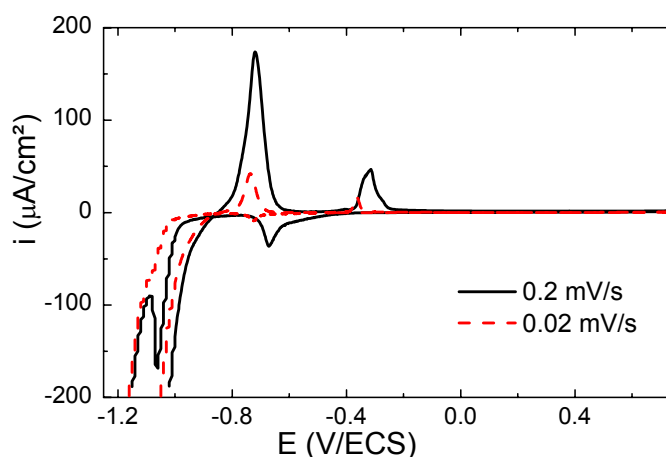


Figure III.2-4 : Courbes de polarisation obtenues par polarisation d'un échantillon FeE500 dans la solution P3, influence de la vitesse de balayage.

La Figure III.2-5 montre que non seulement la densité de courant du pic PI mais aussi la densité de courant du palier de passivité ($i_{E=0V/ECS}$) évoluent avec la vitesse de balayage.

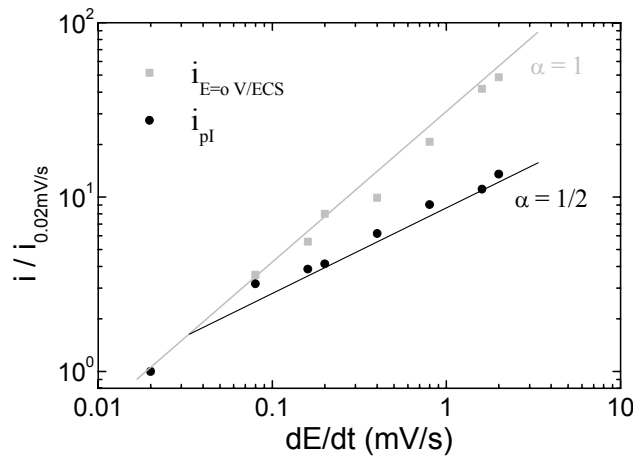


Figure III.2-5 : Evolution de la densité du courant de palier ($i_{E=0V/ECS}$ au balayage aller) et de la densité du courant maximale du pic PI (i_{pl}) en fonction de la vitesse de balayage dans la solution P3.

Deux phénomènes peuvent être identifiés :

- Sur le palier de passivité, la densité de courant évolue linéairement avec la vitesse de balayage (V_b) (Figure III.2-5). Ce comportement indique une contribution du courant capacitif en accord avec l'équation (Eq. III.2-1) [127] :

$$\text{Eq. III.2-1} \quad i_c = C \cdot V_b$$

Ainsi, la pente de la courbe représentant la densité de courant de palier en fonction de la vitesse de balayage est égale à la capacité (C) de l'interface acier/solution, de l'ordre 2,5 mF/cm². Cette valeur est cent fois supérieure à la valeur d'une capacité de double couche [127]. Le courant mesuré (i_{mes}) s'écrit comme la somme d'un courant faradique (i_f) et d'un courant capacitif (i_c) :

$$\text{Eq. III.2-2} \quad i_{mes} = i_c + i_f$$

Puisque le courant mesuré est égal à un courant capacitif dans le domaine de passivité, le courant faradique est faible devant le courant capacitif. Dans ces conditions, la densité de courant passif est inférieure à la densité de courant du palier de passivité.

- La densité des pics d'activité croît en fonction de la racine carrée de V_b (Figure III.2-5). Ce comportement indique d'une part, que le mécanisme limitant est la diffusion et d'autre part, que le profil de concentration n'est pas à l'état stationnaire dans la couche de diffusion [97]. De plus, le potentiel de pic dépend également de la vitesse de balayage. Ce résultat indique que le transfert de charge associé à ce pic est irréversible [97].

III.2.2 SUIVI DE POTENTIEL DE CORROSION LIBRE

La Figure III.2-6 présente le suivi de potentiel de corrosion libre E_{corr} de l'acier FeE500 immergé dans les solutions S1, S3, et S5 pendant une durée de quarante jours. La valeur stationnaire de E_{corr} est atteinte très rapidement dans les solution S1 et S5, et seulement après 20 jours d'immersion dans la solution S3.

Dans la solution S5 ($[\text{Na}^+] = 250 \text{ mmol/L}$), la valeur de E_{corr} est la plus élevée (0 mV/ECS). Cette valeur, comprise dans le domaine de passivité du fer ($E > -250 \text{ mV/ECS}$, Figure III.2-2), indique une passivation de l'acier FeE500.

Dans la solution S3 ($[\text{Na}^+] = 25 \text{ mmol/L}$), la valeur stationnaire de E_{corr} (- 300 mV/ECS) est intermédiaire entre les valeurs obtenues dans les solutions S1 et S5. De plus, cette valeur de E_{corr} est comprise entre les valeurs de potentiel des pics d'activité PI et PII relevées sur les tracés des courbes de polarisation réalisées dans cette solution (Figure III.2-2). L'acier FeE500 est donc dans un état de corrosion intermédiaire, ou encore un état pseudo passif.

Dans la solution S1 (sans alcalin), la valeur stationnaire de E_{corr} est plus faible (-700 mV/ECS) que celle obtenue dans le cas des deux précédentes solutions (S5, S3). Cette valeur de E_{corr} se situe bien dans le domaine actif de la courbe de polarisation de l'acier FeE500 immergé dans la solution S1 (Figure III.2-2). La densité de courant d'oxydation correspondant à ce potentiel est de $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. L'acier FeE500 est donc dans un état actif de corrosion.

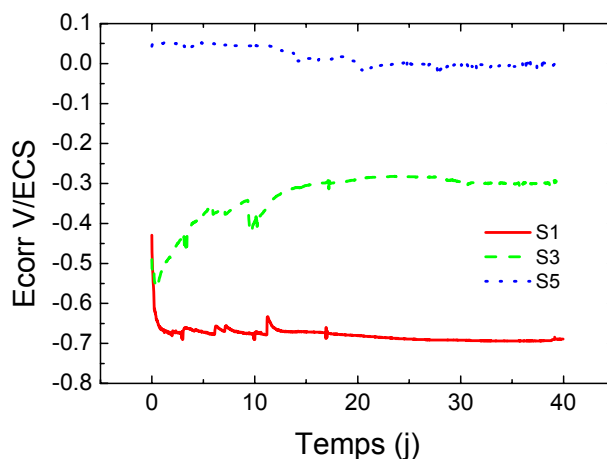


Figure III.2-6 : Suivi de potentiel de corrosion libre de l'acier FeE500 immergé dans les solutions S1, S3, et S5 pendant une durée de quarante jours.

En résumé, dans le système $\text{Na}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ouvert et en milieu oxydant, la valeur du potentiel de corrosion libre de l'acier FeE500 croît avec le pH et la teneur en alcalin de la solution interstitielle.

III.2.3 ANALYSES DE SURFACE

L'analyse macroscopique des échantillons confirme la sensibilité de la forme de la corrosion de l'acier Fe500 à la concentration en alcalin et donc au pH. En effet, dans la solution S1 ($[\text{Na}^+] = 0$), l'acier FeE500 est totalement recouvert d'un oxyde pulvérulent (Figure III.2-7a). A l'opposé, dans la solution S3 ($[\text{Na}^+] = 25 \text{ mmol/L}$), des zones passives apparaissant blanches se juxtaposent aux zones corrodées de couleur verte à orange (Figure III.2-7b). Enfin dans la solution S5 ($[\text{Na}^+] = 250 \text{ mmol/L}$), pour laquelle la teneur en alcalins est plus élevée, l'acier Fe500 conserve son aspect métallique (Figure III.2-7c).

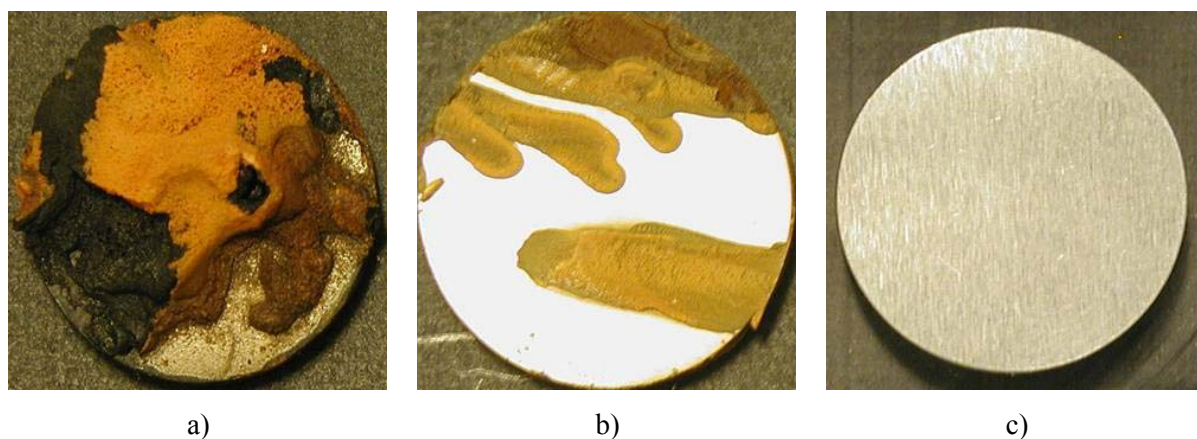


Figure III.2-7 : Macrographie de la surface des échantillons d'acier FeE500 immergés dans les solutions S1 (a), S3 (b) et S5 (c) pendant trois mois.

Une analyse par spectroscopie de photons X (XPS) est réalisée dans les zones ayant conservé leur éclat métallique. Le spectre du fer 2p 3/2 met en évidence deux pics. Le premier pic, centré sur une énergie de liaison de 706,4 eV est caractéristique du fer à l'état métallique. Le deuxième pic, beaucoup plus large et asymétrique, s'étend sur un domaine d'énergie de liaison de 710 à 714 eV. Ce pic est caractéristique de la présence de fer au degré d'oxydation 3. Aucun épaulement significatif n'est relevé pour des énergies de liaison de 709 eV, caractéristique du fer au degré d'oxydation 2.

La présence du pic caractéristique du fer à l'état métallique, pour l'ensemble des spectres XPS réalisés sur des zones passives, indique que la profondeur d'analyse est supérieure à l'épaisseur de la couche d'oxyde. Rappelons que la profondeur d'analyse pour un électron dont l'énergie cinétique est de l'ordre de 780 eV est de l'ordre de 10 nm. En conclusion, dans les zones d'aspect métallique, un film d'oxyde dont l'épaisseur est inférieure à 10 nm recouvre la surface de l'échantillon.

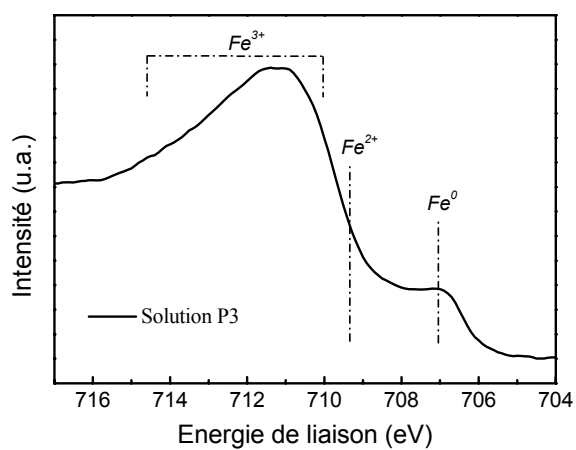


Figure III.2-8 : Spectre du fer 2p 3/2 caractéristique des zones ayant conservé leur aspect métallique après immersion au potentiel de corrosion libre de l'acier FeE500.

III.3 CORROSION A L'ETAT ACTIF

D'après l'étude des conditions d'amorçage de la corrosion dans les solutions interstitielles de béton carbonaté ou non (§III.2), une corrosion active de l'acier FeE500 est notée lorsqu'il est immergé dans les solutions dont la valeur de pH est inférieure à 9,4. Ce paragraphe concerne la caractérisation expérimentale du système métal/milieu en conditions de corrosion libre dans le cas des solutions S1 à S4 ainsi que S7 et S8.

III.3.1 SUIVI DU POTENTIEL DE CORROSION LIBRE

Les essais d'immersion de l'acier FeE500 sont réalisés en cellule ouverte : les différentes solutions utilisées sont donc à l'équilibre avec le dioxyde de carbone et le dioxygène de l'atmosphère. Il en résulte que le pH et le potentiel redox (E) sont fixés pour chacune des solutions. Dans ces conditions, la mesure du potentiel de corrosion libre est un bon indicateur de l'état de corrosion des échantillons.

III.3.1.1 Influence de la présence de silicate

Dans la solution S1, le potentiel de corrosion libre E_{corr} (Figure III.3-1a) décroît avec la durée d'immersion puis se stabilise après une demi-journée d'immersion ($E_{\text{corr}} \approx -0,68$ V/ECS). Au contraire, dans la solution S2 avec silicate, E_{corr} décroît puis se stabilise après cinq jours ($E_{\text{corr}} \approx -0,65$ V/ECS). Ainsi, les valeurs stationnaires de E_{corr} sont proches mais, en présence de silicate, elles sont toujours supérieures de 10 à 50 mV. Ainsi, pour une valeur constante de pH (8,3), la baisse de E_{corr} est beaucoup plus lente en présence de silicates (Figure III.3-1a) et sa valeur stationnaire est légèrement plus élevée.

A pH = 9,4, dans le cas des solutions S3 et S4, le suivi de E_{corr} (Figure III.3-1b) montre trois zones temporelles caractéristiques : une baisse rapide de E_{corr} pendant moins d'une journée, puis une augmentation lente de E_{corr} pendant vingt jours avant d'atteindre des valeurs stationnaires de E_{corr} pour les temps d'immersion supérieurs. En absence de silicate, la décroissance initiale de E_{corr} est plus rapide et la valeur minimale de E_{corr} est plus faible. De plus, les valeurs stationnaires après 20 jours d'immersion sont plus faibles en présence de silicate, de l'ordre de 100 mV.

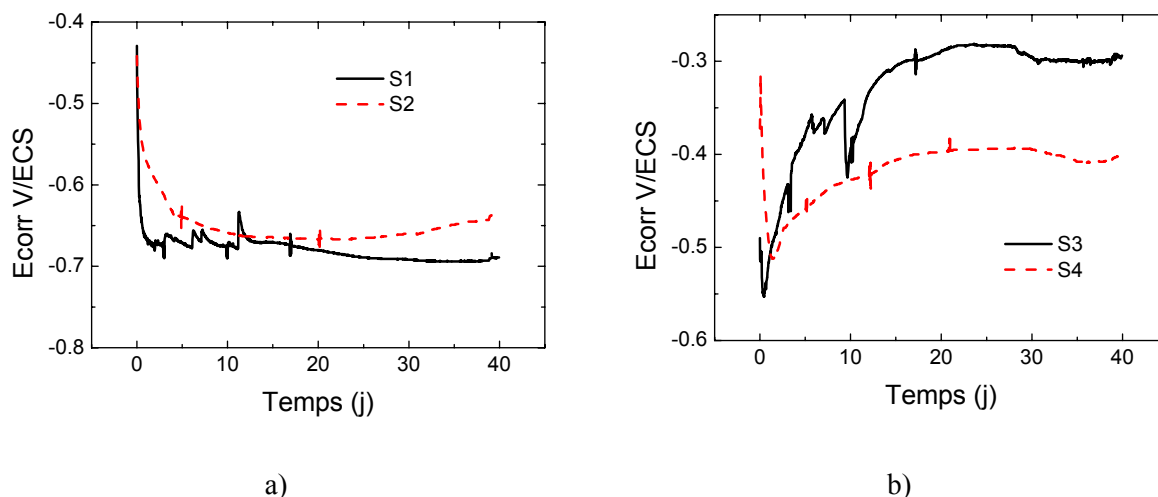


Figure III.3-1 : Evolution des potentiels de corrosion libre de l'acier FeE500 dans les solutions S1 et S2 (a) et dans les solutions S3 et S4 (b) : mise en évidence du rôle des silicates.

En résumé, la valeur du potentiel de corrosion libre est modifiée en présence de silicate aussi bien à pH = 8,3 en l'absence d'alcalins, qu'à pH = 9,4 en présence de 25 mmol/L d'alcalins. A pH = 8,3, la valeur de E_{corr} est plus élevée en présence de silicate alors qu'à pH = 9,4 la valeur de E_{corr} est plus faible.

III.3.1.2 Influence de la présence de sulfate

Dans la solution S7 saturée en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, malgré la présence de 25 mmol/L d'alcalins, la valeur du pH reste faible (pH = 7,8). Dans cette solution, la valeur de E_{corr} de l'acier (-0,68 V/ECS) est stable pendant les 40 jours d'immersion (Figure III.3-2a). Cette valeur reste inférieure à celle relevée dans la solution S2 (-0,65 V/ECS).

A pH = 9,4, la valeur minimale de E_{corr} dans la solution S8 (-0,6 V/ECS) est plus faible de 100 mV par rapport à celle notée dans le cas de la solution S4. En présence de sulfate, E_{corr} croît pendant toute la durée d'immersion sans atteindre de valeur stationnaire. Après quarante jours d'immersion des échantillons, la valeur de E_{corr} est similaire (-0,4 V/ECS) pour ces deux solutions, S4 et S8.

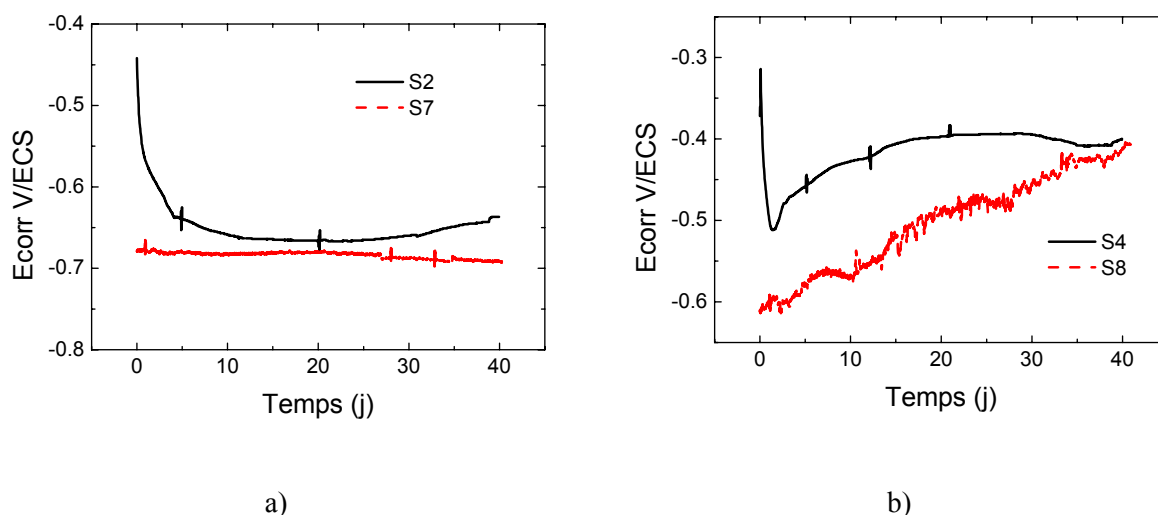


Figure III.3-2 : Evolution des potentiels de corrosion libre de l'acier FeE500 dans les solutions S2 et S7 (a) et dans les solutions S4 et S8 (b) : mise en évidence du rôle des sulfates.

III.3.2 ANALYSE DE L'INTERFACE METAL/SOLUTION

La démarche analytique utilisée consiste à observer les échantillons depuis l'échelle macroscopique (centimétrique) jusqu'à l'échelle microscopique. Ainsi, les échantillons corrodés sont d'abord observés à la loupe binoculaire puis au microscope optique, et la nature des oxydes est identifiée globalement en diffraction des rayons X puis localement par couplage de la spectrométrie dispersive en énergie (EDS) et de la microspectrométrie Raman.

III.3.2.1 Analyse optique

III.3.2.1.a Couches d'oxyde

L'observation des échantillons, après 3 mois d'immersion dans les solutions S1 à S4, S7 et S8, révèle des états de surface différents pour chacune de ces solutions.

Dans le cas de l'échantillon immergé dans la solution S1, la surface corrodée est homogène ; néanmoins les phases observées sont de deux couleurs : une phase orange vif recouvre une autre phase noire (Figure III.3-3a). Cette dernière est en contact avec le substrat métallique.

Dans le cas des solutions d'immersion S2 et S7, une zone de couleur orange foncée apparaît sans toutefois recouvrir l'ensemble de la surface exposée (Figure III.3-3b et c). Dans le cas de la solution S2, une deuxième zone semble fine et de couleur jaune à marron (Figure III.3-3b). A la frontière entre les zones orange et marron se distingue un produit de couleur blanche. Dans le cas de la

solution S7, en présence de gypse à saturation, la seconde zone est de couleur blanche et recouvre une proportion importante de la surface immergée (Figure III.3-4).

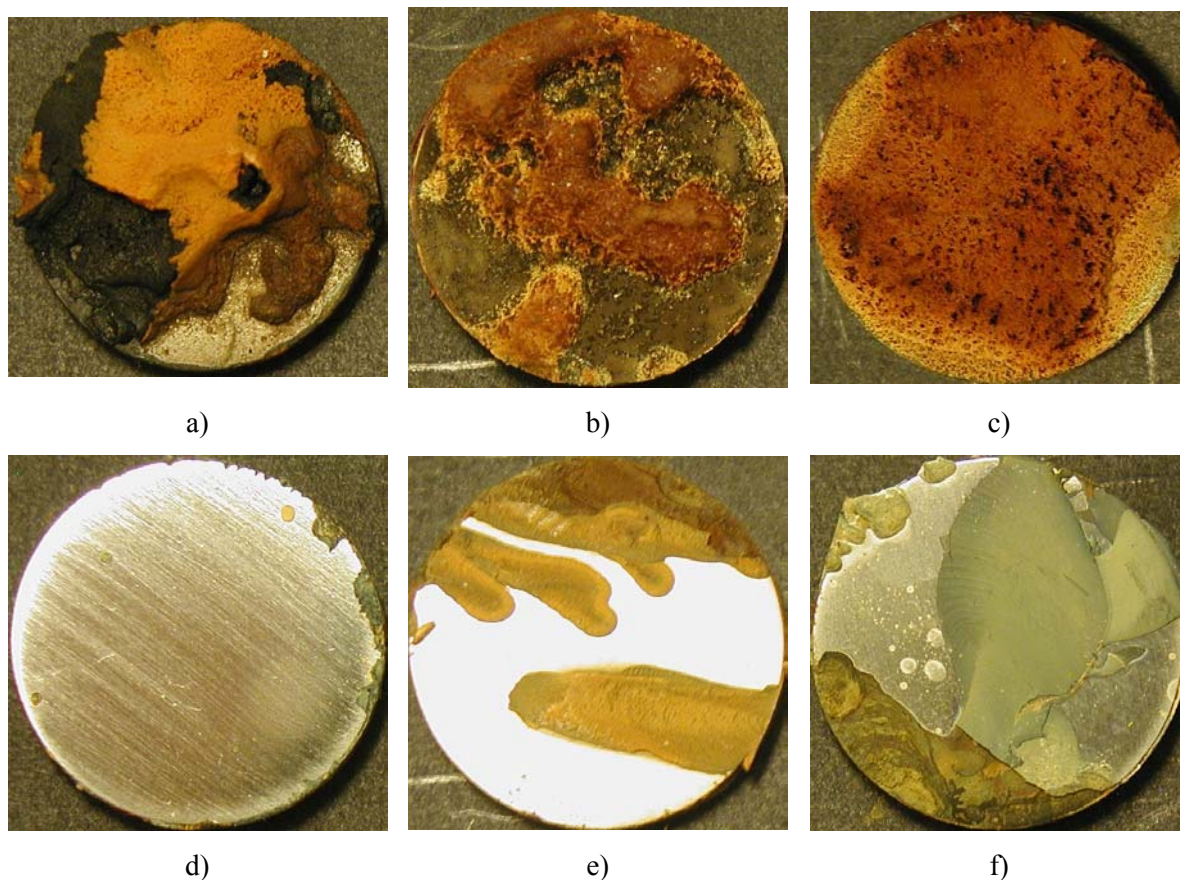


Figure III.3-3 : Observation macroscopique des échantillons d'acier FeE500 ($\varnothing$ 16 mm) après trois mois d'immersion dans les solutions de pH $\approx$ 8 a) S1, b) S2, c) S7, et celle de pH $\approx$ 9,4 d) S4, e) S3, f) S8.

Dans le cas des solutions d'immersion S3, S4 et S8 (pH = 9,4), des zones recouvertes de produits de corrosion de couleur verte ainsi que des zones ayant conservé leur aspect métallique sont identifiées. La dimension de la surface recouverte de produits de corrosion dans le cas de la solution S3 (Figure III.3-3e) semble évoluer avec les différents éléments ajoutés à cette solution. En effet, en présence de silicate, la surface totale des zones corrodées est réduite (Figure III.3-3d) alors qu'en présence de sulfate la surface de ces zones est plus importante (Figure III.3-3f).



Figure III.3-4 : Observation macroscopique de l'échantillon d'acier FeE500 (Ø 16 mm) après trois mois d'immersion dans S7, mise en évidence de zone de dépôt blanc.

Les faciès de corrosion ainsi observés peuvent révéler différents mécanismes :

- formation de produits de corrosion au niveau des zones anodiques,
- dépôt de produit au niveau de zones passives (anodique ou cathodique).

Les échantillons sont desquamés après grattage des produits à leur surface afin de révéler la nature de l'interface métal/milieu (phases solides ou solution).

III.3.2.1.b Interface métal/oxyde

Après élimination des produits de corrosion (décapage en bain de Clark), l'observation de l'interface métal/milieu est possible (Figure III.3-5). Les macrographies réalisées de cette interface révèlent une bonne coïncidence entre les zones recouvertes de produits de corrosion (Figure III.3-3) et les zones de dissolution de l'acier (Figure III.3-5). L'état de surface des zones corrodées et desquamées est similaire pour tous les échantillons d'un point de vue macroscopique.

Ces résultats indiquent que la formation des produits de corrosion a lieu en regard des zones de dissolution anodique et qu'elle n'est donc pas due à un processus de dépôt de produits en suspension dans le milieu sur la surface des échantillons.

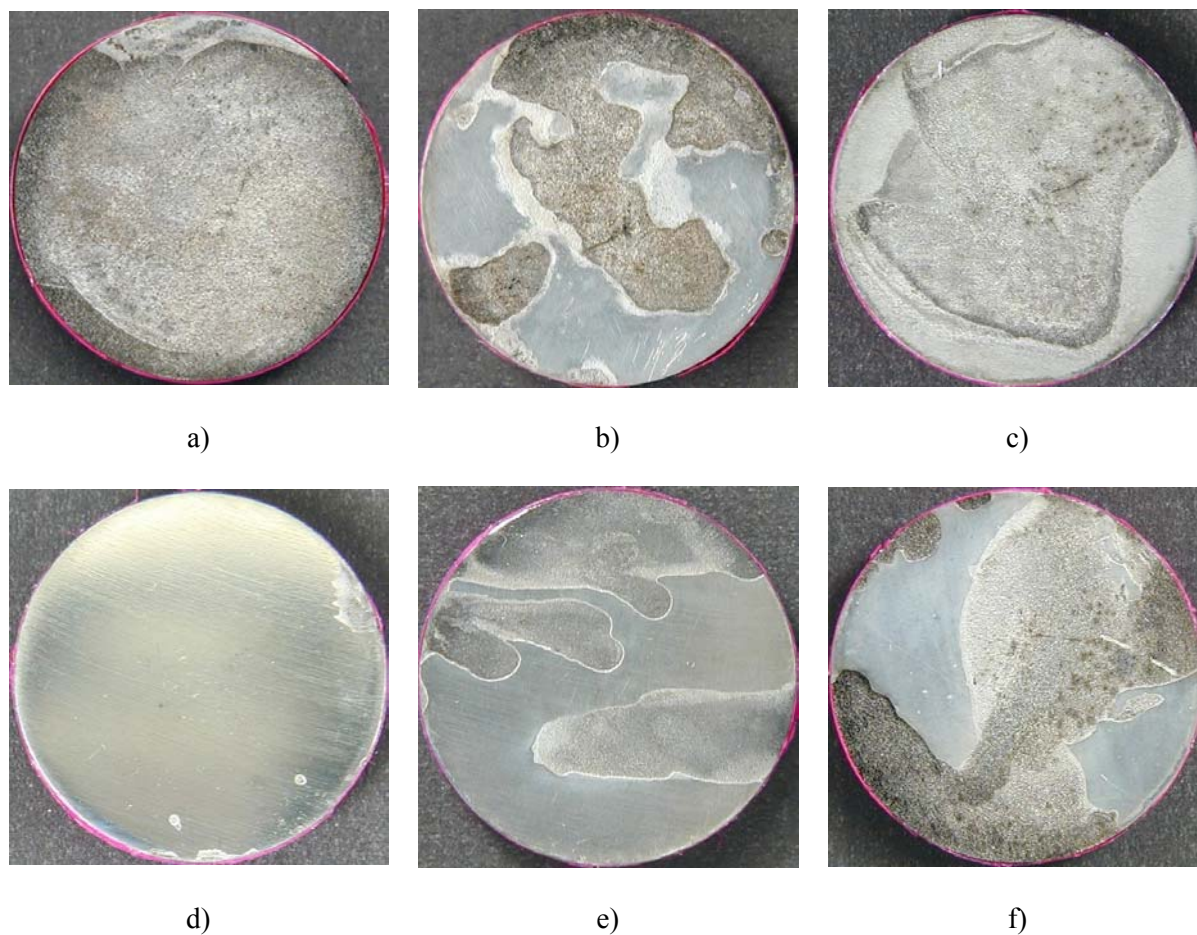


Figure III.3-5 : Macrographie des échantillons corrodés ($\varnothing$ 16 mm) après élimination des produits de corrosion dans un bain de Clark, a) S1, b) S2, c) S7, d) S4, e) S3, f) S8.

III.3.2.2 Observation au microscope électronique à balayage, MEB

Le couplage de la microscopie électronique à balayage et de l'analyse élémentaire (EDS) est utilisé afin de réaliser des cartographies chimiques élémentaires des coupes transversales des échantillons corrodés. Rappelons que sur les cartographies élémentaires, la concentration d'un élément est représenté par un gradient de couleurs allant du noir (absence de l'élément) au jaune (100% de la matière analysée), en passant par le rouge.

III.3.2.2.a Solutions S1 et S2

La cartographie de l'élément fer contenu dans la couche d'oxydes formée sur la surface de l'acier FeE500 immergé dans la solution S1 (Figure III.3-6b) révèle quatre zones successives :

1. le substrat métallique (couleur jaune),
2. une couche interne épaisse (250 μ m) de couleur rouge mat clairsemée de zones noires,
3. une couche externe mince (20 μ m) de couleur rouge brillant,

4. une zone noire caractéristique de la résine (chaîne carbonée).

Le calcium est présent de façon hétérogène dans la couche interne d'oxyde sous la forme d'un liseré discontinu parallèle à l'interface métal/oxyde (Figure III.3-6c).

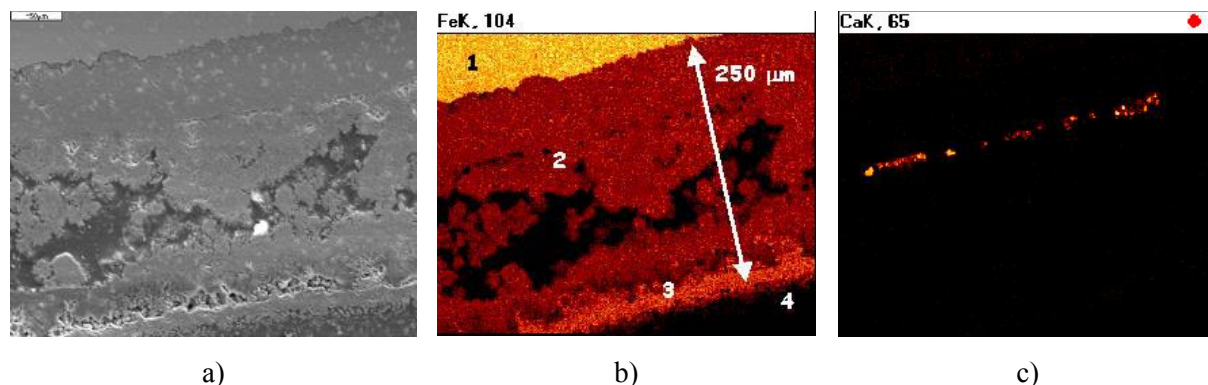


Figure III.3-6 : Analyse sur coupe transversale de l'interface de l'acier FeE500 immergé dans la solution S1 durant cinq mois. a) image MEB, b) cartographie du fer et c) cartographie du calcium.

Dans la solution S2, les boursouffures orange foncé identifiées sur la surface de l'échantillon immergé (Figure III.3-3b) présentent des concentrations en fer homogènes (Figure III.3-7a). Des concentrations importantes de calcium sont notées sur la surface extérieure de l'oxyde (Figure III.3-7b). Enfin, l'élément silicium, introduit initialement sous forme de silice amorphe dans la solution, est identifié dans l'ensemble des boursouffures et également sur la surface extérieure (Figure III.3-7c).

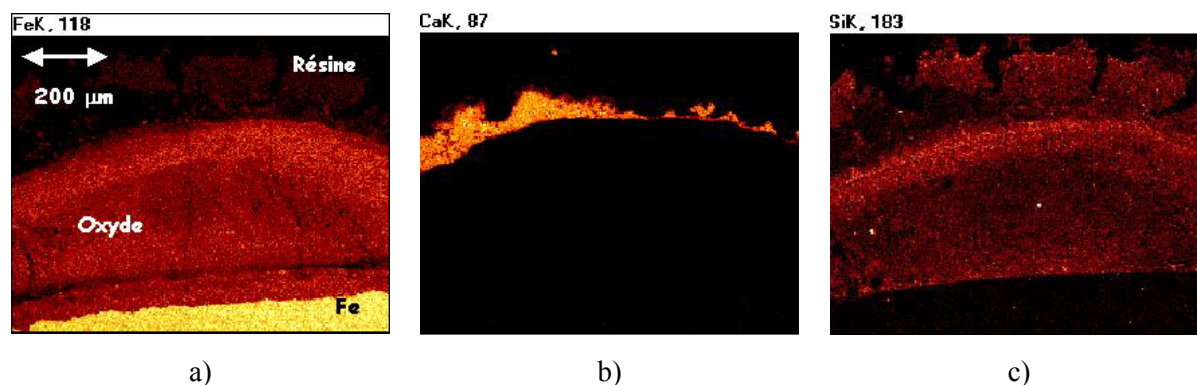


Figure III.3-7 : Analyse sur coupe transversale de l'interface de l'acier FeE500 immergé dans la solution S2 pendant cinq mois. a) cartographie du fer, b) cartographie du calcium et c) cartographie du silicium.

III.3.2.2.b Solutions S3, S4 et S8

Les zones recouvertes d'oxydes formés dans la solution S4 sont minces (Figure III.3-8a). La teneur en fer de l'oxyde est homogène (Figure III.3-8b) ce qui indique que la nature et la densité de l'oxyde sont homogènes dans l'épaisseur. Enfin, l'élément silicium est également identifié dans l'ensemble de la couche (Figure III.3-8c).

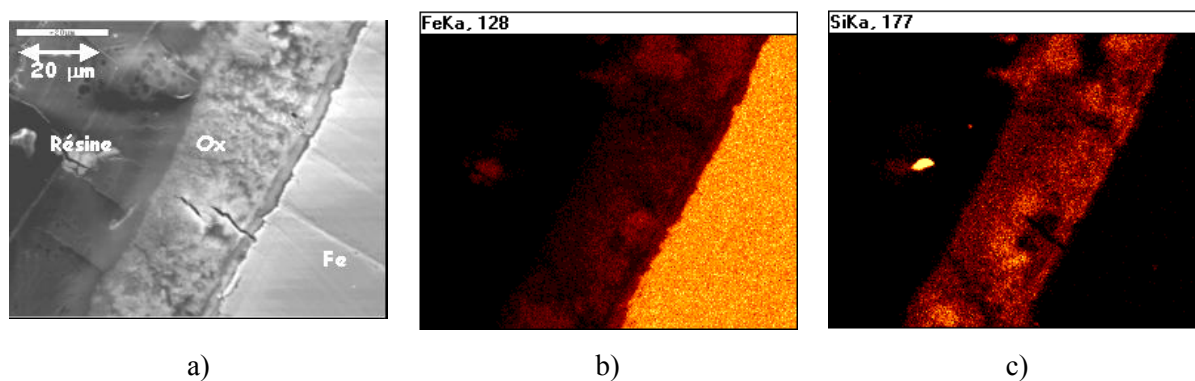


Figure III.3-8 : Analyse sur coupe transversale de l'interface de l'acier FeE500 immergé dans la solution S4 pendant cinq mois. a) image MEB, b) cartographie du fer et c) cartographie du silicium.

Dans les solutions S3, S4 et S8, les essais d'immersion à court terme (1 mois) ont montré un état de corrosion hétérogène (Figure III.3-3d et e) très sensible à l'état de surface initial. L'analyse au MEB des zones corrodées révèle des dissolutions préférentielles qui peuvent être profondes, jusqu'à une cinquantaine de micromètres (Figure III.3-9).

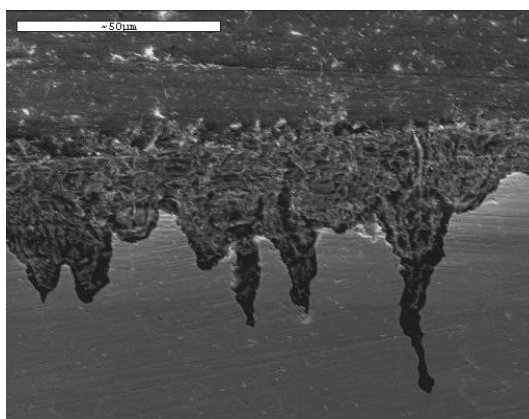


Figure III.3-9 : Analyse sur coupe transversale des zones corrodées préférentiellement de l'acier FeE500 immergé dans la solution S4 pendant un mois.

III.3.2.3 Diffraction des rayons X

Ce paragraphe présente les résultats d'analyse par diffraction des rayons X, aussi bien des produits en suspension dans les différentes solutions que des produits formés à l'interface métal solution.

Pour l'ensemble des solutions d'immersion, les produits en suspension sont analysés en fin d'essai. Ces produits sont constitués des minéraux ajoutés initialement à saturation : calcite (toutes les solutions) et gypse (solution S7). Dans certains cas, les raies caractéristiques de la calcite sont apparues décalées aux grands angles par rapport aux raies théoriques. Ce résultat indique un probable enrichissement de la calcite par des éléments exogènes.

Uniquement dans la solution S1, des produits de corrosion coexistent avec la calcite ajoutée initialement. En effet, les analyses DRX révèlent la présence de lépidocrocite et une faible quantité de magnétite (raie peu intense) en plus de celle de la calcite.

Le Tableau III.3-1 dresse le bilan des phases solides, identifiées par DRX, en surface des échantillons après deux mois d'immersion dans les solutions S1 à S4, S7 et S8. Dans les solutions S5 et S6 aucun produit ne se forme à la surface des échantillons après 45 jours d'immersion : ceux-ci restent d'un aspect parfaitement métallique.

Tableau III.3-1 : Bilan des phases identifiées à l'aide de la DRX sur les échantillons immergés dans les solutions S1 à S4 et S7, S8 après 2 mois d'immersion au potentiel de corrosion. (ensemble des raies relevées très peu intenses, ** quantité de produits analysés très faible).*

Solution	Couleur des produits analysés	Phases identifiées	Raies non identifiées (fiche JCPDF)
S1	Noir et orange	Magnétite, Lépidocrocite, Calcite	Non
S2	Marron	Calcite, *, **	Oui
	Orange	Goethite	Oui
S3	Vert à orange	Sidérite, Magnétite, Goethite	Oui
S4	Vert à orange	Goethite, *, **	Oui
S7	Blanc	Aragonite, Calcite	Oui
	Orange	Aragonite, *	Oui
S8	Vert à orange	Sidérite, Magnétite, Goethite	Oui

Dans le cas des solutions de pH égal à 8,3, la lépidocrocite et la magnétite sont identifiées en l'absence de silicates (solution S1) alors que la goethite est identifiée en leur présence (solution S2). Pour un pH légèrement inférieur en présence de sulfate (solution S7), aucun oxyde de fer n'est identifié avec certitude au moyen de la base de donnée malgré la couleur caractéristique des produits analysés.

Dans le cas des solutions de pH égal à 9,4 (solutions S3, S4 et S8), les diagrammes de DRX correspondant aux produits de couleur verte à orange formés à la surface indiquent la présence de sidérite, de magnétite et de goethite.

La calcite est identifiée en faible quantité parmi les oxydes de fer adhérents au substrat métallique dans les solutions S1 et S2. De plus, les dépôts blancs, identifiés uniquement en solution S7, sont composés exclusivement de calcite et d'aragonite.

Pour la plupart des diagrammes de DRX, les raies relevées n'ont pas toujours pu être attribuées par comparaison aux fiches JCPDF. Sur la Figure III.3-10 sont indiquées, les raies non attribuées ainsi que les raies correspondant à la rouille verte carbonatée [128], la rouille verte sulfatée [84,104] ainsi que la rouille verte oxydée [128]. Les raies non attribuées se divisent en deux groupes. Le premier groupe de raies (1,89, 2,24 et 2,44 Å, solution S2 et S7) correspond vraisemblablement à

une rouille verte carbonatée réoxydée. Le deuxième groupe de raies (2,89 et 3,24 Å) n'a pas pu être attribué à une forme cristalline. Néanmoins ces raies sont toujours identifiées dans des zones pour lesquelles la présence conjointe de calcium et de fer est notée.

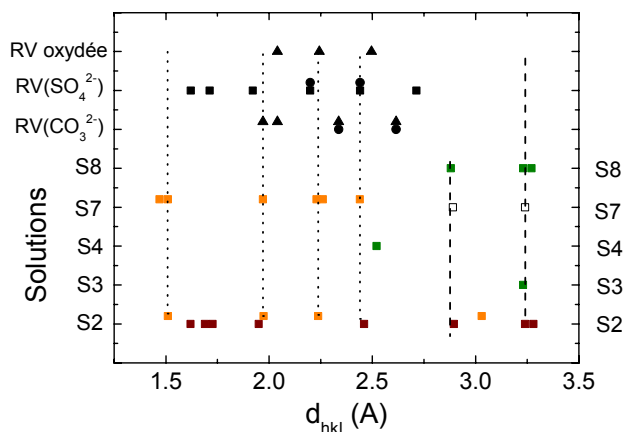


Figure III.3-10 : Analyse des raies non identifiées sur les diagrammes de DRX obtenues d'après les produits formés dans les solutions S2, S3, S4, S7 et S8. Comparaison avec les résultats de la littérature.

La DRX ne permet qu'une analyse globale des phases formées. La microscopie Raman est utilisée afin de pouvoir identifier localement la nature de ces phases et proposer une structure de la couche d'oxydes.

III.3.2.4 Analyse par microscopie Raman

Dans le cas de la solution S1, la cartographie élémentaire de la couche d'oxydes formés à la surface de l'acier FeE500 a montré la présence d'un fin liseré à l'extérieur de la couche (Figure III.3-6b). Un agrandissement en microscopie optique de ce liseré externe (Figure III.3-11a) révèle la présence de deux couches. La couche externe apparaît rouge alors que la couche interne est brillante. L'analyse par μ -Raman de la couche interne du liseré révèle la présence de magnétite (raie caractéristique à 670 cm^{-1}), comme le reste de la couche d'oxyde épaisse (Figure III.3-11c). La couche externe est composée de lépidocrocite (Figure III.3-11b, raie caractéristique à 250 cm^{-1}). Ces résultats confirment ceux obtenus en DRX et permettent de proposer une structuration de l'interface :

- substrat métallique,
- couche épaisse de magnétite (Fe_3O_4),
- liseré fin de lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$).

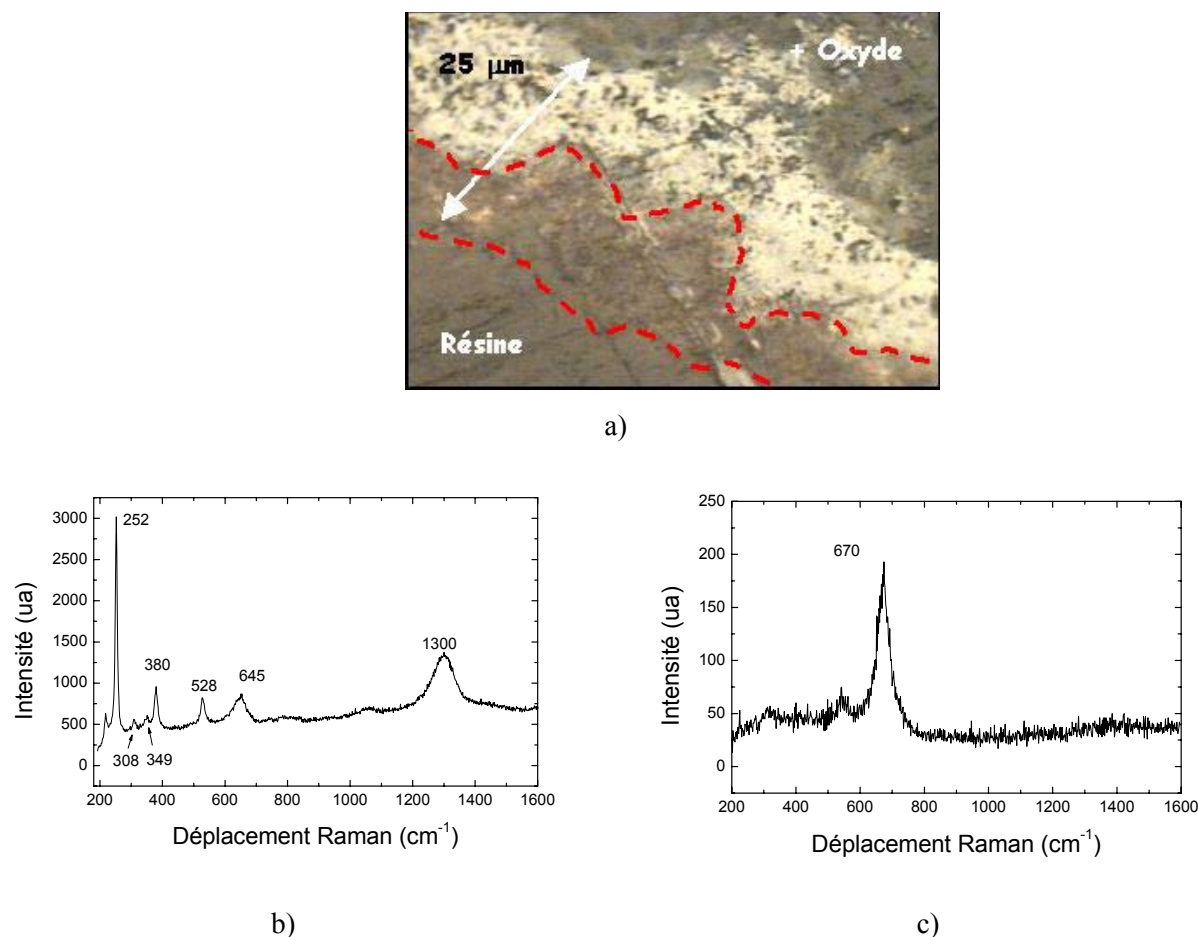


Figure III.3-11 : Image en microscopie optique de la couche d'oxyde formée dans la solution S1 après cinq mois d'immersion, a) agrandissement du liseré externe, spectres Raman du liseré externe orange (b) et du liseré externe brillant (c).

La zone analysée dans le cas de l'immersion dans la solution S2 est la frontière entre les boursouflures de produits de corrosion, le substrat métallique et la résine (Figure III.3-12a). La zone riche en calcium est probablement constituée principalement de calcite, car le spectre Raman caractéristique de cette zone révèle un pic caractéristique de la vibration des carbonates à 1088 cm^{-1} (Figure III.3-12b). Le dépôt de calcite a lieu directement sur le substrat métallique.

L'identification des produits de corrosion formés sur le substrat immergé dans la solution S2 est moins évidente. Le spectre Raman obtenu (Figure III.3-12c) indique des raies à 225, 405 et 690 cm^{-1} ce qui pourrait révéler la présence de goethite ou d'hématite. L'épaule observée vers 1400 cm^{-1} pourrait être dû à la présence de silicates dans la couche [101].

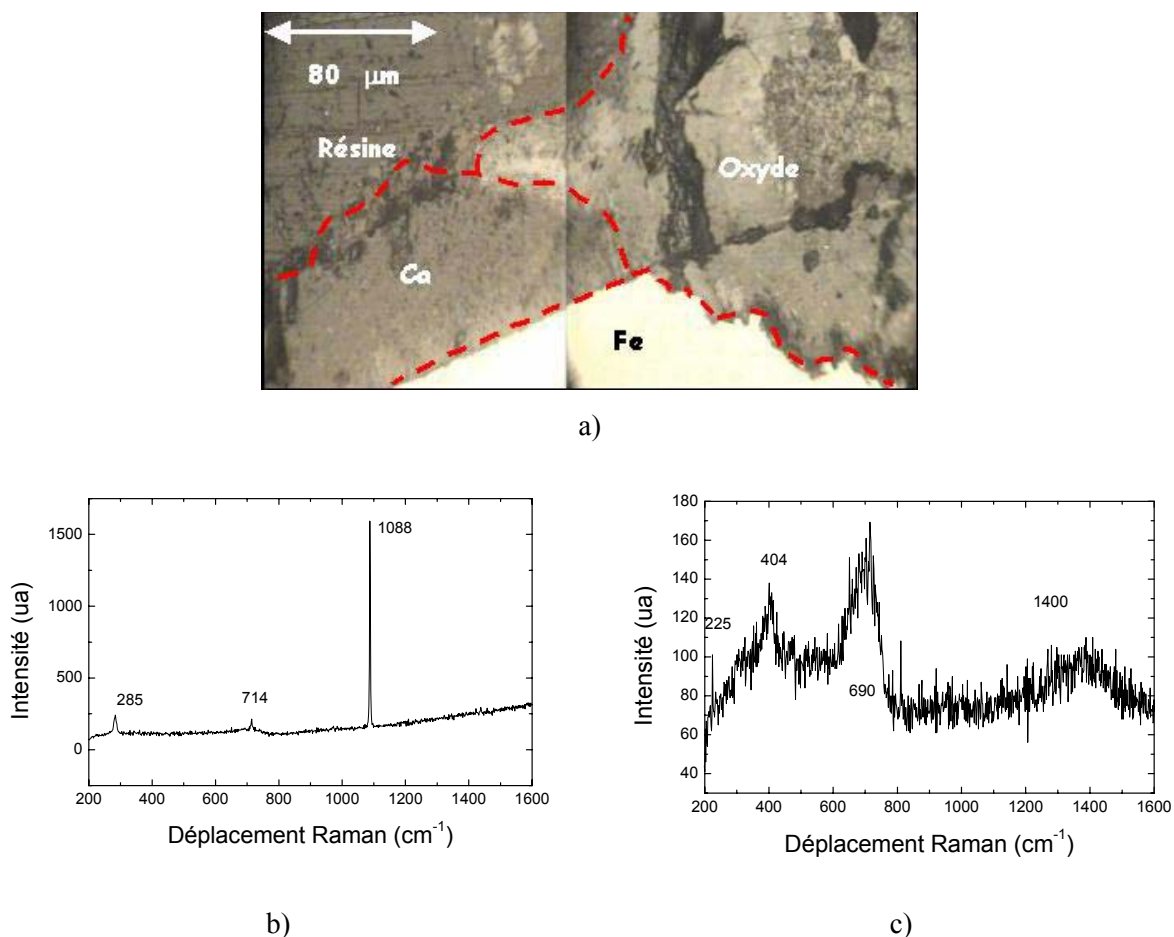


Figure III.3-12 : a) Agrandissement de la zone frontalière entre une boursouffure de produits de corrosion formée en surface de l'acier immergé dans la solution S2 durant cinq mois, le substrat métallique et la résine, b) spectres Raman de la zone riche en calcium, c) spectres Raman de la zone correspondant aux oxydes de fer.

L'analyse en microscopie optique des produits formés à l'interface métal/solution S4 révèle une couche mince et homogène (Figure III.3-8a). Néanmoins, les spectres Raman correspondant à cette zone ne sont pas identiques en tout point, indiquant la présence de plusieurs phases dans la couche. Aucune correspondance entre la forme du spectre et la localisation de la zone n'a pu être établie. La goethite, grâce aux raies caractéristiques à 300, 395 et 680 cm^{-1} , est identifiée avec certitude (Figure III.3-13a). Par contre, sur le second spectre relevé (Figure III.3-13b), des raies supplémentaires sont notées à 215, 275, 580, 1300 et 1600 cm^{-1} . L'existence de ces raies témoigne de la présence de lépidocrocite, d'hématite et/ou de silicates dans la couche d'oxydes.

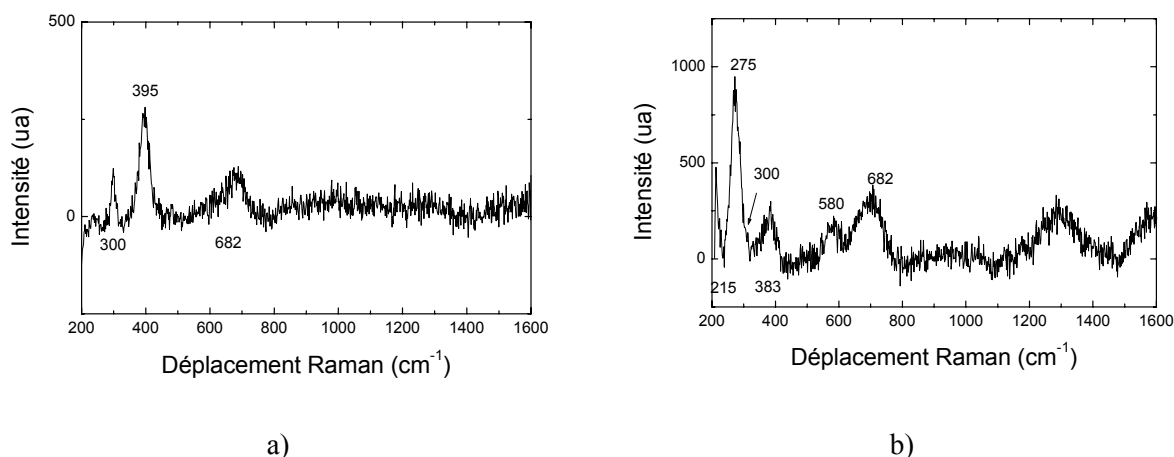


Figure III.3-13 : Spectres Raman caractéristiques des oxydes formés dans le cas de la solution d'immersion S4.

III.3.2.5 Conclusion

La nature des produits de corrosion formés ainsi que leur distribution sur la surface des échantillons sont très sensibles à la chimie de la solution.

Les macrographies de la surface des échantillons en fin d'immersion indiquent une distribution des zones anodiques et cathodiques à leur surface pour l'ensemble des solutions sauf pour la solution S1. Dans le cas des solutions de pH faible ($\text{pH} \approx 8$), S2 et S7, un dépôt de carbonate de calcium est noté à la surface de l'échantillon. Dans la solution S1, la formation de carbonate de calcium est identifiée au sein de la couche de magnétite. Dans le cas des solutions d'immersion S3, S4 et S8 ($\text{pH} = 9,4$ et $[\text{Na}^+] = 25 \text{ mM}$), aucun dépôt de carbonate de calcium n'est observé.

Pour l'ensemble des solutions d'immersion, les zones de formation de produits de corrosion coïncident avec les zones de dissolution anodique. Dans les zones externes des couches analysées, un oxy-hydroxyde ferrique, $\gamma\text{-FeOOH}$ ou $\alpha\text{-FeOOH}$, est identifié quelle que soit la solution d'immersion. Dans les zones internes de la couche d'oxydes, les analyses ont révélé la présence de magnétite (Fe_3O_4) dans le cas de la solution de référence S1 alors que pour les autres solutions une phase contenant des carbonates est identifiée.

III.3.3 EVALUATION DE LA VITESSE ET DES MECANISMES DE CORROSION

III.3.3.1 Perte de masse

Rappelons que la technique de perte de masse permet de mesurer la **vitesse moyenne** de corrosion pendant la durée d'immersion de l'échantillon dans un milieu agressif. Le suivi des pertes de masse a été effectué dans les solutions S1 à S4 pour des durées de 1 semaine à 5 mois et dans les solutions S7 et S8 pour des durées de trois et cinq mois. Dans les solutions S5 et S6 les pertes de masse sont trop faibles pour être mesurées.

L'évolution de la perte de masse en gramme (g) convertie en perte de métal ($\mu\text{m}/\text{an}$) est indiquée sur la Figure III.3-14. Dans les six solutions, la vitesse de corrosion est de l'ordre de 100 $\mu\text{m}/\text{an}$. La vitesse moyenne de corrosion est constante pour les solutions S1 et S2 (pH = 8,3) et décroissante pour les solutions S3 et S4 (pH = 9,4).

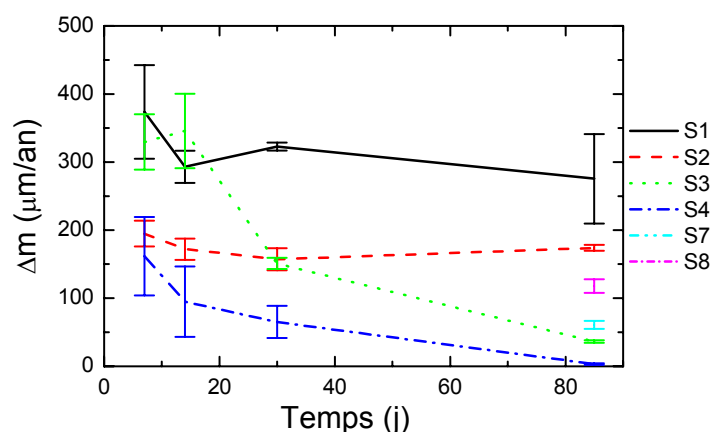


Figure III.3-14 : Evaluation de la vitesse moyenne de corrosion (perte de masse) de l'acier FeE500 dans les solutions S1, S2, S3, S4, S7 et S8 après des durées d'immersion de 7, 14, 30 et 85 jours.

L'évolution des vitesses moyennes renseigne qualitativement sur l'effet de la solution interstitielle. Ainsi, il semble que l'ajout de silicates, à pH constant (S1/S2 et S3/S4), induise une baisse de la vitesse moyenne de corrosion d'un facteur 2 à 4. De même, l'ajout d'alcalins (S1/S3 et S2/S4) induit une baisse de la vitesse de corrosion.

L'effet des sulfates est observé à l'échéance de 90 jours. En présence de gypse à saturation (solution S7) la vitesse de corrosion est plus faible que dans les solutions S1 et S2 dont la valeur de pH est plus élevée. Par contre, à pH = 9,4 en présence de sulfate (solution S8), la vitesse de corrosion est plus importante que celle évaluée au même pH et en présence ou non de silicate. Ce résultat est cohérent avec les observations macroscopiques.

III.3.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le comportement électrochimique interfacial est évalué, par spectroscopie d'impédance électrochimique, pour l'ensemble des solutions d'étude. Les résultats obtenus sont présentés selon un degré croissant de complexité de la chimie de la solution interstitielle.

III.3.3.2.a Solution S1

Les diagrammes d'impédance de l'interface acier FeE500 immergé dans solution S1, sont représentés pour trois durées d'immersion. Ces diagrammes montrent la présence d'une seule constante de temps (Figure III.3-15a). Néanmoins, après 39 jours, une deuxième constante de temps apparaît en basse fréquence (BF).

En haute fréquence (HF), le coefficient directeur de la tangente à l'origine du diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist est proche de l'unité. Dans ce cas, la valeur de ce coefficient est caractéristique d'un mécanisme pour lequel la réaction électrochimique a lieu sur la surface développée par une électrode poreuse conductrice. En effet, d'après les travaux de De Levie [129], l'impédance d'une électrode poreuse semi infinie Z_p s'écrit :

$$Eq. III.3-1 \quad Z_p = \sqrt{R_0 Z_0}$$

Z_0 représente l'impédance classique d'une interface métal/solution et R_0 la résistance de l'électrolyte. Dans ces conditions, le tracé logarithmique de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence (Figure III.3-15b) confirme le mécanisme d'électrode poreuse. En effet, la pente de cette courbe a une valeur de 0,5 et les analyses de surface ont révélé la formation d'une couche épaisse d'un oxyde conducteur électronique, (la magnétite Fe_3O_4), sur la surface de l'armature.

La résistance de l'électrolyte R_e relevée en haute fréquence diminue avec le temps d'immersion pour atteindre une valeur de $75 \Omega.cm^2$ après 39 jours. Cette diminution de R_e indique une augmentation de la conductivité et de la force ionique de la solution. La sursaturation en ions ferreux de la solution pourrait expliquer cette modification de la chimie de la solution interstitielle. Néanmoins, la conductivité évolue uniquement si la concentration de l'espèce introduite est du même ordre de grandeur que celle des espèces majoritaires (Ca^{2+} et HCO_3^- pour la solution S1).

La boucle basse fréquence (BF) qui apparaît sur le diagramme de Nyquist après 39 jours d'immersion est une droite dont la pente est de 0,5, soit un angle de $22,5^\circ$ par rapport à l'axe des réels (Figure III.3-15a). Cette pente pourrait indiquer un mécanisme diffusionnel dans le milieu poreux.

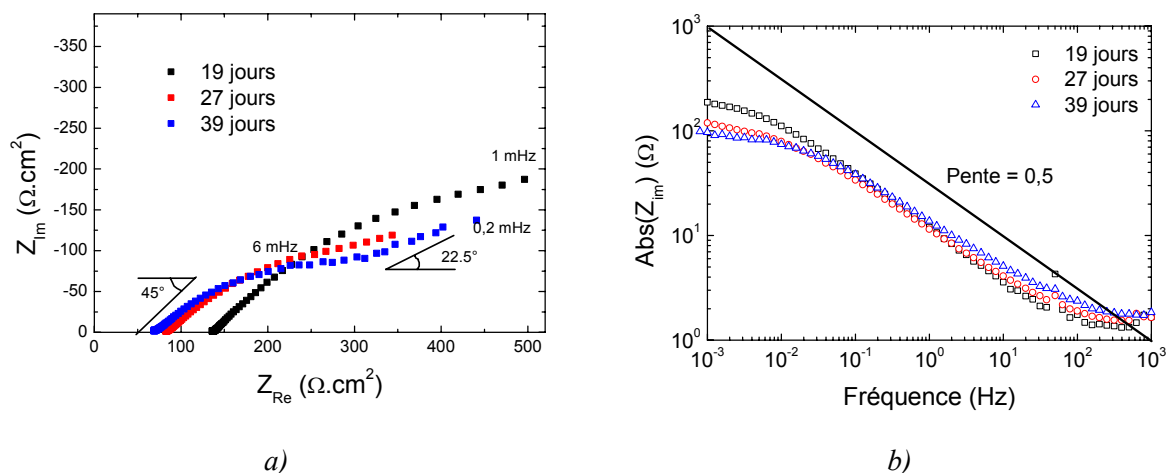


Figure III.3-15 : a) Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance de l'interface acier FeE500/solution S1 : évolution avec la durée d'immersion, b) Représentation logarithmique de la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence.

III.3.3.2.b Solution S2

Dans la solution S2, contenant de la calcite ($CaCO_3$) et de la silice amorphe ($SiO_{2,am}$) à saturation, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist montre une seule constante de temps (Figure III.3-16). Comme dans le cas de la solution S1, une diminution de la résistance de l'électrolyte est relevée dans le domaine des hautes fréquences en raison de la sursaturation en Fe^{2+} de la solution par la dissolution de l'armature. Dans les deux solutions, S1 et S2, la conductivité initiale de ces milieux est identique, car les silicates sont présents en solution sous la forme soluble SiO_2^0 .

Quant à la pente à l'origine du diagramme d'impédance, elle fait un angle inférieur à 90° par rapport à l'axe des réels. L'écart, par rapport au cas d'une dissolution simple du fer représenté par le circuit équivalent de Randles, traduit que la distribution locale de la capacité à l'interface métal/milieu n'est pas uniforme [130]. Dans la littérature cet écart est présenté par un élément de phase constante (CPE) caractérisé par une valeur de capacité (C) et un coefficient α traduisant cette distribution.

La représentation logarithmique de la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence permet d'évaluer la valeur du coefficient α dans un large domaine de fréquence. Ainsi la valeur du coefficient α est de l'ordre de 0,75 et n'évolue pas avec la durée d'immersion entre 10 et 20 jours. Ce résultat est en accord avec les résultats d'analyse de surface qui ne révèle pas la présence d'un oxyde conducteur sur la surface de l'acier. Par contre, le faciès de corrosion a mis en évidence une délocalisation des zones anodiques et cathodiques à l'interface métal/solution. Cette distribution des mécanismes peut être corrélée à celle de la valeur de la capacité mesurée à la surface de l'acier FeE500.

La fréquence de coupure est de l'ordre de 40 mHz. Elle correspond à une constante de temps de 25 s et n'évolue pas avec la durée d'immersion, ce qui laisse supposer que le mécanisme électrochimique, représenté par la boucle d'impédance mesurée, est associé à un phénomène lent.

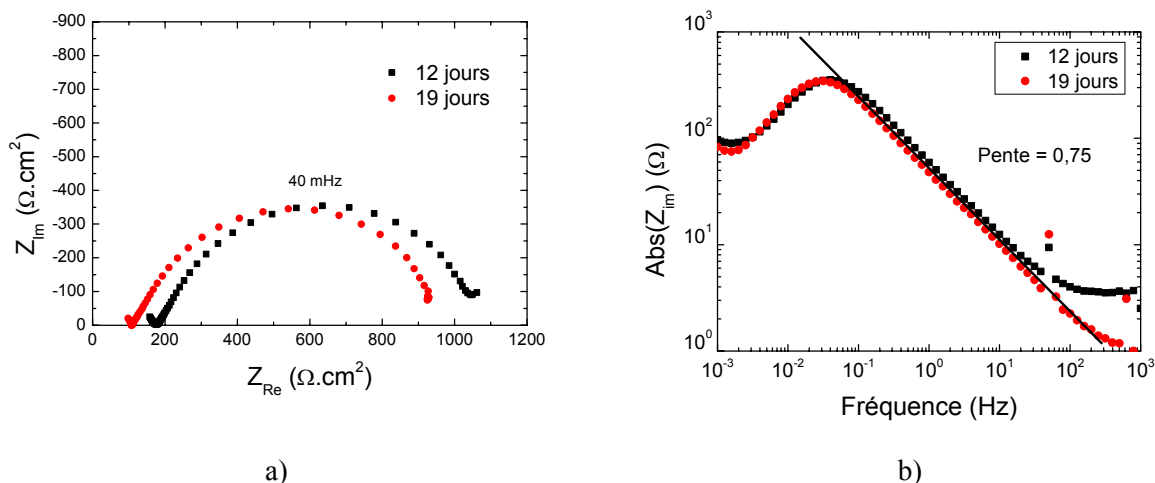


Figure III.3-16 : a) Représentation de l'impédance de l'interface acier FeE500/solution S2 dans le plan de Nyquist : évolution avec la durée d'immersion. b) Représentation logarithmique de la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence.

III.3.3.2.c Solutions S3 et S4

Le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, caractéristique du comportement de l'acier FeE500 immergé dans les solutions S3 et S4, révèle la présence de 3 constantes de temps en haute (HF), moyenne (MF) et basse fréquence (BF). Rappelons que la différence entre ces deux solutions est liée uniquement à la présence de silicate dans la solution S4.

La valeur réelle de l'impédance en HF correspond à la résistance de l'électrolyte. Cette valeur n'évolue pas avec la durée d'immersion. Ainsi aucune espèce introduite en solution ne modifie la force ionique de la solution.

La boucle haute fréquence HF a une fréquence de coupure de l'ordre 125 mHz. En associant une résistance de $1 \text{ k}\Omega \cdot cm^2$ à cette constante de temps (Figure III.3-17b), la valeur de la capacité (C) peut être évaluée à $1 \text{ mF}/cm^2$. La représentation de la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence indique un comportement de l'interface type CPE. En effet, la valeur du coefficient α est de 0,8. Pour cette boucle, la valeur élevée de capacité ne peut être associée ni à une capacité de double couche ($C = 20\text{-}40 \text{ }\mu\text{F}/cm^2$), ni à une capacité d'un matériau diélectrique. En effet, dans ce cas, la valeur de la capacité s'écrit :

Eq. III.3-2

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{L}$$

où ε_0 représente la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m), ε_r la permittivité relative du diélectrique ($\varepsilon_r = 1$) et L la distance qui sépare les surfaces polarisées. Une valeur de capacité de l'ordre de 1 mF/cm^2 correspond donc à une épaisseur de diélectrique de l'ordre de 10 nm. Cette valeur d'épaisseur n'est pas cohérente avec l'épaisseur des couches d'oxydes observées.

En considérant une distribution locale de la valeur de la conductivité des couches d'oxydes, certains auteurs [131] ont mis en évidence une augmentation de la capacité globale de l'interface. Ce mécanisme pourrait expliquer le comportement de type CPE et les valeurs de capacité élevées de l'interface.

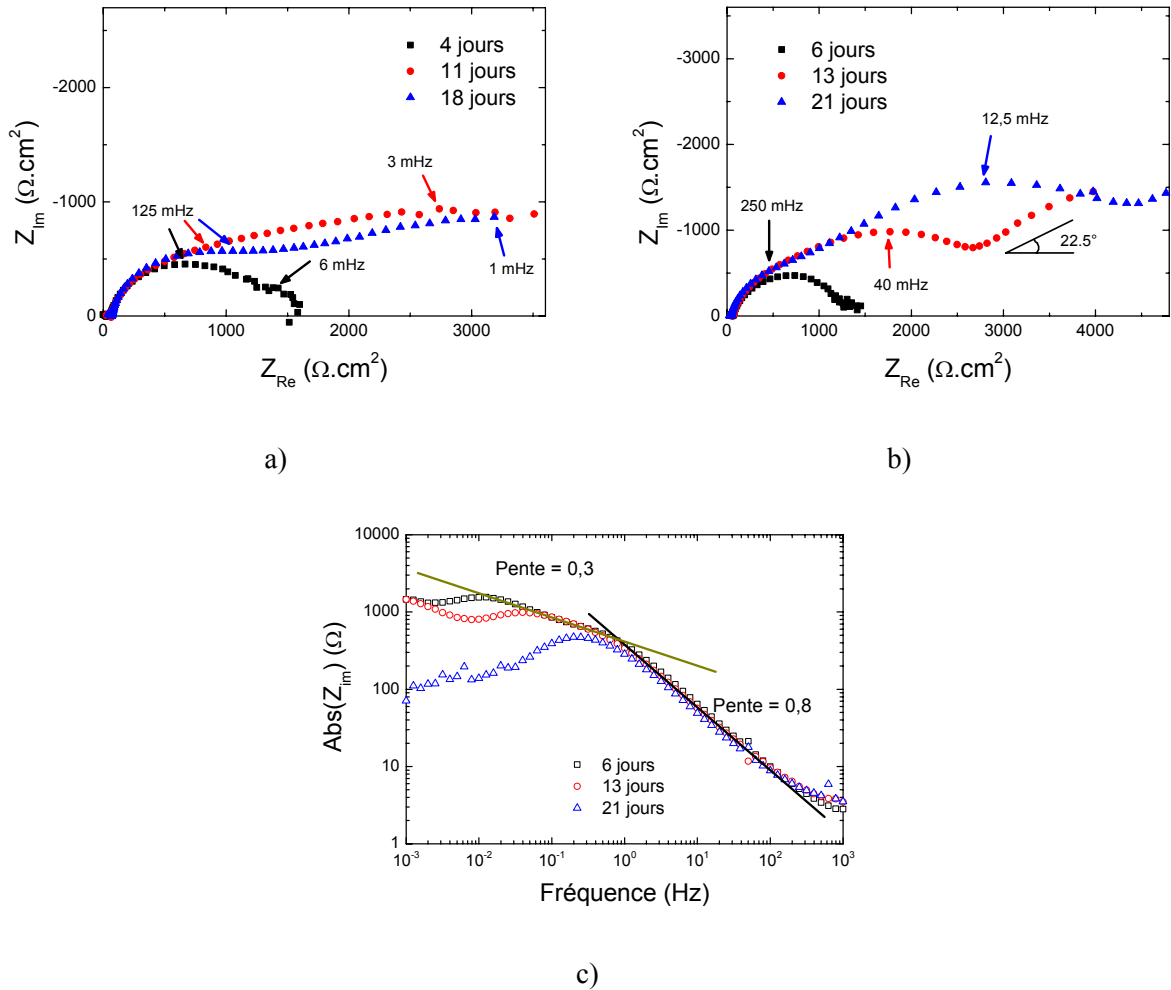


Figure III.3-17 : Représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist a) interface acier FeE500/solution S3, b) interface acier FeE500/solution S4 c) Représentation logarithmique de la valeur absolue de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence (solution S4).

Quant à la boucle moyenne fréquence (MF) (Figure III.3-17c), son diamètre augmente et sa fréquence de coupure diminue avec la durée d'immersion. Par contre, la valeur du coefficient α reste

constante (0,5). Ainsi, d'après la valeur de ce coefficient, la réduction de l'oxygène peut avoir lieu sur un oxyde poreux conducteur. Dans ces conditions, la réaction électrochimique associée à cette boucle est liée au processus cathodique de réduction de l'oxygène.

La boucle basse fréquence (BF) est identifiée uniquement en présence de silicate. Dans ce domaine de fréquence, la pente représentative de l'impédance fait un angle de $22,5^\circ$ par rapport à l'axe des réels, ce qui indique un processus diffusionnel dans un oxyde poreux conducteur.

III.3.3.3 Conclusion

La vitesse de corrosion moyenne évaluée par perte de masse est élevée pour l'ensemble des solutions d'immersion (S1 à S4, S7 et S8), de l'ordre de $100 \mu\text{m/an}$. Dans le cas des solutions contenant des alcalins (25 mM), la vitesse de corrosion diminue avec la durée d'immersion. Au contraire, en l'absence d'alcalin, la vitesse de corrosion n'évolue pas avec la durée d'immersion. Quelle que soit la teneur en alcalin, la présence de silicate engendre une diminution de la vitesse moyenne de corrosion.

Cette évolution des vitesses de corrosion est confirmée avec les mesures d'impédance électrochimique. De plus, ces mesures ont permis de relever les points suivants :

- le mécanisme réactionnel évolue avec la nature de l'oxyde présent à l'interface ; en particulier, en présence d'un oxyde conducteur, les résultats indiquent que le processus cathodique a lieu sur cet oxyde.
- les valeurs de la capacité et du coefficient α de l'élément de phase constante (CPE) relevées en haute fréquence pourraient être associées à une distribution des propriétés de l'oxyde formé à la surface de l'échantillon.

III.4 DISCUSSION

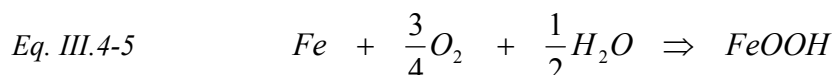
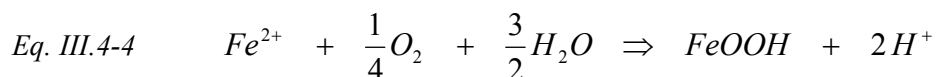
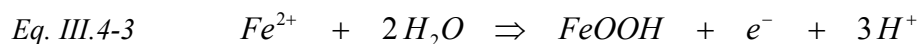
Le comportement à la corrosion de l'acier FeE500 est caractérisé dans des solutions de carbonate à pH variable. Ainsi, trois milieux alcalins, à des valeurs de pH de 8,3, 9,4 et 10, ont été utilisés. De plus pour chacun de ces pH, l'effet de l'ajout de silicate et de sulfate sur le comportement de l'acier FeE500 a été évalué.

* * *

De façon générale, au moment de l'immersion de l'acier dans la solution, aucun oxyde protecteur ne recouvre la surface des échantillons. Par conséquent une corrosion générale, caractérisée par la formation de micro-anodes et de micro-cathodes réparties uniformément sur la surface, peut être amorcée en raison du très fort déséquilibre thermodynamique entre l'acier et la solution. Ce déséquilibre est engendré, particulièrement, par la différence de potentiel redox entre les couples Fe/FeCO_3 et O_2/OH^- (supérieure à 1 V).

Dans les zones cathodiques, le processus global de réduction de l'oxygène entraîne une augmentation locale du pH (Eq. III.4-1). A l'inverse, dans les zones anodiques, l'oxydation du fer en ions ferreux n'entraîne pas de variation de pH. En effet, dans la gamme de pH analysée, l'ion ferreux et ses complexes carbonaté ou sulfaté sont les formes aqueuses stables du fer de valence deux. Par contre, la réaction électrochimique (Eq. III.4-3) ou chimique (Eq. III.4-4) d'oxydation des ions ferreux conduit à la formation d'un oxy-hydroxyde ferrique peu soluble et à l'introduction de H^+ dans la solution. Dans ces conditions, en milieu oxydant, les oxy-hydroxydes ferriques (goethite ou lépidocrocite) sont les formes stables du fer et sont effectivement observées à l'interface métal/solution. Globalement, la réaction chimique d'oxydation du fer par l'oxygène s'effectue sans variation de pH (Eq. III.4-5).

Lorsque le pH du milieu d'étude est tamponné, l'acidification de ce milieu, liée à l'oxydation des ions ferreux en oxy-hydroxydes ferriques, est empêchée. Dans ce cas, un oxy-hydroxyde ferrique peu soluble se forme et favorise la passivation de l'échantillon. En effet, dans les solutions S5 et S6 dont le pH est proche du pK du couple acide/base $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, l'acier FeE500 se passive comme l'indiquent les valeurs élevées de E_{corr} mesurées. De plus, les analyses XPS montrent que la surface des échantillons se recouvre d'une couche d'oxyde(s) dont l'épaisseur est inférieure à 10 nm.



Lorsque le pH du milieu d'étude n'est pas tamponné, l'acidification du milieu au niveau des zones anodiques est possible. Cette acidification locale augmente la solubilité de l'oxy-hydroxyde ferrique et diminue donc son pouvoir protecteur. Dans les solutions S1, S2 et S7 d'une part, et S3, S4 et S8 d'autre part les valeurs de pH, respectivement de 8,3 et de 9,4, sont inférieures à celle du pK du couple acide/base HCO_3^-/CO_3^{2-} . Dans ces conditions, la chute de E_{corr} après immersion indique une activation de la corrosion.

L'ajout de silicate et/ou de sulfate à pH constant ne modifie pas les conditions d'amorçage de la corrosion après immersion de l'acier FeE500. En effet, les évolutions de E_{corr} sont similaires en absence et en présence de ces éléments.

Globalement, les conditions d'amorçage de la corrosion semblent donc liées au pouvoir tampon plutôt qu'à la teneur en carbonate ou au pH de la solution interstitielle. Ce résultat est en accord avec les résultats de la littérature qui montrent la passivation du fer et des aciers doux dans la solution tampon borate à une valeur de pH de 8 [92].

* * *

Dans les solutions S2 à S4, S7 et S8, la surface de l'échantillon est corrodée de manière hétérogène alors que dans la solution S1 la couche d'oxydes formée est homogène. Ces différences peuvent être expliquées par la force ionique de chacune des solutions. Par exemple, dans la solution S1, la force ionique faible implique que la conductivité de la solution l'est également. Dans ces conditions, le couplage à longue distance entre une micro-anode à une micro-cathode est limité par la chute ohmique. Ainsi la surface des micro-anodes ou micro-cathode ne peut s'étendre.

Dans la solution S3 (pH = 9,4) ou dans la solution S7 (pH = 7,8), la force ionique est dix fois plus importante que dans la solution S1. Or la conductivité ionique évolue linéairement avec la force

ionique. Ainsi, pour une densité de courant de corrosion équivalente, la chute ohmique est donc dix fois plus faible dans la solution S3 que dans la solution S1. En effet, dans ces solutions (S3, S7), le faciès de corrosion montre un couplage à longue distance entre les zones anodiques et cathodiques : ces zones anodiques, identifiées par le dépôt de produits de corrosion, sont juxtaposées à de larges zones cathodiques caractérisées soit par des zones passives (solution S3) soit par des zones recouvertes de carbonate de calcium (solution S7).

* * *

Lorsque le pH du milieu est de l'ordre de 8 (solutions S1, S2 et S7), l'étude du comportement électrochimique de l'acier FeE500 indique que la cinétique de transfert de charge anodique dans ces solutions est identique. Au contraire, la mesure de la vitesse moyenne de corrosion par perte de masse révèle des valeurs plus faibles lorsque des silicates et des sulfates sont ajoutés dans le milieu utilisé. Par contre, lorsque le pH du milieu est de 9,4, (solutions S3, S4 et S8), la réaction d'oxydation de l'acier FeE500 est limitée par le transport du complexe FeCO_3^0 (cf. III.2.1.4). Pourtant, la vitesse moyenne de corrosion, dans ce cas, dépend également de la chimie de la solution : elle est plus faible en présence de silicate (S4) et plus élevée en présence de sulfate (S8). Ces différences de vitesse de corrosion mesurées peuvent être liées d'une part, au rapport de la surface anodique sur la surface cathodique et d'autre part, à la réactivité de ces zones. Ces paramètres évoluent avec la chimie de la solution interstitielle.

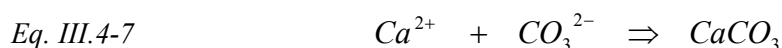
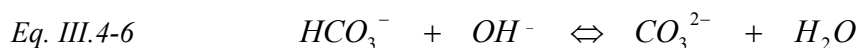
En ce qui concerne le rapport entre les surfaces cathodiques et anodiques, il est lié à la force ionique [132, 133] mais aussi à la conductivité électronique de l'oxyde formé sur la surface métallique. En effet, dans les solutions S3, S4 ou S8 de force ionique plus importante que celle des solutions S1 et S2, l'amorçage local de la réaction anodique conduit à l'augmentation du potentiel local et donc à la passivation des zones cathodiques sur la surface de l'acier. Ce résultat a été montré par les courbes de polarisation (cf. §III.2.1.2) et confirmé par la mise en évidence d'une distribution macroscopique des zones passives et des zones corrodées sur la surface de l'échantillon, à partir de l'analyse de l'interface métal/oxyde. Dans le cas de la solution S1, l'augmentation de la surface cathodique par rapport à la surface anodique nous semble liée à la formation d'un oxyde conducteur sur la surface de l'échantillon. En effet, les analyses de surface ont montré la présence d'une couche de magnétite, et la spectroscopie d'impédance électrochimique a confirmé la localisation de la réaction cathodique sur un oxyde conducteur. Dans ces conditions, la surface spécifique développée par le réseau poreux permet d'augmenter la surface réactionnelle.

En ce qui concerne la réactivité des surfaces anodique et cathodique, elle évolue avec la nature et la concentration des espèces en solution ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des minéraux formés à la surface de ces zones.

Pour la zone anodique, sa réactivité évolue avec la nature des oxydes formés dans ces zones. En ce qui concerne les phases ferriques, la lépidocrocite, la goethite et une espèce métastable (rouille verte réoxydée) sont respectivement identifiées dans les solutions S1, S2 et S7. Quant aux oxydes mixtes ferreux/ferriques, la magnétite ou des rouilles vertes sont identifiées à l'interface métal/oxyde. Pourtant, les calculs thermodynamiques prévoient la même structuration de la couche d'oxyde quelle que soit la chimie de la solution interstitielle. En effet, à l'équilibre dans les milieux considérés, quels que soient le pH et la nature des espèces en solution, les diagrammes Eh/pH indiquent la stabilité du fer, de la sidérite, de la magnétite puis de la goethite à potentiel redox croissant. Par contre, hors équilibre, il semble que la nature des phases formées à l'interface métal/oxyde est très sensible à l'état de complexation des ions ferreux en solution. A pH 8,3, la concentration en ions Fe^{2+} est équivalente à celle de FeCO_3^0 . Dans ces conditions, la magnétite se forme préférentiellement (solution S1). A un pH équivalent (7,8) mais pour une concentration en sulfate supérieure à 6 mmol/L la concentration en complexes sulfatés FeSO_4^0 est majoritaire devant celle de Fe^{2+} (solution S7). Dans ce cas, nous notons la formation préférentielle de rouille verte oxydée en solution. Enfin, à un pH de 9,4, les calculs thermodynamiques indiquent que le complexe carbonaté FeCO_3^0 est majoritaire devant l'ion Fe^{2+} . La phase solide formée dans ce cas est une rouille verte (solutions S3, S4, S8). Dans la solution S8, bien que l'ajout de sulfate, en faible concentration par rapport à la teneur en alcalin, ne modifie ni le pouvoir tampon ni la force ionique, ni la nature des oxydes par rapport à la solution S3, des vitesses moyennes de corrosion plus élevées sont notées. Une augmentation de la solubilité des oxydes formés entraîne une diminution de la vitesse de formation de l'oxyde en raison de la diminution de l'indice de sursaturation de celui-ci. Dans ces conditions, la couche d'oxyde formée constitue une barrière de diffusion moins efficace car, bien que plus épaisse, elle est plus poreuse. Dans les solutions S2 et S4, la présence de silicate ne modifie ni le pouvoir tampon ni la force ionique des solutions. Pourtant, la vitesse moyenne de corrosion est plus faible. Cette diminution semble liée à la formation d'un oxyde protecteur. En effet, d'après les analyses EDS, les oxydes formés à la surface de l'acier dans les solutions S2 et S4 sont enrichis en élément Si.

Pour la zone cathodique, sa réactivité évolue, avec le pH de la solution, en raison de la formation ou non de carbonate de calcium. En effet, dans les solutions S3, S4 et S8 dont le pH est 9,4, la formation de carbonate de calcium sur les surfaces cathodiques n'est pas observée. Par contre, dans les solutions S1, S2 (pH = 8,3) et S7 (pH = 7,8), la formation de carbonate de calcium est identifiée sur la surface de l'acier. Dans le cas des solutions S1 et S2, de faible force ionique, la formation de CaCO_3 est très localisée : dans la solution S1, cette phase apparaît au sein de l'oxyde conducteur, sous

forme d'un liseré continu parallèle à l'interface métal/oxyde alors que dans la solution S2, cette phase est localisée à la frontière entre les boursoffures de produits de corrosion et les zones passives. Au contraire, dans la solution S7, la zone de formation de CaCO_3 est étendue sur l'ensemble des zones passives en raison de la force ionique élevée. Dans ce cas, la présence de CaCO_3 sur ces zones pourrait expliquer la plus faible vitesse moyenne de corrosion de l'acier obtenu dans la solution S7 que dans les solutions S1 et S2. Cette formation de CaCO_3 est due à la hausse de pH associée à la réduction de l'oxygène (Eq. III.4-1). En effet, l'augmentation du pH déplace l'équilibre de la calcite vers sa précipitation (Eq. III.4-7) en raison de l'augmentation de la concentration en CO_3^{2-} à l'interface (Eq. III.4-6). Néanmoins, pour une quantité égale de OH^- introduit en solution, la variation de solubilité de la calcite sera beaucoup plus importante à pH 8,3 qu'à pH 9,4. De plus, pour les pH élevés, la variation de pH est limitée par le pouvoir tampon de la solution. En conclusion la formation de CaCO_3 dans les zones cathodiques est favorisée à des pH de l'ordre de 8 et pour les forces ioniques élevées.



* * *

Concernant l'évolution des vitesses de corrosion en fonction de la durée d'immersion, elle est également sensible à la chimie de la solution interstitielle. Les résultats expérimentaux montrent, dans les solutions S3, S4 et S8 (pH = 9,4), une diminution des vitesses de corrosion, alors que, dans les solutions S1 et S2 (pH = 8,3), cette vitesse est constante.

A pH = 9,4, la diminution des vitesses de corrosion semble liée à un blocage progressif des zones anodiques par la couche d'oxyde formée. En effet, lors de l'immersion, en l'absence de couche d'oxyde, le flux d'ions ferreux en solution est supérieur à la vitesse de formation de l'oxyde. Ainsi ce flux ne limite pas le processus de corrosion. Par contre, lorsque la couche d'oxyde se forme, le flux d'ions ferreux diminue en raison de :

- la diminution du coefficient de diffusion effectif de l'oxyde par rapport à celui de la solution,
- l'augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion.

En considérant une sursaturation constante en ions ferreux à l'interface métal/oxyde, le flux de diffusion de cette espèce devient donc progressivement inférieur à la vitesse de formation de l'oxyde.

A pH = 8,3, dans les solutions S1 et S2 de faible force ionique, un oxyde se forme également à l'interface métal/milieu. Dans ces solutions, pendant les trois premiers mois d'immersion, la formation de cet oxyde n'assure ni un anoblissement de E_{corr} ni une diminution de la vitesse moyenne de corrosion. De même, par spectroscopie d'impédance électrochimique, aucune évolution des vitesses

réactionnelles n'a été identifiée. Par contre, à partir de cette technique, la diminution significative de la résistance de l'électrolyte a mis en évidence l'introduction d'ions ferreux en concentration similaire à celles des espèces majoritaires, Ca^{2+} et HCO_3^- . Dans ces conditions, l'introduction d'ions OH^- au niveau des zones cathodiques et d'ions Fe^{2+} au niveau des zones anodiques génère indirectement un champ électrique dans la solution afin de respecter l'électroneutralité locale. L'unique moteur de transport des espèces aqueuses n'est plus seulement la diffusion, comme dans le cas des solutions à pH 9,4 de force ionique plus élevée (S3, S4 ou S8) mais également la migration sous champ électrique.

* * *

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus confirme ceux de la littérature qui indiquent une augmentation de la vitesse de corrosion des aciers doux avec la diminution du pH de la solution [125]. Néanmoins, les résultats de cette étude montrent également, pour un pH donné, une très grande sensibilité de la corrosion de l'acier à la chimie de la solution.

Nous proposons finalement que les paramètres principaux qui contrôlent le comportement à la corrosion de l'acier dans la solution interstitielle d'un enrobage cimentaire carbonaté sont le pouvoir tampon ainsi que la force ionique de la solution. Selon les valeurs de ces paramètres, les différents phénomènes physiques intervenant dans le processus de corrosion sont récapitulés dans le Tableau III.4-1. Les calculs thermodynamiques ont montré que la chimie de la solution interstitielle d'un béton carbonaté est contrôlée par les concentrations en alcalin et en sulfate. L'interprétation de l'ensemble des résultats expérimentaux montre que ces espèces contrôlent également le comportement à la corrosion de l'acier. En effet, dans le système $\text{NaO}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ouvert, lorsque la teneur en alcalin augmente, le pouvoir tampon et la force ionique de la solution augmentent. Dans le système $\text{NaO}/\text{CO}_2/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ouvert, pour une concentration en alcalin fixée, la force ionique augmente également mais le pouvoir tampon diminue avec l'introduction de sulfate. De plus, à force ionique et pouvoir tampon constant, les espèces en solution, silicate ou sulfate, modifient le comportement à la corrosion, respectivement par blocage des sites réactionnels ou par complexation des ions ferreux.

Tableau III.4-1 : Effet couplé de la force ionique et du pouvoir tampon des solutions de carbonate sur le comportement à la corrosion de l'acier FeE500.

		Pouvoir tampon pH		
		Faible : $\text{pH} < \text{pKa}$	Intermédiaire : $\text{pH} = \text{pKa}-1$	Fort : $\text{pH} \approx \text{pKa}$
Force ionique	Faible	• Activation • Corrosion homogène • $V_{\text{corr}} = \text{cste}$ • Formation localisée de CaCO_3 • Diffusion / Migration	• Cas impossible dans le système $\text{NaO}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ouvert	• Cas impossible dans le système $\text{NaO}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ouvert
	Elevée	• Activation • Corrosion hétérogène • $V_{\text{corr}} = \text{cste}$ • Formation généralisée de CaCO_3 • Diffusion	• Activation • Corrosion hétérogène • V_{corr} diminue • Pas de CaCO_3 • Diffusion	• Passivation

Chapitre IV.
***INFLUENCE D'UNE BARRIERE DE
TRANSPORT***

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence le rôle de la barrière de transport sur la vitesse d'expansion de la couche d'oxyde formée. A cette fin, une approche théorique et des méthodes expérimentales sont utilisées. Cette barrière de transport peut être constituée non seulement de l'enrobage cimentaire carbonaté mais aussi de la couche d'oxyde(s) initiale, formée à l'atmosphère, qui recouvre les armatures.

Dans un premier temps, les mécanismes de corrosion à l'interface armature/milieu cimentaire sont analysés de façon théorique. La vitesse de corrosion des armatures puis la vitesse de dissolution des oxydes de fer dans le milieu poreux sont évaluées de manière découplée. La différence de ces deux vitesses correspond à la vitesse de croissance de la couche d'oxyde(s) à l'interface.

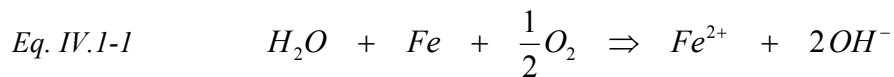
Dans un deuxième temps, l'étude expérimentale de l'évolution du système armature/milieu cimentaire est présentée. Il s'agit dans un premier temps de caractériser les évolutions chimiques des différentes barrières de transport du système avant l'amorçage de la corrosion à l'état actif. Puis, dans un second temps, les vitesses de corrosion à l'état actif ainsi que l'évolution de l'interface acier/milieu cimentaire carbonaté sont évaluées.

IV.1 APPROCHE THEORIQUE

IV.1.1 CORROSION DE L'ACIER

IV.1.1.1 Mécanismes élémentaires

Le processus de corrosion peut être traduit par la réaction chimique suivante :



Si l'on suppose que la réaction est irréversible, que la solution est tamponnée en pH et que la concentration en Fe(II) est fixée, la réaction (Eq. IV.1-1) est entièrement sous contrôle de la concentration en oxygène dissous dans la solution cimentaire ainsi que des cinétiques des réactions partielles anodique et cathodique.

Dans la suite du travail, le processus de corrosion est supposé sous contrôle cathodique car la cinétique de réduction de l'oxygène est petite devant celle de l'oxydation du fer. Dans ces conditions, la densité de courant de réduction de l'oxygène est calculée de manière analytique.

IV.1.1.1.a Description du système

La couche de produits de corrosion recouvrant le métal est supposée poreuse. La réduction de l'oxygène en milieu poreux suit différents mécanismes élémentaires. Les différents mécanismes considérés sont reportés sur la Figure IV.1-1. Ainsi, l'oxygène peut être réduit localement, soit à l'interface interne ($x = x_1$), soit sur la surface développée par le milieu poreux. Le mécanisme de transport considéré est la diffusion. Les paragraphes suivants présentent en détail chacun des mécanismes.

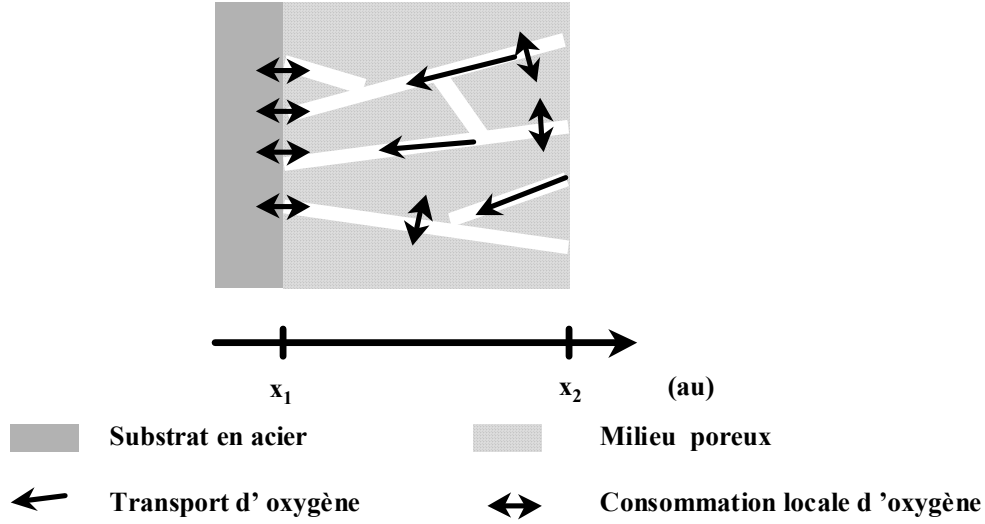


Figure IV.1-1 : Schéma du transport et de la consommation de l'oxygène dans la couche poreuse de produits de corrosion recouvrant le métal.

IV.1.1.1.b Expression des concentrations en milieu poreux

Différentes expressions des concentrations sont définies afin de transposer les lois de Fick, applicables aux milieux homogènes, à des milieux hétérogènes tels que les milieux poreux. Ainsi, la concentration en oxygène dans le milieu poreux est exprimée de manière différente selon le volume auquel se rapporte la quantité de matière considérée. En assimilant le milieu poreux à un matériau homogène, la relation entre les concentrations en oxygène rapportées au volume de solution et au volume de matériau est exprimée selon l'Eq. IV.1-2 :

$$\text{Eq. IV.1-2} \quad c_{ml,O_2} = \phi_{eau} c_{l,O_2}$$

Cette relation (Eq. IV.1-2) peut être étendue au milieu poreux non saturé en eau (Eq. IV.1-3) :

$$\text{Eq. IV.1-3} \quad c_{ml,O_2} = \phi S_r c_{l,O_2}$$

De la même manière, la concentration en oxygène en phase vapeur rapportée au volume de matériau homogène (c_{mv,O_2}) s'écrit :

$$\text{Eq. IV.1-4} \quad c_{mv,O_2} = \phi(1 - S_r) c_{v,O_2}$$

avec

c_{ml,O_2} Concentration en oxygène en phase liquide rapportée au volume du matériau (mol/m³),

c_{mv,O_2} Concentration en oxygène en phase vapeur rapportée au volume du matériau (mol/m³),

c_{l,O_2} Concentration en oxygène en phase liquide rapportée au volume d'eau (mol/m³),

c_{v,O_2} Concentration en oxygène en phase vapeur rapportée au volume d'air (mol/m³),

ϕ	Porosité totale du milieu poreux,
ϕ_{eau}	Porosité saturée en eau,
S_r	Degré de saturation en eau.

IV.1.1.1.c Etape réactionnelle pure

La réduction de l'oxygène est supposée suivre, localement, une réaction du premier ordre. La vitesse de réduction de l'oxygène $V(x)$ peut donc s'écrire (Eq. IV.1-5) :

$$\text{Eq. IV.1-5} \quad V(x) = k c_{ml,O_2}(x)$$

ou k est la constante cinétique de réduction de l'oxygène ($\approx 10^{-5}$ m/s).

Quel que soit le degré de saturation en eau, d'après l'équation (Eq. IV.1-3), la réaction de réduction de l'oxygène à l'interface métal/milieu poreux s'écrit selon l'équation (Eq. IV.1-6). Dans ces conditions, seul l'oxygène dissous en phase liquide est supposé être consommé lors du processus de corrosion.

$$\text{Eq. IV.1-6} \quad V(x) = k_{e,l} c_{l,O_2}(x)$$

avec

$$\text{Eq. IV.1-7} \quad k_{e,l} = k \phi S_r$$

Néanmoins, il est possible d'exprimer la relation précédente (Eq. IV.1-6) en fonction de la concentration en oxygène dans la phase vapeur (Eq. IV.1-9) en émettant l'hypothèse que l'oxygène dissous est à l'équilibre thermodynamique avec l'oxygène en phase vapeur. Ainsi selon la loi de Henry, il vient (Eq. IV.1-8) :

$$\text{Eq. IV.1-8} \quad c_{v,O_2} = K_H c_{l,O_2}$$

$$\text{Eq. IV.1-9} \quad V(x) = k_{e,v} c_{v,O_2}(x)$$

avec

$$\text{Eq. IV.1-10} \quad k_{e,v} = \frac{k \phi S_r}{K_H}$$

avec

K_H Constante d'équilibre de Henry entre oxygène gazeux et oxygène dissous.

Les équations (Eq. IV.1-7 et Eq. IV.1-10) indiquent que la constante cinétique effective (k_e) de réduction de l'oxygène en milieu poreux homogénéisé est différente si elle est exprimée par rapport à la concentration en oxygène en phase liquide ou en phase vapeur.

IV.1.1.1.d Etape diffusionnelle pure

Le moteur de la diffusion est le gradient de potentiel chimique. Dans le cas de l'oxygène, celui-ci est lié au gradient de concentration en phase liquide et/ou en phase vapeur. La première loi de Fick permet d'exprimer mathématiquement le phénomène de diffusion, ici en une dimension (1D). De plus, il est possible de transformer le formalisme au milieu poreux, pour un transport d'espèces en phase liquide (Eq. IV.1-11) ou en phase vapeur (Eq. IV.1-12) :

$$\text{Eq. IV.1-11} \quad j_{l,O_2} = -D_{e,l} \frac{\partial c_{l,O_2}}{\partial x}$$

$$\text{Eq. IV.1-12} \quad j_{v,O_2} = -D_{e,v} \frac{\partial c_{v,O_2}}{\partial x}$$

- j_{l,O_2} Flux d'oxygène en phase liquide par unité de surface du matériau poreux ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$),
 $D_{e,l}$ Coefficient de diffusion effectif des espèces en phase liquide du milieu poreux ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$),
 j_{v,O_2} Flux d'oxygène en phase vapeur par unité de surface du matériau poreux ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$),
 $D_{e,v}$ Coefficient de diffusion effectif des espèces en phase vapeur du milieu poreux ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

En combinant l'équation de conservation de la matière dans un volume représentatif du milieu poreux et l'équation (Eq. IV.1-11), on obtient la deuxième loi de Fick (Eq. IV.1-13) :

$$\text{Eq. IV.1-13} \quad \frac{\partial c_{ml,O_2}}{\partial t} = D_{e,l} \frac{\partial^2 c_{l,O_2}}{\partial x^2}$$

et en ne conservant dans l'équation (Eq. IV.1-13) que la concentration en oxygène dans la solution interstitielle, on obtient (Eq. IV.1-14) :

$$\text{Eq. IV.1-14} \quad \frac{\partial c_{l,O_2}}{\partial t} = \frac{D_{e,l}}{\phi S_r} \frac{\partial^2 c_{l,O_2}}{\partial x^2}$$

Et de manière tout à fait analogue, pour l'oxygène en phase vapeur, la deuxième loi de Fick s'écrit :

$$\text{Eq. IV.1-15} \quad \frac{\partial c_{v,O_2}}{\partial t} = \frac{D_{e,v}}{\phi(1-S_r)} \frac{\partial^2 c_{v,O_2}}{\partial x^2}$$

La résolution des équations Eq. IV.1-14 ou Eq. IV.1-15 permet de calculer le profil de concentration en oxygène dans la couche poreuse en fonction des conditions aux limites et de l'état initial. En régime stationnaire, $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$, le profil de concentration dans le milieu poreux est linéaire et le flux est constant dans toute la couche poreuse. Ce flux peut donc s'écrire en fonction des

concentrations $c_{O_2}(x_1)$ et $c_{O_2}(x_2)$ ainsi que de l'épaisseur (X) de manière analogue pour les espèces transportées en phase vapeur ou en phase liquide (Eq. IV.1-16) :

$$Eq. IV.1-16 \quad j_{O_2} = -D_e \frac{c_{O_2}(x_2) - c_{O_2}(x_1)}{X} = cst$$

IV.1.1.1.e Etape couplée réaction transport

Une étape couplée réaction/transport doit être prise en compte lorsque l'oxygène diffuse dans un milieu poreux conducteur connecté électriquement au substrat métallique. Dans chaque volume élémentaire homogénéisé du milieu poreux, une partie de l'oxygène se transporte par diffusion (Eq. IV.1-11 et Eq. IV.1-14) et l'autre partie est consommée selon une cinétique du premier ordre sur la surface développée par les pores (Eq. IV.1-17). Ce mécanisme est considéré uniquement lorsque le milieu poreux conducteur électrique est saturé d'eau, l'expression des concentrations est alors simplifiée.

$$Eq. IV.1-17 \quad V(x) = k s_a \phi c_{l,O_2}(x) dx$$

avec

$$Eq. IV.1-18 \quad s_a = (1 - \phi) \rho S_a$$

ρ densité de l'oxyde considéré (kg/m^3),

S_a surface spécifique de la couche d'oxydes (m^2/g),

s_a surface développée par les pores par unité de volume ($3,7 \cdot 10^7 m^{-1}$ [134]).

Ainsi la deuxième loi de Fick (Eq. IV.1-13) doit être corrigée d'un terme traduisant la consommation locale de l'oxygène dans le milieu poreux (Eq. IV.1-17) pour obtenir la relation suivante (Eq. IV.1-19) :

$$Eq. IV.1-19 \quad \frac{\partial c_{ml,O_2}}{\partial t} = D_{e,l} \frac{\partial^2 c_{l,O_2}}{\partial x^2} - k s_a \phi c_{l,O_2}$$

Le bilan matière en régime stationnaire s'écrit donc :

$$Eq. IV.1-20 \quad \lambda^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - c = 0$$

avec

$$\text{Eq. IV.1-21} \quad \lambda = \sqrt{\frac{D_{e,l}}{s_a k \phi}}$$

La résolution de l'équation (Eq. IV.1-20), obtenue pour un milieu semi infini, permet de calculer le profil de concentration en oxygène (Eq. IV.1-22). L'hypothèse du milieu semi infini est vérifiée tant que la valeur de λ est faible devant l'épaisseur de la couche poreuse.

$$\text{Eq. IV.1-22} \quad c_{l,O_2}(x) = c_{l,O_2}(x_2) \exp\left(\frac{x-x_2}{\lambda}\right)$$

Dans une tranche élémentaire représentative, le courant élémentaire de réduction de l'oxygène s'écrit, d'après la loi de Faraday et l'Eq. IV.1-17 :

$$\text{Eq. IV.1-23} \quad dI = n F s_a k \phi c_{l,O_2}(x) . S dx$$

où $s_a S dx$ représente la surface sur laquelle se réduit l'oxygène dans une tranche élémentaire de la couche d'oxydes. En intégrant la relation Eq. IV.1-23 sur toute la couche d'oxydes (x_2-x_1), la densité de courant i globale de réduction de l'oxygène est calculée :

$$\text{Eq. IV.1-24} \quad i = n F s_a k \phi c_{l,O_2}(x_2) \left[1 - \exp\left(-\frac{x_2-x_1}{\lambda}\right) \right]$$

Or la résolution dans le cas d'une couche semi-infinie n'est valide que si $\lambda \ll (x_2-x_1)$. Ainsi l'équation précédente peut se simplifier :

$$\text{Eq. IV.1-25} \quad i = n F k_e c_{l,O_2}(x_2)$$

avec

$$\text{Eq. IV.1-26} \quad k_e = s_a \lambda k \phi$$

La réduction de l'oxygène dans un milieu poreux conducteur suit donc une cinétique du premier ordre dont la constante cinétique effective est augmentée d'un facteur $s_a \lambda$ par rapport à la constante effective obtenue dans un milieu non conducteur (§IV.1.1.1.c). De plus, tout l'oxygène est consommé sur une épaisseur λ négligeable devant l'épaisseur d de l'oxyde, c'est-à-dire sur la face extérieure de la couche.

La présence d'un oxyde conducteur électronique, sur la surface de l'armature métallique, peut être prise en compte dans le modèle global de réduction de l'oxygène uniquement en augmentant la constante cinétique de réduction de l'oxygène (k_e) sans tenir compte de l'épaisseur de cet oxyde ($d=0$).

IV.1.1.2 Analyse de l'étape réactionnelle limitante

L'identification des mécanismes élémentaires dans un système réel simplifié permet d'estimer l'étape limitant la réduction de l'oxygène. Le système réel considéré permettant de décrire la corrosion d'un acier dans un béton carbonaté correspond à un système multicouche présenté dans le chapitre I. Ainsi sont identifiés successivement :

- le substrat métallique en acier,
- une couche poreuse d'oxyde conducteur, composée principalement de magnétite Fe_3O_4 ,
- une couche poreuse d'oxyde isolant électronique, composée principalement d'un oxy-hydroxyde de fer III (lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ ou goethite $\alpha\text{-FeOOH}$),
- le béton carbonaté à un degré de saturation variable.

La présence d'une couche de magnétite, unique oxyde de fer conducteur, à l'interface interne n'est pas identifiée dans tous les cas présentés dans la littérature [69,71]. Ainsi deux cas de calcul sont parallèlement proposés, l'un considérant l'absence, l'autre la présence de magnétite sur l'armature. Dans ces conditions, l'oxygène se transporte par diffusion dans le béton carbonaté et dans l'oxyde isolant, puis est réduit sur l'oxyde conducteur ou bien à l'interface interne métal/oxyde.

Les flux d'oxygène dans l'oxyde conducteur et dans le béton, d'après le paragraphe IV.1.1.1.d, s'écrivent respectivement de la manière suivante (expression analogue en phase vapeur et en phase liquide) :

$$\text{Eq. IV.1-27} \quad j_{\text{O}_2, \text{Ox}_2} = -D_{e, \text{Ox}_2} \frac{c_{\text{O}_2}(d+e) - c_{\text{O}_2}(d)}{e}$$

$$\text{Eq. IV.1-28} \quad j_{\text{O}_2, \text{Bet}} = -D_{e, \text{Bet}} \frac{c_{\text{O}_2}(L+d+e) - c_{\text{O}_2}(d+e)}{L}$$

La vitesse de consommation de l'oxygène, suivant une cinétique du premier ordre à l'interface interne, est décrite par l'Eq. IV.1-6 en $x = 0$. Par analogie entre les équations Eq. IV.1-6, Eq. IV.1-9 et Eq. IV.1-25, la vitesse de consommation de l'oxygène, notée V , s'écrit (Eq. IV.1-29) :

$$\text{Eq. IV.1-29} \quad V = k_e c_{\text{O}_2}(0)$$

Les différentes étapes élémentaires du processus de réduction sont en série. En écrivant le bilan matière pour chacune des zones, puis pour l'ensemble du système, il est possible d'établir, en régime stationnaire, la relation suivante entre les flux (Eq. IV.1-30) :

$$\text{Eq. IV.1-30} \quad j_{\text{O}_2, \text{Bet}} = j_{\text{O}_2, \text{Ox}_2} = V$$

A partir des équations Eq. IV.1-27 à Eq. IV.1-30, nous pouvons déterminer la vitesse de réduction globale de l'oxygène en fonction des mécanismes élémentaires (Eq. IV.1-31).

$$Eq. IV.1-31 \quad j_{O_2} = \frac{c_{O_2}}{\frac{1}{k_e} + \frac{e}{D_{e,Ox_2}} + \frac{L}{D_{e,Bet}}}$$

La comparaison deux à deux des trois termes du dénominateur de l'équation Eq. IV.1-31 permet de déterminer l'étape limitant la vitesse de réduction de l'oxygène.

Nous supposons ici que les seules variables du système sont l'épaisseur de la couche d'oxydes non-conductrice (e) et le degré de saturation S_r de l'enrobage. L'épaisseur de la couche d'oxydes conductrice n'intervient pas dans l'équation Eq. IV.1-25 (il faut néanmoins qu'elle soit supérieure à λ). L'épaisseur L de béton est fixe.

Ensuite, les comportements hydriques des oxydes de fer et du milieu cimentaire sont supposés similaires. Ainsi l'évolution du coefficient de diffusion effectif en phase vapeur, $D_{e,v}$, de l'oxyde de fer est égal à celui du milieu cimentaire. Comme ces comportements sont similaires et que l'épaisseur de la couche d'oxyde formée reste faible devant l'épaisseur du milieu cimentaire, l'équation Eq. IV.1-31 peut être simplifiée en ne considérant qu'une seule barrière de transport (Eq. IV.1-32).

$$Eq. IV.1-32 \quad j_{O_2} = \frac{c_{O_2}}{\frac{1}{k_e} + \frac{L}{D_{e,Bet}}}$$

Lorsque les deux termes du dénominateur de l'expression Eq. IV.1-32 sont égaux, la valeur de l'épaisseur critique E_{crit} est définie (Eq. IV.1-33). Ce paramètre dépend du degré de saturation de l'enrobage.

$$Eq. IV.1-33 \quad E_{crit} = \frac{D_{e,Bet}}{k_e}$$

De manière générale, la comparaison des valeurs de E_{crit} avec celle de l'épaisseur L du milieu cimentaire permet de déterminer le type de contrôle cinétique de la vitesse de corrosion (Tableau IV.1-1). Cette comparaison est effectuée pour chaque valeur de degré de saturation du milieu poreux. Ainsi il faut tenir compte de l'évolution de k_e et D_e avec le degré de saturation.

Tableau IV.1-1 : Présentation de différents cas de contrôle cinétique selon les valeurs de l'épaisseur L du milieu cimentaire et de l'épaisseur critique E_{crit} .

Conditions	Dénominateur	Type de contrôle
$L \ll E_{crit}$	$\frac{1}{k_e} \gg \frac{L}{D_{e,Bet}}$	Réactionnel
$L \approx E_{crit}$	$\frac{1}{k_e} \approx \frac{L}{D_{e,Bet}}$	Mixte
$L \gg E_{crit}$	$\frac{1}{k_e} \ll \frac{L}{D_{e,Bet}}$	Diffusionnel

D'après les résultats expérimentaux de diffusion de gaz dans une pâte de ciment CEM I de rapport eau sur ciment (e/c) 0,35, la valeur du coefficient effectif des espèces en phase vapeur $D_{e,v}$ évolue de 10^{-13} m²/s à 10^{-6} m²/s avec la baisse du degré de saturation S_r [27] (Figure IV.1-2). $D_{e,v}$ reste constant dans une gamme de degré de saturation, de 0,9 à 0,95, avec des valeurs proches de $1,0 \cdot 10^{-10}$ m²/s.

En revanche, la valeur de la constante cinétique effective évolue peu par rapport au coefficient de diffusion effectif en phase vapeur. En effet, k_e étant proportionnelle au degré de saturation (Eq. IV.1-7 et Eq. IV.1-10), sa valeur reste du même ordre de grandeur quel que soit le degré de saturation ($S_r \in [0,5 ; 1]$).

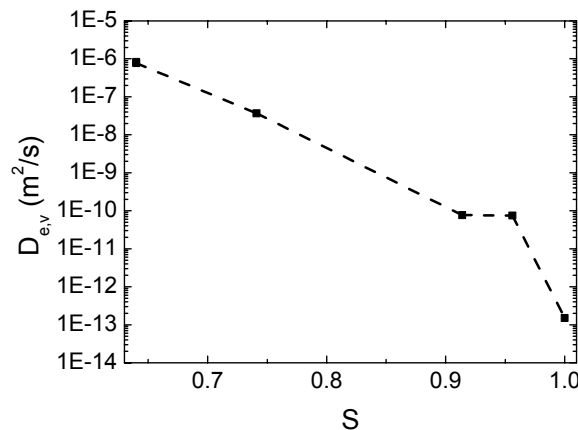


Figure IV.1-2 : Evolution du coefficient de diffusion effectif en phase vapeur en fonction du degré de saturation. D'après les résultats expérimentaux de [27] sur pâte de ciment CEM I hydraté e/c = 0,35.

Ainsi, l'évolution de l'épaisseur critique est principalement liée à celle du coefficient de diffusion effectif en phase vapeur. En utilisant les résultats expérimentaux de Sercombe [27], la valeur de E_{crit} est donc calculée pour chaque valeur de degré de saturation (Figure IV.1-3). Sur la figure ci-après est également reportée (zone hachurée) la gamme d'épaisseur de l'enrobage cimentaire habituellement rencontré dans les ouvrages du génie civil (1 à 20 cm).

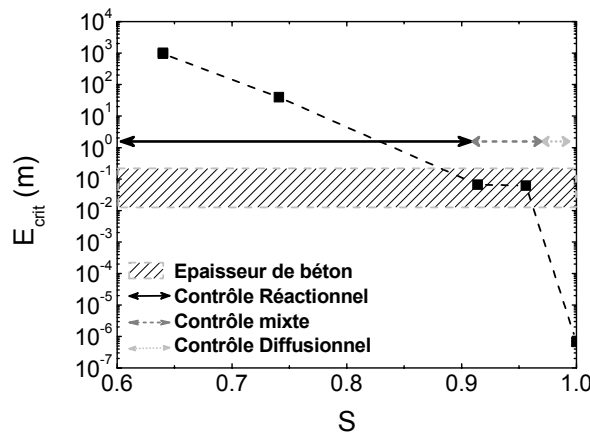


Figure IV.1-3 : Evolution de l'épaisseur critique avec le degré de saturation en eau S_r du milieu cimentaire. Détermination graphique du mécanisme de contrôle de vitesse de réduction.

Les résultats présentés sur la Figure IV.1-3 montrent que, à saturation, l'épaisseur critique est très faible devant l'épaisseur du milieu cimentaire. Dans ce cas, l'étape limitante est la diffusion de l'oxygène dans la barrière de transport (Tableau IV.1-1).

Pour un degré de saturation intermédiaire ($S_r \in [0,9 ; 0,95]$), la valeur de l'épaisseur critique est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du milieu cimentaire. Le contrôle de la vitesse de réduction de l'oxygène est alors mixte (Tableau IV.1-1).

Enfin, pour les degrés de saturation inférieurs à 0,9, la valeur de l'épaisseur critique augmente avec la désaturation du milieu poreux et devient ainsi très supérieure à l'épaisseur du milieu cimentaire. L'étape limitante est, dans ces conditions, la réaction de réduction sur la surface de l'armature (Tableau IV.1-1).

IV.1.1.3 Conclusion

Lorsque la vitesse de corrosion est contrôlée par la réaction cathodique, cette vitesse peut être évaluée en fonction du degré de saturation (S_r) en eau de la barrière de transport poreuse. Les résultats des calculs indiquent une évolution du mécanisme de contrôle de la vitesse de corrosion avec le degré de saturation (S_r) :

- $S_r = 1$: la vitesse de corrosion est contrôlée par l'apport d'oxygène,
- $S_r \approx 0,9$: la vitesse de corrosion est sous contrôle mixte réaction/diffusion,
- $S_r < 0,9$ la vitesse de corrosion est sous contrôle réactionnel.

IV.1.2 DISSOLUTION DES OXYDES DE FER DANS LE MILIEU POREUX

Après avoir estimé les vitesses de corrosion en fonction du degré de saturation, l'objectif de cette partie est de quantifier la dissolution des oxydes de fer dans le milieu poreux et d'expliquer la formation d'oxydes de fer dans le milieu cimentaire carbonaté identifiée sur les analogues archéologiques. Pour cela, le transfert par diffusion des espèces ferreuses et/ou ferriques dans le milieu cimentaire carbonaté et saturé en eau est évalué.

IV.1.2.1 Transport d'espèces en régime transitoire.

Le schéma de la Figure IV.1-4 présente la géométrie du système considéré ainsi que les conditions aux limites (CL) et les conditions initiales (CI). L'unique variable est la concentration en oxygène dans la solution interstitielle alors que les pressions partielles en amont (à l'interface externe) et en aval (à l'interface interne) sont maintenues constantes.

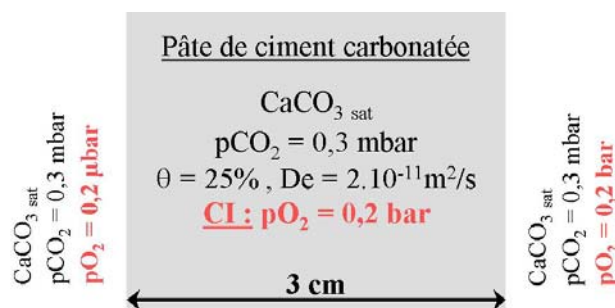


Figure IV.1-4 : Configuration du calcul pour le transport transitoire d'oxygène.

Dans les conditions du calcul (Eq. IV.1-4), le régime stationnaire pour le transport d'oxygène n'est atteint qu'après 6 mois (Figure IV.1-5). Pour des durées intermédiaires, les résultats relatifs aux profils de concentration en régime transitoire (entre 0 et 6 mois), fonctions des conditions initiales, ne seront exploités que dans le cas de transport non réactif.

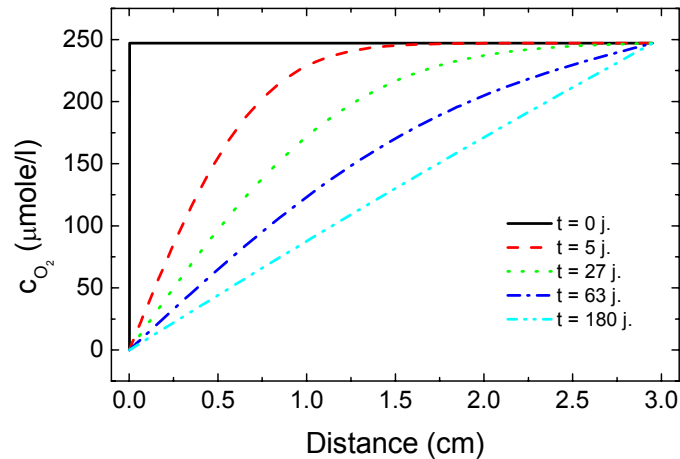


Figure IV.1-5 : Profil de concentration en oxygène dans le milieu poreux carbonaté pour différentes échéances de temps (de 0 à 6 mois).

IV.1.2.2 Dissolution de la goethite

La goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ est une espèce stable en milieu aéré. Le degré d'oxydation du fer n'est pas susceptible d'évoluer. La dissolution de cette phase ne sera donc pas influencée par des évolutions de potentiel redox dans le milieu cimentaire. Ainsi, la dissolution de la goethite est un cas de transport non réactif, donc analogue à celui du transport d'oxygène. La présence de goethite à l'interface interne fixe la concentration en ions ferriques en solution. Par contre, à l'interface externe, le flux de fer est considéré comme nul (Figure IV.1-6).

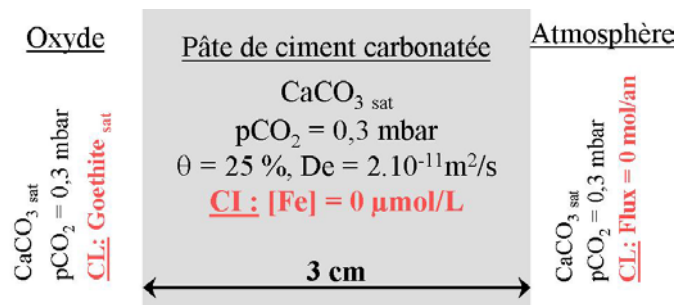


Figure IV.1-6 : Configuration du calcul pour la dissolution de la goethite.

Le moteur de la dissolution de la goethite est le gradient de concentration en fer dans le milieu poreux. Le régime transitoire pour la dissolution de la goethite dure jusqu'au remplissage complet du milieu poreux. Le résultat de calcul présenté sur la Figure IV.1-7 montre que la durée du régime transitoire est supérieure à 6 mois. En **régime permanent**, la concentration en fer dans le milieu poreux est homogène et **le flux de fer dû à la dissolution de la goethite est nul**.

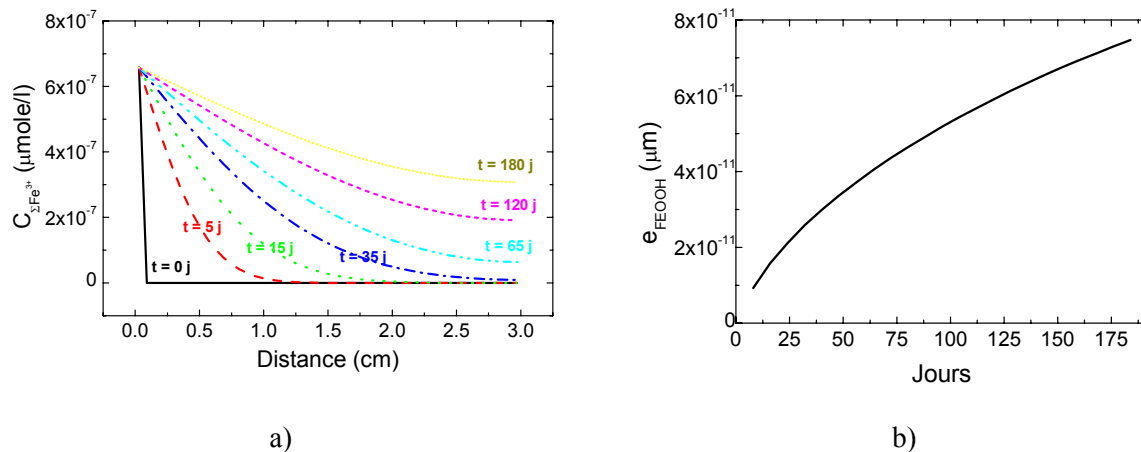


Figure IV.1-7 : Profil de concentration en ions ferrique dans le milieu poreux carbonaté pour différentes échéances de temps (de 0 à 6 mois).

Pour ce calcul, la concentration initiale en ions ferriques dans la solution interstitielle est nulle (Figure IV.1-6). Or certaines phases hydratées du ciment contiennent du fer. En particulier, les phases AFm et AFt sont susceptibles de fixer la concentration en espèces ferriques dans la solution interstitielle. Ainsi, en l'absence de gradient de concentrations en ions ferrique, la goethite ne peut pas se dissoudre.

En résumé, du fait de la très faible solubilité de la goethite et de l'absence de gradient de concentration en fer, le transport d'espèces ferriques par un mécanisme de diffusion ne peut expliquer la formation d'oxydes de fer dans le milieu cimentaire.

IV.1.2.3 Dissolution de la sidérite

La sidérite est un minéral stable en milieu réducteur. La sidérite est susceptible de s'oxyder, soit en magnétite, soit en goethite en milieu oxydant (Chapitre I). La dissolution de la sidérite est donc évaluée dans le cas d'un apport d'oxygène depuis l'interface externe (pâte de ciment /atmosphère) et pour des concentrations en fer initialement nulles dans le milieu poreux (Figure IV.1-9). De plus, les résultats des calculs thermodynamiques ont montré que la solubilité de la sidérite était sensible à la présence de sulfate en solution. C'est pourquoi, deux cas de chimie de l'enrobage cimentaire sont étudiés. Dans un premier temps, la dissolution de la sidérite est évaluée dans un milieu poreux constitué uniquement de carbonate de calcium. Dans un deuxième temps, le gypse à saturation est ajouté dans le système afin de rendre compte de la présence de sulfate.

IV.1.2.3.a Approche analytique simplifiée

Tout d'abord, une approche simplifiée permet d'évaluer la distance sur laquelle les ions ferreux peuvent diffuser dans le milieu cimentaire avant d'être fixés sous forme d'oxyde ferrique insoluble.

Les mécanismes considérés pour cette approche sont représentés schématiquement sur la Figure IV.1-8. A l'interface interne oxyde/milieu cimentaire (en 0), la présence de l'oxyde ferreux fixe la concentration en ion ferreux en solution (c_{Fe}). A l'interface externe (L), la pression de dioxygène de l'atmosphère fixe la concentration en oxygène dissous (c_{O_2}).

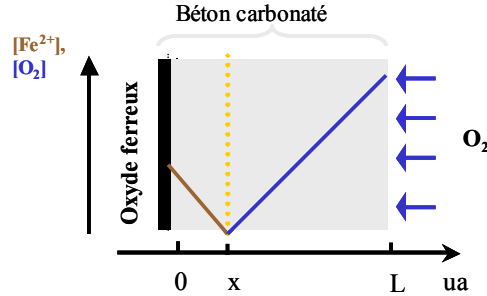
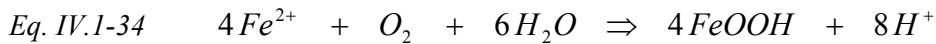


Figure IV.1-8 : Représentation schématique de la dissolution d'un oxyde ferreux dans un milieu poreux..

En régime stationnaire de diffusion, l'oxydation homogène des ions ferreux par réduction de l'oxygène a lieu à une distance x de l'interface interne selon la réaction :



Le pH de la solution interstitielle est supposé tamponné et le seul mécanisme de transport considéré est la diffusion en milieu poreux. Dans ces conditions, le flux d'ions ferreux est uniquement contrôlé par l'apport d'oxygène selon l'équation (Eq. IV.1-35).

$$\text{Eq. IV.1-35} \quad j_{Fe} = 4 j_{O_2}$$

Les ions ferreux n'étant pas prédominants en milieu oxydant, les concentrations en ions ferreux et en oxygène à la distance x sont très faibles (mais non nulles) devant les concentrations fixées respectivement aux interfaces interne et externe. L'égalité des flux d'ions ferreux et d'oxygène peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$\text{Eq. IV.1-36} \quad D_{e,l} \frac{c_{Fe}}{x} = D_{e,l} \frac{c_{O_2}}{L-x}$$

D'après l'Eq. IV.1-36, comme les coefficients de diffusion des espèces aqueuses sont du même ordre de grandeur, l'épaisseur x de la couche de diffusion des ions ferreux ne dépend que de l'épaisseur de béton et de la concentration en espèces ferreuses et de la concentration en oxygène à l'interface externe (Eq. IV.1-37).

$$\text{Eq. IV.1-37} \quad x = \frac{L}{1 + 4 \frac{c_{O_2}}{c_{Fe}}}$$

L'étude de la solubilité de la sidérite (Ch.III) indique que la concentration en ions ferreux à l'équilibre avec cette phase est comprise entre 10 et 100 $\mu\text{mol/L}$. En considérant $c_{O_2} = 250 \mu\text{mol/L}$, la valeur du rapport des épaisseurs x sur L évolue alors respectivement entre 0,01 et 0,1. La valeur de x n'est donc pas négligeable devant L ; pour cette raison le transport des espèces ferreuses dans le milieu poreux ne peut être négligé. Ainsi, une modification de la chimie de la solution interstitielle a une influence significative sur la profondeur de diffusion des ions ferreux dans le milieu cimentaire et sur le lieu de formation des oxy-hydroxydes ferriques.

A partir des équations Eq. IV.1-35 à Eq. IV.1-37, le flux d'espèces ferreuses dissoutes peut être évalué, indépendamment de la valeur de x (Eq. IV.1-38) :

$$\text{Eq. IV.1-38} \quad j_{Fe} = \frac{De}{L} 4c_{O_2} \left(1 + \frac{c_{Fe}}{4c_{O_2}} \right)$$

Lorsque la concentration totale en ions ferreux évolue entre 10 et 100 $\mu\text{mol/L}$, le flux d'espèces ferreuses est très peu modifié (10%) car cette concentration reste toujours faible devant celle de l'oxygène (250 $\mu\text{mol/L}$). De plus, ce flux est sensiblement égal au flux d'oxygène à travers l'épaisseur L du milieu cimentaire. Ainsi, l'épaisseur de la couche de sidérite dissoute est faible, de l'ordre de 0,3 $\mu\text{m/an}$.

L'épaisseur dx de la zone réactionnelle n'est pas nulle. Cette épaisseur dépend du coefficient de diffusion effectif de l'oxygène et de la constante cinétique de la réaction considérée (Eq. IV.1-34). Sa valeur peut être établie au moyen d'un calcul analytique analogue à celui présenté au paragraphe IV.1.1.1.e (Eq. IV.1-21). Or l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local est justifiée lorsque la valeur de la constante cinétique est grande devant celle du coefficient de diffusion effectif. Ainsi l'épaisseur de la zone réactionnelle dx est faible devant l'épaisseur de la couche de diffusion de l'oxygène ($L-x$) et celle des ions ferreux (x).

En résumé, la profondeur de diffusion des espèces ferreuses dans le milieu poreux est sensible à la chimie de la solution car celle-ci modifie la solubilité de la sidérite. Par contre, l'épaisseur de la couche de sidérite dissoute est très peu sensible à la chimie de la solution.

Dans les deux paragraphes suivants (§IV.1.2.3.b et IV.1.2.3.c), la dissolution de la sidérite est évaluée en tenant compte de l'ensemble des espèces présentes dans le système et également du transport d'espèces en régime transitoire.

IV.1.2.3.b Profil de concentration

Les différents profils de concentration sont relevés pour un temps réel de six mois lorsque le régime stationnaire est atteint.

➤ En présence de calcite

La Figure IV.1-9 présente les conditions du calcul pour l'évaluation de la dissolution de la sidérite dans le milieu cimentaire dont la composition de la solution interstitielle est fixée par la présence de la calcite. A l'interface interne (oxyde/pâte de ciment carbonatée), la présence de sidérite fixe le potentiel redox et la concentration en ions ferreux. A l'interface externe (pâte de ciment carbonatée/atmosphère), la pression partielle de dioxygène fixe la concentration en oxygène dissous. Ainsi, à chaque interface, les conditions aux limites sont fixées. Dans cette configuration, les calculs analytiques ont montré que les ions ferreux s'oxydent à une distance de l'ordre de $L/100$ de l'interface interne (§IV.1.2.3.a). Il est alors nécessaire d'affiner le maillage dans la zone proche de cette interface interne : nous avons considéré sur le premier millimètre du milieu représentatif, un pas de 20 μm puis sur les 29 millimètres restants un pas d'un millimètre.

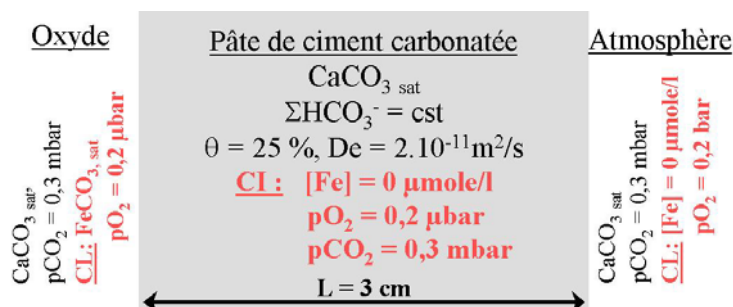


Figure IV.1-9 : Configuration du calcul pour la dissolution de la sidérite en présence d'un apport d'oxygène. Milieu cimentaire simulé par de la calcite.

Le choix du pas de 20 μm permet une résolution numérique fine du problème posé. Cependant, la dimension de cette maille surestime légèrement l'homogénéité des pâtes de ciment carbonatées. En effet, la dimension caractéristique du volume élémentaire représentatif (VER) d'une pâte de ciment saine est de l'ordre de 50 à 100 micromètres.

L'utilisation du code de calcul Hytec dans la configuration étudiée (Figure IV.1-9) confirme la formation de goethite dans une zone à $L/100$ de l'interface interne par oxydation des ions ferreux en régime stationnaire (Figure IV.1-10 a). Dans la zone de 0 à 300 μm , les ions ferreux sont transportés par diffusion. A 300 μm de l'interface interne, les ions ferreux sont oxydés en ions ferriques par réduction de tout l'oxygène disponible, ce qui induit une variation locale brutale du potentiel redox comme le montre la Figure IV.1-10a. En effet, le saut de potentiel redox correspond à la zone de précipitation de goethite qui limite la concentration en ions ferriques.

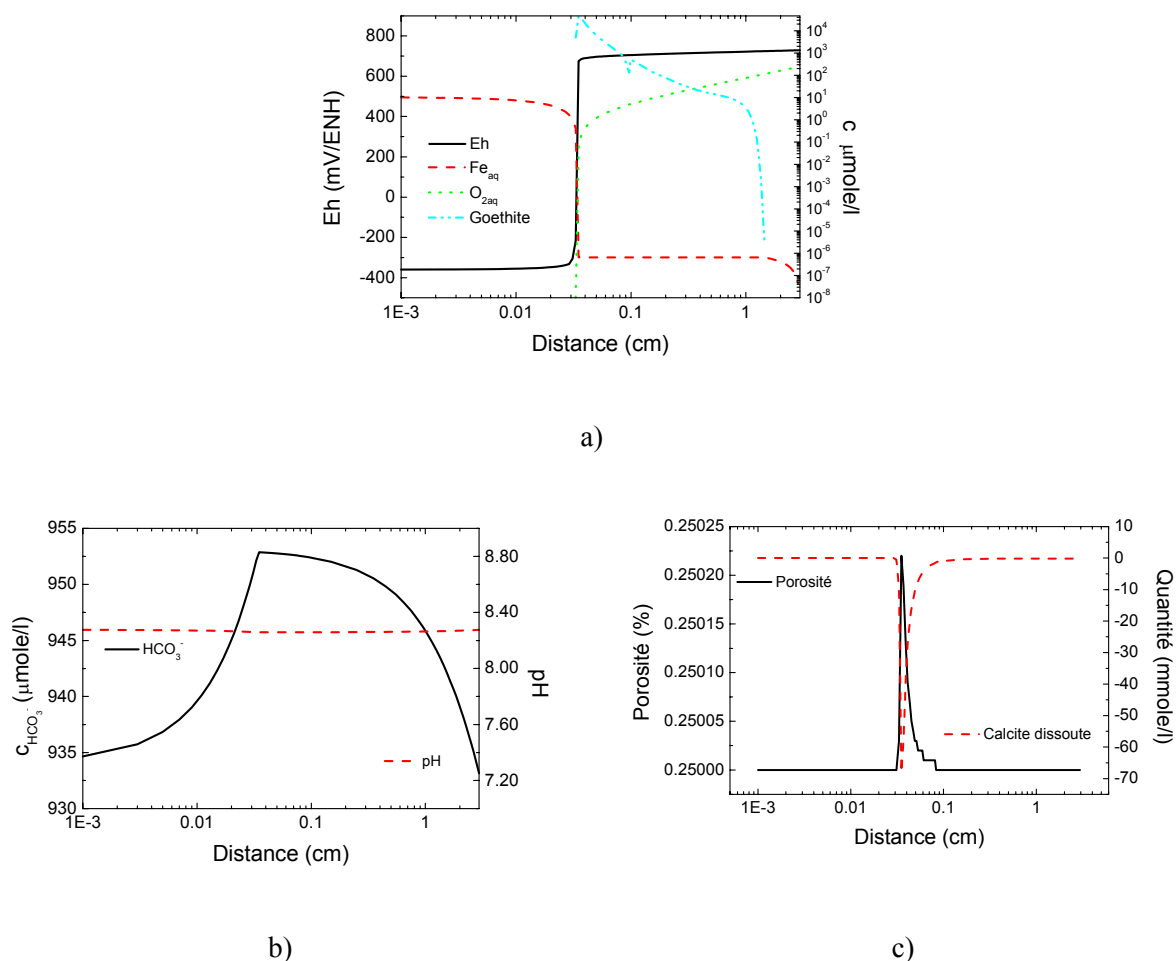


Figure IV.1-10 : Dissolution de la sidérite dans un milieu poreux simulé par la calcite, a) profil de concentration (unité logarithmique) en ions ferreux/ferriques et en oxygène aqueux, en goethite et du potentiel redox, b) profil de pH et de concentration en bicarbonate, c) profil de la porosité, et de la quantité de calcite dissoute (temps réel : 6 mois, distance en unité logarithmique).

A cette échéance de temps (6 mois), la formation de goethite n'induit pas de diminution de la porosité totale. Le profil de concentration en goethite, observé dans la zone située de 300 μm à 1 cm est dû à des mécanismes transitoires. C'est pourquoi, les concentrations en goethite sont très faibles et ne diminuent pas le volume poreux dans cette zone.

Au contraire, dans la zone réactionnelle caractérisée par le saut de potentiel redox, une très légère augmentation du volume poreux est notée (Figure IV.1-10 c). Celle-ci coïncide avec une dissolution locale de la calcite (Figure IV.1-10 c). Dans cette zone il est également intéressant de noter que la dissolution de calcite ne s'accompagne pas d'une variation significative de pH mais d'une augmentation de la teneur en bicarbonate (Figure IV.1-10b).

➤ En présence de calcite et de gypse

La Figure IV.1-11 précise les conditions du calcul posées pour l'évaluation de la dissolution de la sidérite dans le milieu cimentaire dont la chimie est fixée par la présence de calcite et de gypse. Les conditions aux limites sont similaires à celles du cas précédent. A l'interface interne (oxyde/pâte de ciment carbonatée), la présence de sidérite fixe le potentiel redox et la concentration en ions ferreux. A l'interface externe (pâte de ciment carbonatée/atmosphère), la pression partielle de dioxygène fixe la concentration en oxygène dissous.

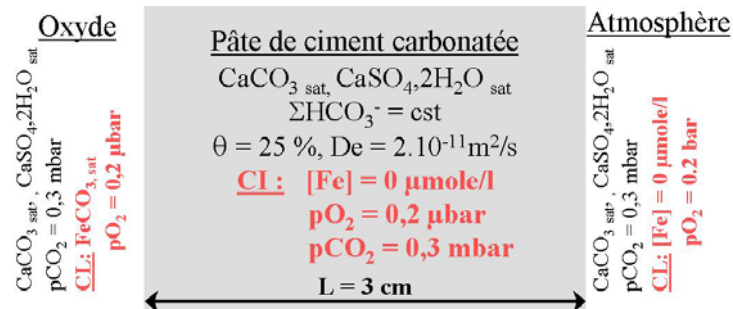


Figure IV.1-11 : Configuration du calcul pour la dissolution de la sidérite en présence d'un apport d'oxygène. Milieu cimentaire simulé par de la calcite et du gypse

Les résultats du calcul de la dissolution de la sidérite en présence de calcite et de gypse sont qualitativement similaires au cas de la présence unique de calcite. Néanmoins, en présence de sulfate, les ions ferreux sont transportés sur une distance de 3 mm depuis l'interface interne et l'oxygène est transporté depuis l'interface externe sur la distance complémentaire, soit 2,7 mm (Figure IV.1-12a). Dans la zone réactionnelle, le saut de potentiel redox est également relevé (Figure IV.1-12a).

La valeur de l'épaisseur de la couche de transport est égale à $L/10$. Ce résultat confirme la localisation de la zone réactionnelle évaluée avec l'approche simplifiée. La localisation de cette zone n'est donc pas modifiée par une évolution de la chimie locale du matériau cimentaire.

Dans la zone réactionnelle, l'augmentation de la concentration totale en carbonate est plus importante que dans le cas de la présence unique de calcite. De plus, la valeur du pH diminue de 0,2 unités (Figure IV.1-12b) alors qu'elle était maintenue constante dans le cas précédent (Figure IV.1-10b).

Enfin, la formation dans cette zone de deux minéraux, la goethite et le gypse, et la dissolution coïncidante de la calcite entraînent globalement une légère baisse du volume poreux (Figure IV.1-10a). Ce résultat s'oppose à celui du cas précédent pour lequel une augmentation de la porosité est notée.

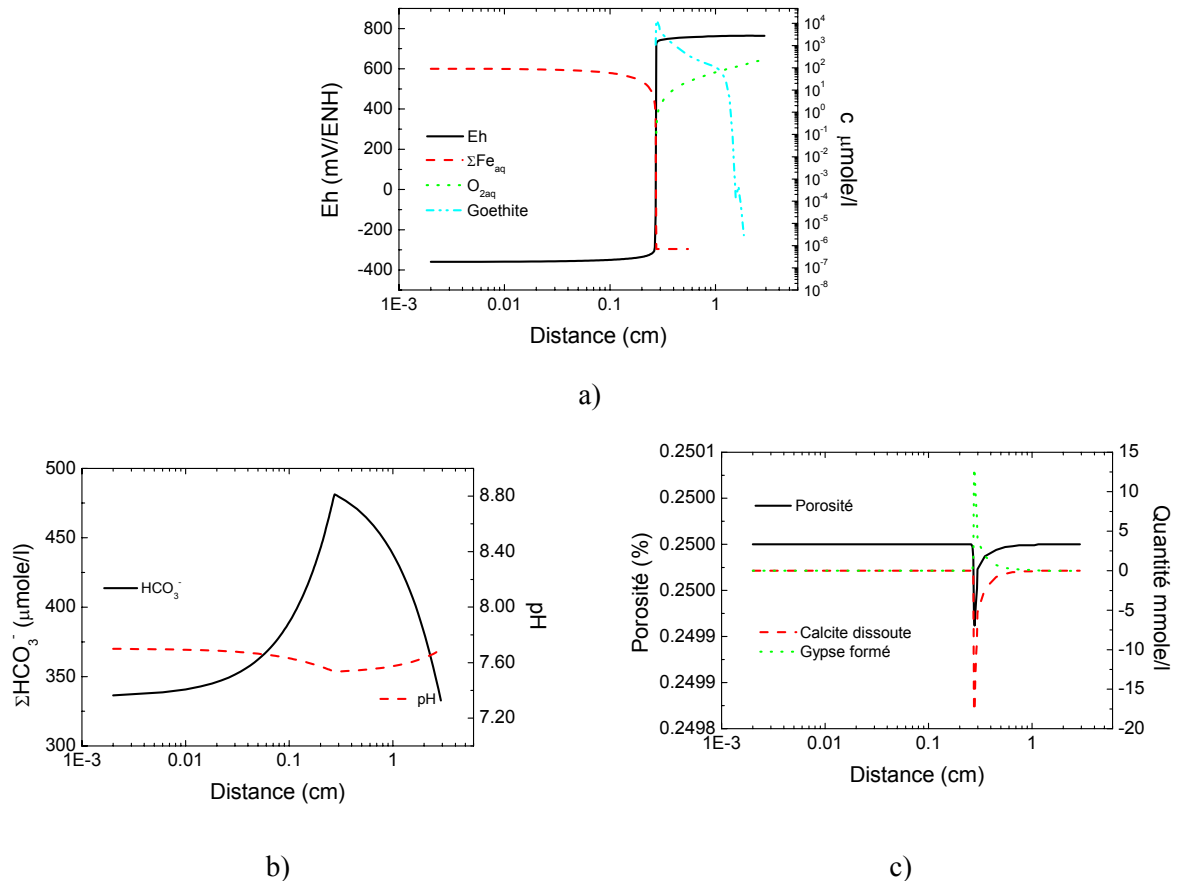


Figure IV.1-12 : Dissolution de la sidérite dans un milieu poreux simulé par de la calcite et du gypse, a) profil du potentiel redox et de concentration (unité logarithmique) en ions ferreux/ferriques et en oxygène aqueux, en goethite, b) profil de pH et de concentration en bicarbonate, c) profil de la porosité, et de la quantité de calcite dissoute (temps réel : 6 mois, distance en unité logarithmique)

IV.1.2.3.c Épaisseur de sidérite dissoute

A partir du flux de fer à l'interface interne (interface oxyde/milieu cimentaire), l'épaisseur de sidérite dissoute est maintenant évaluée, en régimes transitoire et stationnaire, en considérant deux variables : d'une part la saturation initiale en oxygène du milieu cimentaire et d'autre part la composition minéralogique du milieu cimentaire (présence de calcite uniquement ou bien présence de calcite et de gypse).

Les courbes représentant l'évolution de l'épaisseur de sidérite dissoute en fonction du temps indiquent que le régime stationnaire est à peine atteint après 6 mois de dissolution (Figure IV.1-13). Ainsi, il est nécessaire d'évaluer l'épaisseur dissoute en régime transitoire. Or, le transport d'espèces en régime transitoire est sensible aux conditions initiales. C'est pourquoi, l'épaisseur de sidérite dissoute est évaluée pour un matériau dont la solution interstitielle est initialement saturée ou non en oxygène.

En régime stationnaire, l'épaisseur calculée de sidérite dissoute est de l'ordre de 0,3 $\mu\text{m}/\text{an}$. Cette vitesse de dissolution n'est pas fonction de la chimie du milieu poreux (Figure IV.1-13a et b) ce qui confirme le résultat de l'approche simplifiée (IV.1.2.3.a).

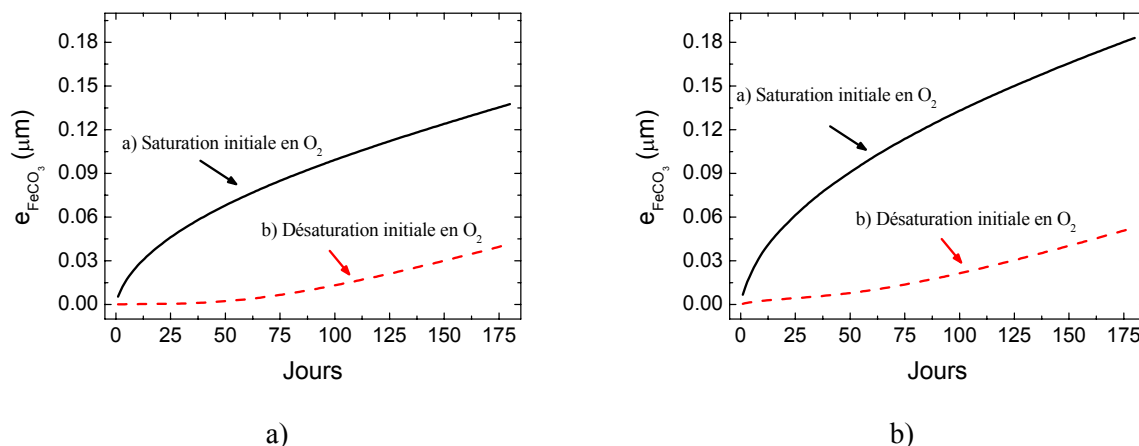
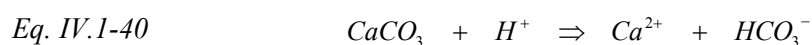
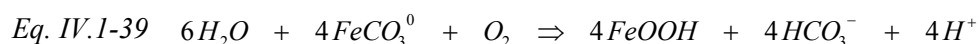


Figure IV.1-13 : Evolution de l'épaisseur de sidérite dissoute en fonction de la saturation initiale en oxygène de la solution interstitielle du milieu poreux, a) calcite à saturation, b) calcite et gypse à saturation.

IV.1.2.3.d Mécanismes de dissolution de la sidérite

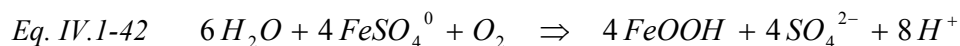
Au pH de 8,3 fixé par la calcite, le complexe majoritaire des ions ferreux à l'équilibre avec la sidérite est l'ion FeCO_3^0 . Cette espèce s'oxyde en présence d'oxygène sous forme de goethite, dont la solubilité est très faible, en libérant des ions bicarbonate, ainsi que des protons (Eq. IV.1-39) dans la solution. La baisse de pH est limitée par la dissolution de la calcite (Eq. IV.1-40) et non pas par la formation d'acide carbonique puis son évacuation sous forme de CO_{2g} (Eq. IV.1-41), car le milieu poreux saturé en eau est considéré comme clos.



Ainsi, des carbonates sont relargués en solution par l'oxydation du complexe ferreux carbonaté (Eq. IV.1-39) mais également par la dissolution de la calcite (Eq. IV.1-40). Ces réactions entraînent une élévation de la concentration en carbonate dans la zone réactionnelle. Le gradient de concentration qui en résulte permet d'alimenter en carbonate la zone interne et ainsi favoriser la poursuite du mécanisme de dissolution.

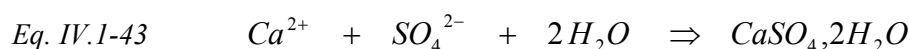
A un pH légèrement plus faible (7,8) fixé par la coexistence de calcite et de gypse à saturation, l'ion FeCO_3^0 n'est plus le complexe majoritaire en solution. En effet, les calculs thermodynamiques ont montré dans ces conditions que le complexe FeSO_4^0 est l'espèce ferreuse

majoritaire, sans pour autant que le complexe FeCO_3^0 soit négligeable. Ainsi, l'oxydation du complexe FeSO_4^0 à la distance x de l'interface interne modifie également la chimie locale.



L'acidification suggérée par la réaction (Eq. IV.1-42) est limitée par la dissolution de la calcite. Néanmoins, une légère baisse de pH (de 7,8 à 7,6) est notée dans la zone réactionnelle, ce qui montre que le pH n'est pas parfaitement tamponné par la présence de calcite. Cette diminution n'est pas suffisamment significative pour modifier la position de la zone réactionnelle.

L'introduction d'ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} , respectivement selon les réactions Eq. IV.1-40 et Eq. IV.1-42, entraîne la formation de gypse dans la zone réactionnelle selon (Eq. IV.1-43) :



Après 6 mois de dissolution, la quantité de calcite dissoute dans la zone réactionnelle (15 mmol/L) est légèrement plus importante que la quantité de gypse formé (12,5 mmol/L). Ces quantités étant liées à l'apport d'ions ferreux, elles restent toujours proportionnelles quelle que soit la durée de la dissolution. Ainsi, le volume molaire du gypse (7,5 m³/mol) étant deux fois plus grand que celui de la calcite (3,6 m³/mol), le bilan volumique de la dissolution et de la formation de ces phases indique une très légère réduction du volume poreux.

IV.1.2.4 Conclusion

Cette partie présente l'évaluation de la dissolution des oxydes de fer dans un milieu poreux caractéristique d'un béton carbonaté en régime transitoire et stationnaire, ceci en considérant l'équilibre thermodynamique local.

Du fait de l'épaisseur importante du milieu poreux (centimétrique) et des coefficients effectifs de diffusion de ces milieux (10^{-11} à 10^{-12} m²/s), la durée des régimes transitoires ne peut être négligée.

La quantité d'oxydes ferriques dissoute est négligeable, car les oxy-hydroxydes ferriques sont très peu solubles. Par contre, la dissolution de la magnétite (Fe_3O_4) ou de la sidérite (FeCO_3) n'est pas négligeable du fait de la solubilité importante de ces phases. Leur dissolution est possible uniquement pour un matériau proche de la saturation en eau, par le transport de complexes ferreux carbonatés ou sulfatés. L'épaisseur d'oxydes dissous est contrôlée par l'apport d'oxygène et non par la chimie de la solution interstitielle. Par contre, la profondeur de diffusion des espèces ferreuses dans le milieu cimentaire est très sensible à la solubilité des phases ferreuses qui évoluent avec la chimie de la solution interstitielle.

Cette dissolution des phases ferreuses est associée à la formation locale d'oxyhydroxydes ferriques et de gypse ainsi qu'à la dissolution de calcite. Ces évolutions minéralogiques locales entraînent une augmentation ou une diminution de la porosité selon les cas. Ainsi la microstructure du milieu cimentaire évolue localement avec le temps.

IV.2 ETAT INITIAL DU SYSTEME

Dans cette partie, les évolutions chimiques de la couche d'oxyde initiale et de l'enrobage cimentaire pendant la phase de carbonatation sont étudiées.

Les armatures utilisées dans le génie civil présentent souvent une couche d'oxydes à leur surface avant la mise en place de l'enrobage. Or la nature de cette couche est susceptible de modifier les mécanismes de corrosion après l'arrivée du front de carbonatation à l'interface métal/milieu cimentaire carbonaté. C'est pourquoi l'évolution de la couche d'oxydes initiale est évaluée dans une pâte de ciment saine.

Puis, les évolutions minéralogiques de la pâte de ciment au cours de la carbonatation sont caractérisées. En particulier, il s'agit de prendre connaissance de la nature de l'assemblage minéralogique présent à l'interface métal/milieu cimentaire après la phase de carbonatation accélérée. Il sera alors possible de vérifier si les évolutions chimiques du milieu cimentaire sont similaires lors de la carbonatation accélérée et de la carbonatation naturelle.

IV.2.1 ETAT DE SURFACE DE L'ACIER

IV.2.1.1 Suivi de potentiel de corrosion libre

Le suivi de potentiel de corrosion libre E_{corr} donne non seulement des informations sur l'état de corrosion de l'acier (passivité ou activité) mais sur l'activité redox de la solution interstitielle lors de l'utilisation d'une électrode de titane.

Les valeurs des potentiels relevés pour les cinq éprouvettes diminuent pendant les 5 premiers jours de cure avant d'augmenter jusqu'à atteindre des valeurs relativement stables après 30 jours. Les valeurs des potentiels de corrosion libre mesurées sont toutes inférieures à la valeur du potentiel redox (-100 mV/ECS). Ces valeurs de E_{corr} peuvent être classées selon deux groupes, l'un pour les armatures précorrodées dans les solutions S1 et S2 ($E_{\text{corr}} \approx -300$ mV/ECS) et l'autre pour les armatures non corrodées ou précorrodées dans la solution S4 ($E_{\text{corr}} \approx -400$ mV/ECS).

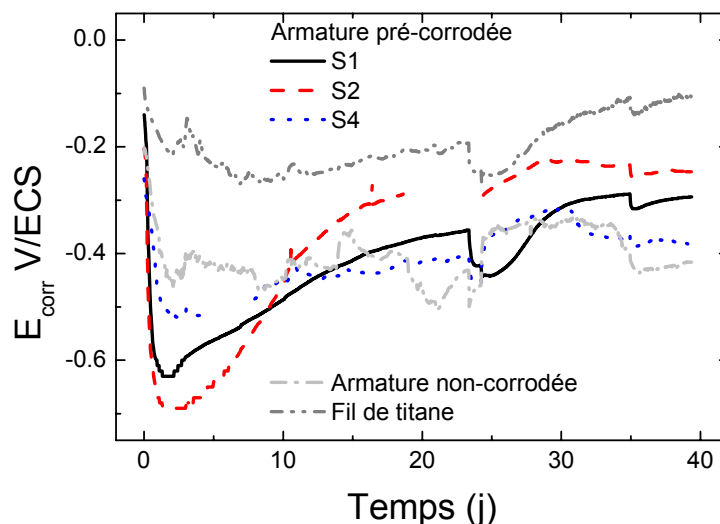


Figure IV.2-1 : Suivi du potentiel de corrosion libre d'une armature enrobée dans une pâte de ciment ($e/c=0,45$) ainsi que du potentiel redox de la solution interstitielle (fil de titane). Etat de surface initiale des armatures : non corrodées et précorrodées dans les solutions S1, S2 et S4.

Il est intéressant de comparer la valeur du potentiel redox mesuré (Figure IV.2-1) à la valeur du potentiel d'équilibre du couple O_2/OH^- pour une valeur de pH de 13 et sous la pression partielle de l'oxygène : $E_{eq}(pO_2=0,2, pH=13) = +200 \text{ mV/ECS}$. En effet, le potentiel redox mesuré (-100 mV/ECS) est inférieur au potentiel d'équilibre du couple O_2/OH^- . A l'équilibre thermodynamique, cette différence de potentiel (300 mV) correspond à un rapport de pression partielle d'oxygène de l'ordre de 10^{19} . Ce résultat indique, soit que la concentration en oxygène dans le ciment pendant la cure sous eau est négligeable, soit qu'un autre couple redox, dont la cinétique est plus rapide, contrôle le potentiel redox.

IV.2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance obtenus pour armatures initialement corrodées (dans les solutions S1, S2 et S4) ou non et enrobées dans une pâte de ciment témoignent de la présence d'au moins deux constantes de temps.

Pour les hautes fréquences HF ($f > 100 \text{ mHz}$), le démarrage d'une boucle capacitive est relevé. Le diamètre de cette boucle, lorsque l'acier a été précorrodé dans la solution S1, est de l'ordre de quelques centaines de $\Omega.cm^2$. Dans le cas des solutions S2 et S4, cette valeur est de l'ordre de 10 $k\Omega.cm^2$ et pour l'armature non corrodée, elle est de l'ordre de 100 $k\Omega.cm^2$.

Pour les basses fréquences BF ($f < 10 \text{ mHz}$) la partie réelle de l'impédance évolue linéairement avec la partie imaginaire. En effet, la limite basse fréquence de la phase semble tendre vers une constante proche de 45° , ce qui suggère que l'étape limitante est la diffusion de l'oxygène.

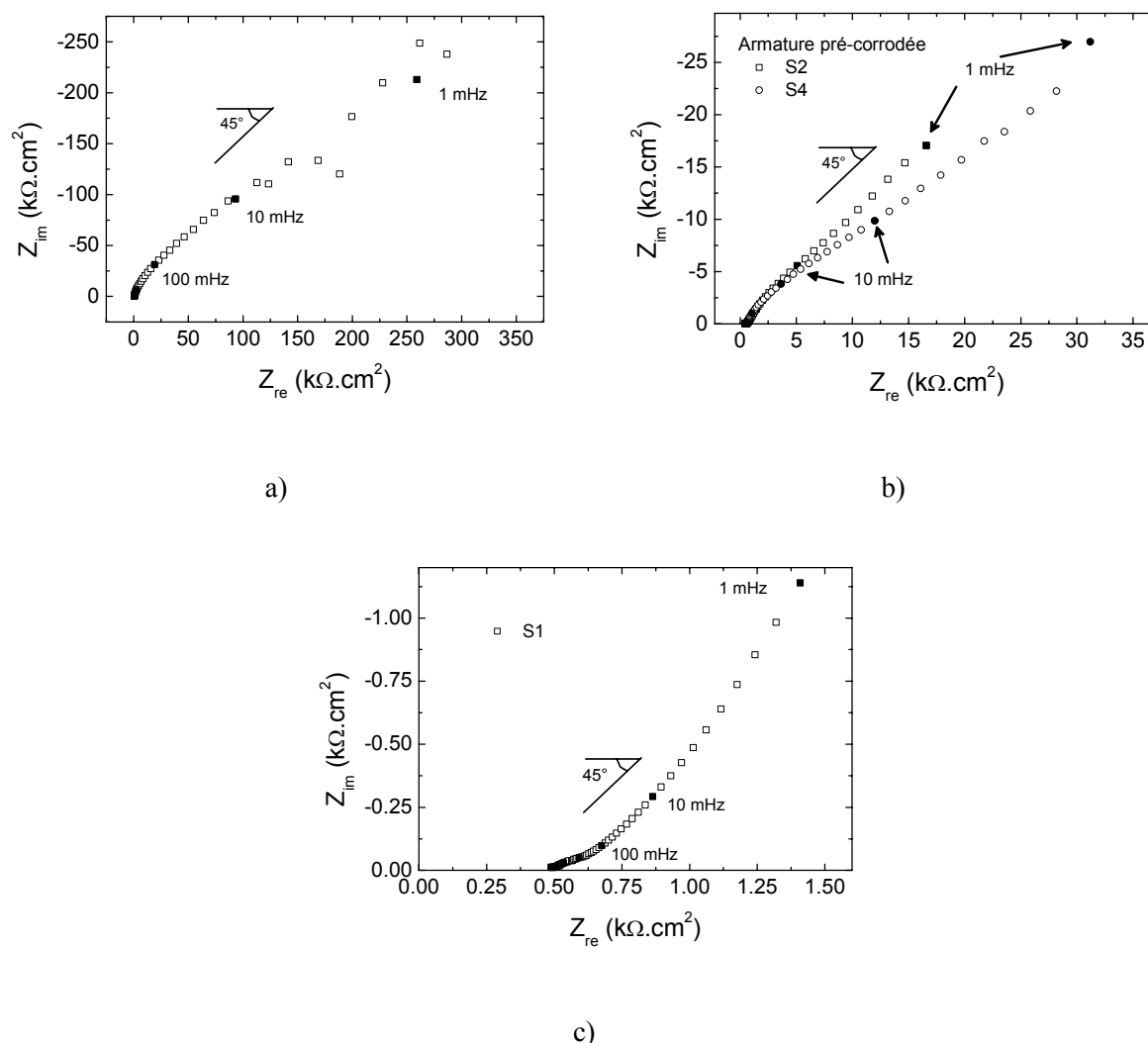


Figure IV.2-2 : Diagramme d'impédance de l'éprouvette (métal/ciment hydraté). Armatures non corrodées (a) ou précorrodées dans les solutions S2 et S4 (b) et S1 (c).

D'après ces résultats expérimentaux, en haute fréquence, le diamètre de la boucle capacitive est fonction de l'état de surface initial. Cette boucle est donc associée à la nature de l'oxyde présent à l'interface métal/pâte de ciment. En basse fréquence, le transfert de charge semble sous contrôle diffusionnel quel que soit l'état de surface initial de l'armature.

IV.2.1.3 Analyses de surface

Rappelons la nature des phases formées à la surface des échantillons d'acier FeE500 après cinq mois d'immersion, respectivement dans le cas des solutions S1, S2, et S4 (cf. Ch.III) :

- S1 une couche épaisse de magnétite recouverte d'un fin liseré de lépidocrocite,
- S2 des boursoufflures composées, en partie externe, de goethite et, en partie interne, de phases carbonatés ou de magnétite,
- S4 une mince couche homogène de goethite.

IV.2.1.3.a *Analyses macroscopiques*

Les armatures initialement non corrodées ou précorrodées dans la solution S4 ne présentent aucune évolution significative de l'interface après les quarante jours de cure de leur enrobage cimentaire. En effet, par imagerie électronique (Figure IV.2-3a), la présence d'une couche d'oxydes n'est pas observée à cette interface. De même, par microscopie optique, la couche d'oxyde identifiée (Figure IV.2-3b) conserve la même épaisseur que celle initialement formée par immersion dans la solution S4 (cf Ch.III).

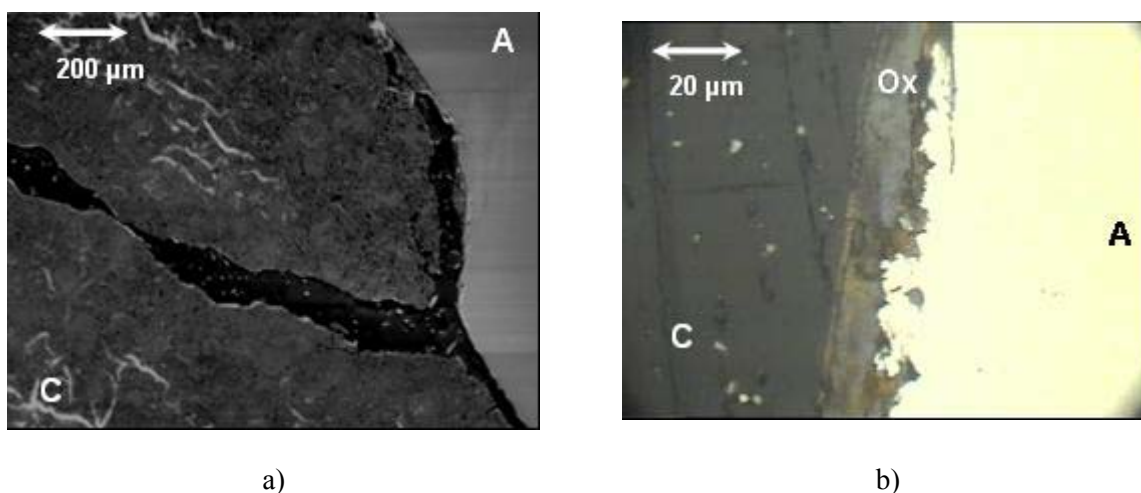


Figure IV.2-3 : Interface acier/pâte de ciment après 40 jours de cure sous eau. a) armature initialement non corrodée, b) armature précorrodée 5 mois dans la solution S4. A : acier, Ox : phases ferreuses/ferriques, C : pâte de ciment.

L'analyse macroscopique de l'interface métal/pâte de ciment des échantillons d'acier FeE500 précorrodés cinq mois dans les solutions S1 et S2 ne révèle pas, non plus, d'évolutions géométriques significatives entre l'état de surface après immersion et celui noté après la cure. La couche d'oxydes formés à la surface de l'acier FeE500 dans la solution S1 conserve une épaisseur de l'ordre de 300 μm, ainsi que des zones de faible densité au cœur de la couche après les quarante jours de cure (Figure IV.2-4a). De manière identique, des boursoufflures d'oxydes de fer formées à la surface de l'acier FeE500 dans la solution S2 sont observées.

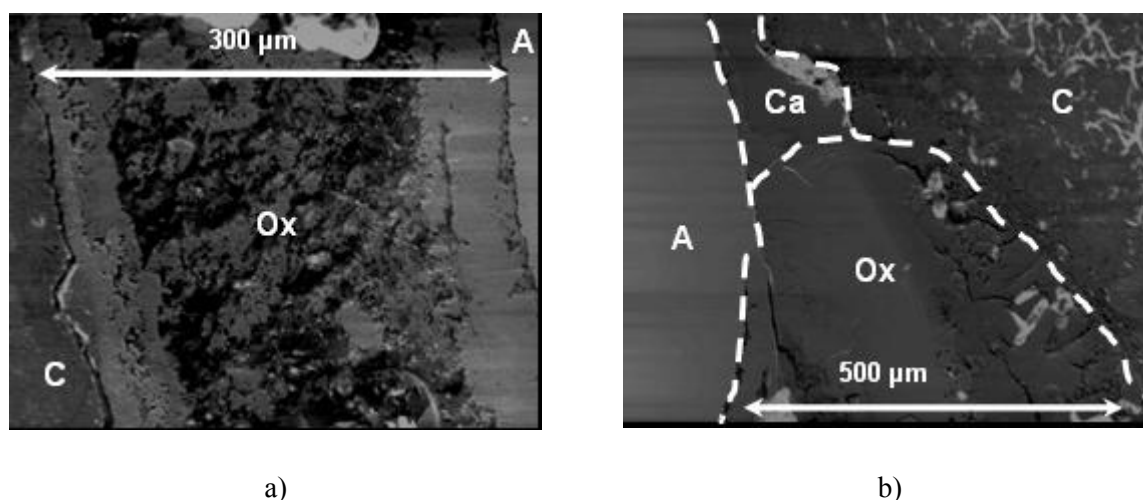


Figure IV.2-4 : Interface acier/pâte de ciment après 40 jours de cure sous eau. Armatures précorrodées 5 mois dans les solutions a) S1, b) S2. A : acier, Ox : phases ferreuses/ferriques, C : pâte de ciment, Ca : calcite.

En résumé, aucune évolution macroscopique géométrique des couches d'oxydes, présentes sur les armatures avant l'enrobage de pâte de ciment, n'est relevée.

IV.2.1.3.b Analyses locales

Après les analyses d'image, l'analyse des couches d'oxydes par microscopie Raman renseigne la nature locale de ces phases. L'ensemble des spectres Raman caractéristiques de l'interface métal/pâte de ciment après les quarante jours de cure est présenté sur la Figure IV.2-5.

En ce qui concerne l'armature précorrodée dans la solution S4, la goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$, est la principale phase identifiée à l'interface acier/pâte de ciment. Cette phase est également observée après les cinq mois d'immersion (Figure IV.2-5a). En effet la bande de vibration à 390 cm^{-1} caractéristique de la goethite est relevée. Ainsi, la composition chimique de la couche d'oxydes formée initialement dans la solution S4 n'évolue pas pendant la cure.

En ce qui concerne les armatures précorrodées dans les solutions S1 et S2, dans la couche externe, la goethite est également identifiée par son spectre caractéristique (Figure IV.2-5a). Dans le cas de la solution S2, ce résultat indique que la nature de l'oxyde initial en couche externe est conservée. Par contre, dans le cas de la solution S1, ce résultat indique que la partie externe de la couche de magnétite formée initialement est oxydée en goethite durant la cure du matériau cimentaire. Par contre, en couche interne, la magnétite est identifiée après les quarante jours de cure par sa vibration caractéristique à 670 cm^{-1} relevée sur le spectre Raman (Figure IV.2-5b). Ainsi la nature de la partie interne de la couche d'oxydes n'est pas modifiée.

Dans la zone comprise entre les parties interne et externe de la couche d'oxydes, la nature des phases identifiées est plus complexe. En effet, les spectres Raman caractéristiques de cette zone

présentent à la fois la vibration caractéristique de la magnétite à 670 cm^{-1} et celle de la goéthite proche de 400 cm^{-1} . L'intensité relative de ces pics évolue selon les points d'analyse au sein de cette zone. Ce spectre est caractéristique de la magnétite partiellement oxydée sous forme de goéthite.

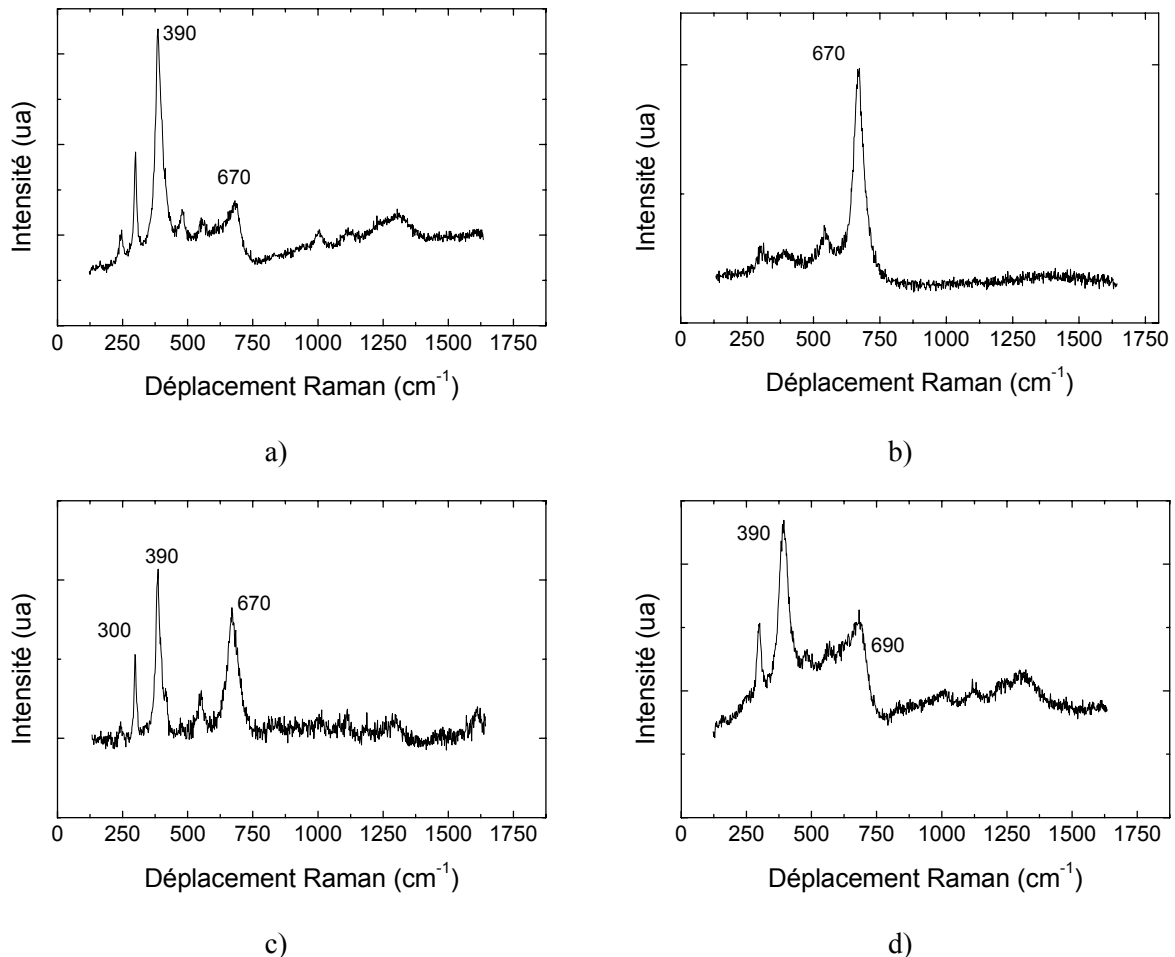


Figure IV.2-5 : Spectres Raman caractéristique de l'interface armature précorrodée/pâte de ciment après 40 jours de cure, a) goéthite (couche d'oxydes formés dans S1, S2 et S3), b) magnétite (couche d'oxydes formés dans S1 et S2), magnétite partiellement oxydée en goéthite ou goéthite peu ordonnée : cœur de la couche d'oxydes formés dans c) S2, d) S1.

IV.2.1.4 Conclusion

Le potentiel de corrosion libre des armatures enrobées est peu différent du potentiel redox de la solution interstitielle. Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique indiquent que le transfert de charge est sous contrôle diffusionnel.

La géométrie des couches d'oxydes n'évolue pas pendant les quarante jours de cure. En ce qui concerne la nature des phases identifiées au sein des couches d'oxydes, deux cas de figure sont notés :

- La nature des oxy-hydroxydes ferriques présents n'est pas modifiée pendant les quarante jours de cure de l'enrobage de pâte de ciment.
- Les couches d'oxydes, composée d'oxyde mixte ferreux/ferrique, sont partiellement réoxydées en goethite.

IV.2.2 CARBONATATION ACCELEREE DU CIMENT HYDRATE

Afin de réaliser des essais de corrosion des armatures dans des enrobages cimentaires carbonatés, de nombreux auteurs ont accéléré le processus de carbonatation. Le protocole expérimental choisi est divers selon les études mais le principe reste identique à celui du protocole AFREM : d'une part, l'humidité relative (HR) choisie est faible (60%) afin de diminuer le degré de saturation de l'enrobage et faciliter le transport de CO_2 ; d'autre part, la pression partielle de CO_2 de l'atmosphère agressive est de l'ordre de 0,5 bar.

Ces conditions de carbonatation accélérée sont très différentes de celles de la carbonatation naturelle ce qui pourrait entraîner des états de dégradation différents. Or, les essais de corrosion en solution révèlent une très grande sensibilité du faciès et de la vitesse de corrosion à la chimie de la solution interstitielle. Il est donc nécessaire de prendre en considération l'évolution de l'assemblage minéralogique au cours de la carbonatation accélérée.

IV.2.2.1 Evolution chimique

Dans cette partie, les résultats de deux tests de carbonatation accélérée sont présentés. Dans le premier cas, les échantillons sont carbonatés suivant le protocole AFREM. Dans le deuxième cas, l'humidité relative est augmentée à 92 % afin de se rapprocher des conditions naturelles de carbonatation. La zone de bas pH (pH inférieur à 10) du mortier et de la pâte de ciment étudiée est révélée à l'aide du test à la phénolphthaléine.

IV.2.2.1.a Essai à 60 % HR

Le test à la phénolphthaléine, réalisé sur des coupes longitudinales d'échantillons carbonatés pendant 30 jours suivant le protocole AFREM, a mis en évidence une avancée dissymétrique du front de carbonatation (Figure IV.2-6a). En effet, la frontière entre les zones de haut et de bas pH révélée par le virage de rose à incolore de la phénolphthaléine n'est pas parfaitement normale à la direction de carbonatation. Ce résultat est probablement dû à des hétérogénéités locales du degré de saturation de la pâte de ciment.

Ce test est répété après une réhumidification de la surface à l'eau distillée. Dans ces conditions, les zones grises, caractéristiques de bas pH, apparaissent avec une teinte rose après réhumidification de la surface analysée (Figure IV.2-6b). Ce changement de coloration est dû à une hausse de pH attribuée à la dissolution de portlandite dans cette zone. En effet, dans les conditions du protocole AFREM, les résultats de Rafai *et al.* [33] montrent la persistance de portlandite dans les zones de bas pH.

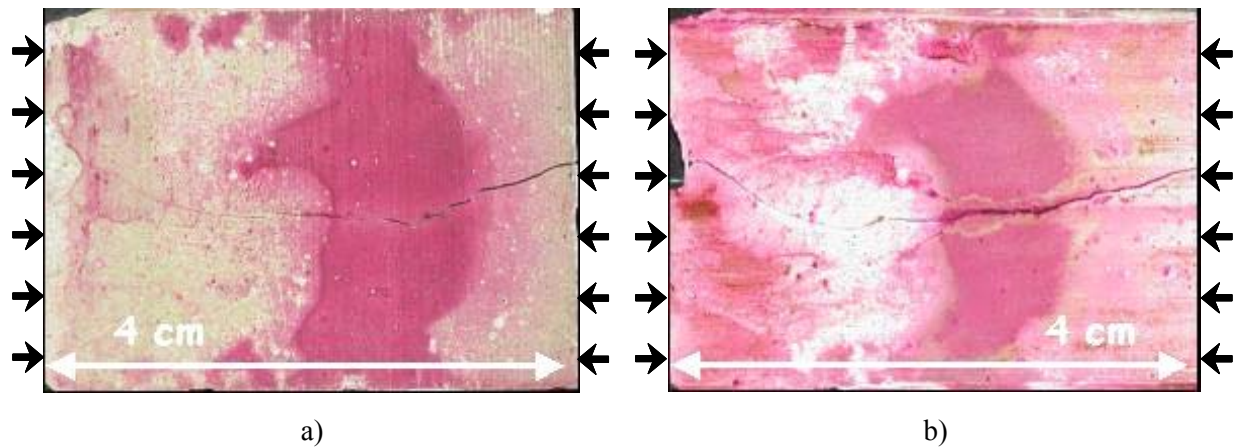


Figure IV.2-6 : Analyse d'une pâte de ciment $e/c = 0,5$ après 15 jours de carbonatation avec $HR = 60\%$ et $P_{CO_2} = 0.5$ bar par le test à la phénolphthaléine. Les flèches indiquent la direction de carbonatation. a) image après projection de phénolphthaléine, b) image après ré-humidification de la surface avec de l'eau dé-ionisée.

IV.2.2.1.b Essai à 92 % HR

Les résultats obtenus au paragraphe précédent indiquent qu'il n'est pas possible de carbonater un échantillon à une humidité relative faible puis de le placer à une humidité relative plus élevée sans risquer une hausse du pH de la solution interstitielle.

Sur la Figure IV.2-7 sont présentés les résultats de l'essai de carbonatation accélérée pour lequel l'humidité relative est contrôlée à 92 % par une solution saline saturée de nitrate de potassium. Après une durée de carbonatation de cinq mois, une section transversale de la pâte de ciment ($e/c = 0,45$) apparaît rose. Ainsi la profondeur de carbonatation est faible devant l'épaisseur de l'enrobage.

En ce qui concerne le mortier ($e/c = 0,6$, $s/c = 3$), après 4 semaines de carbonatation, le test à la phénolphthaléine met en évidence une avancée dissymétrique du front de carbonatation. Cette répartition des zones saines et carbonatées révélées par le virage de la phénolphthaléine persiste après réhumidification de la surface.

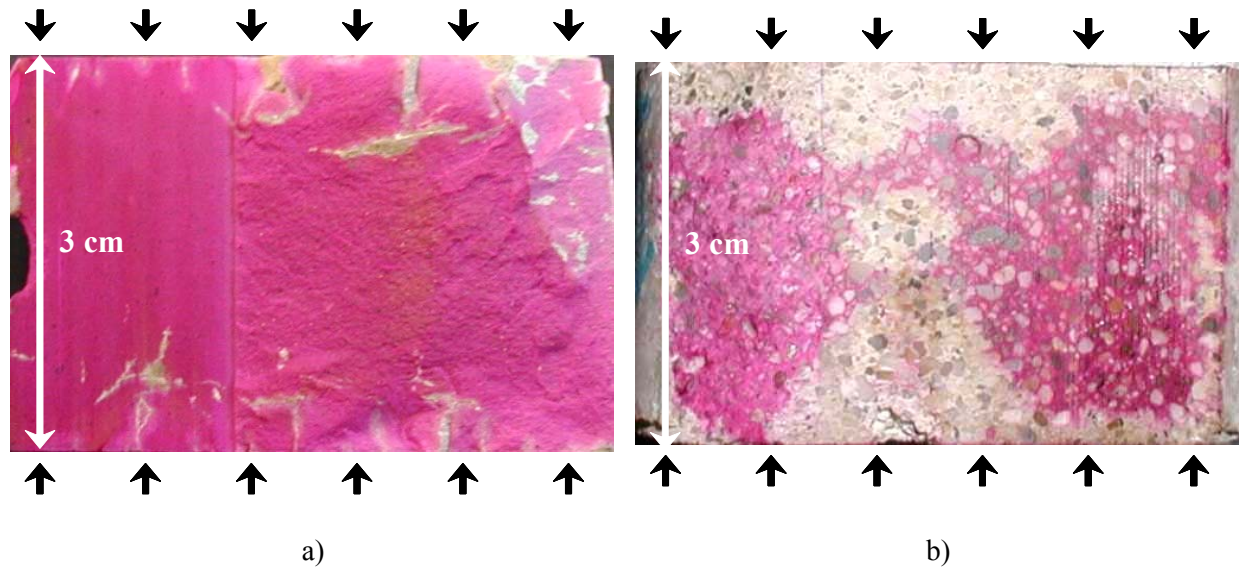


Figure IV.2-7 : Carbonatation à 92% HR et $P_{CO_2} = 0,5$ bar. Les flèches indiquent la direction de carbonatation. a) pâte de ciment ($e/c = 0,5$) après 5 mois de carbonatation, b) mortier ($e/c = 0,6$; $s/c = 3$) après 4 semaines de carbonatation.

En résumé, à 92 % HR, l'avancée du front de carbonatation dans la pâte de ciment ($e/c = 0,45$) n'est pas significative même après 5 mois d'exposition à une atmosphère agressive. Par contre, pour un mortier de rapport e/c plus élevé ($e/c = 0,6$), à la même humidité relative, l'avancée du front de carbonatation est significative.

IV.2.2.2 Evolutions minéralogiques

Afin de réaliser une cartographie des minéraux constitutifs de la pâte de ciment carbonatée selon la direction de carbonatation, les échantillons sont découpés successivement à la scie à fil avec un pas de 1 mm vers le cœur du matériau. Sur le premier millimètre, la composition minéralogique est analysée selon un pas en profondeur de 50 μm à l'aide d'une micro-fraiseuse.

Les diagrammes de DRX obtenus à chaque profondeur sont présentés sur la Figure IV.2-8. En surface de l'échantillon (profondeur de 0 mm), les trois isomorphes du carbonate de calcium (calcite, vaterite et aragonite) sont les seules phases cristallines identifiées. Lorsque la profondeur d'analyse augmente, l'intensité de la raie de la calcite ($2\theta_{Cuk_{\alpha}} = 29,4$) diminue alors que les raies caractéristiques des différents hydrates de la pâte de ciment augmentent. Ainsi, l'intensité relative des raies caractéristiques, pour chacun des minéraux, est évaluée en fonction de la profondeur.

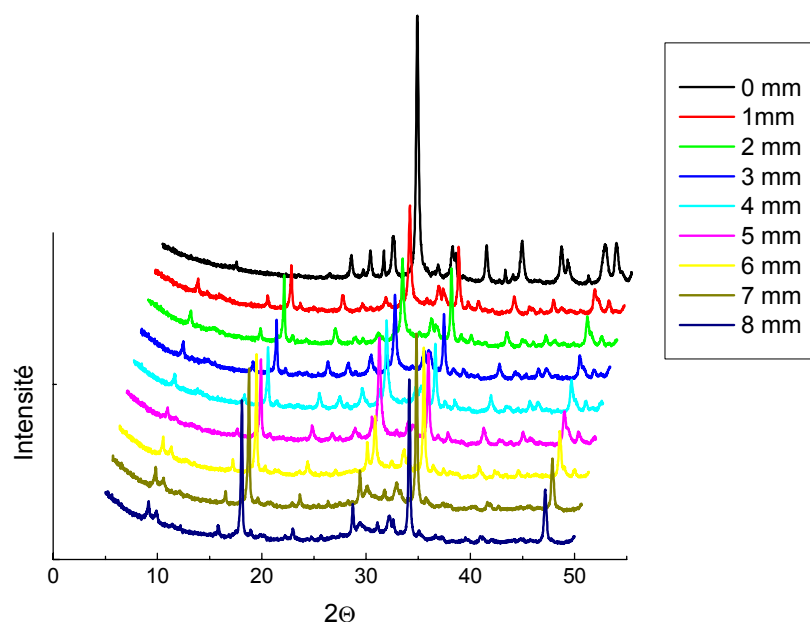
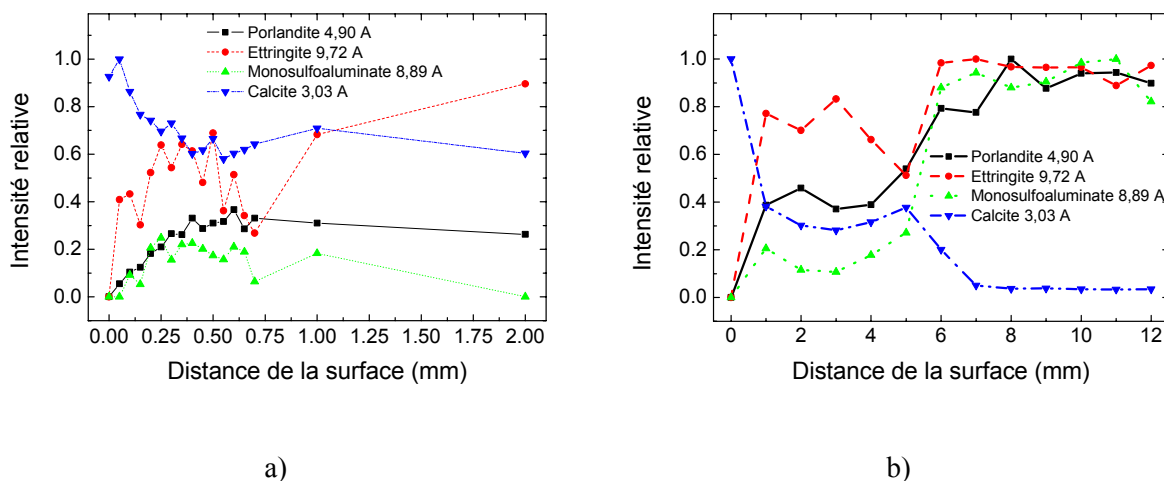


Figure IV.2-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'une pâte de ciment Portland carbonatée pendant six mois à 92% HR et $P_{CO_2} = 0,5$ bar. Evolutions avec la profondeur de dégradation..

Suivant la profondeur d'analyse, l'évolution de l'intensité relative des raies spécifiques de la calcite, de l'ettringite, du monosulfoaluminate de calcium et de la portlandite montre la zonation minéralogique suivante (Figure IV.2-9a et b) :

- I En extrême surface, seules les trois isomorphes de carbonate de calcium sont présents.
- II Sur les sept cents premiers micromètres de profondeur (Figure IV.2-9b), l'intensité relative de la portlandite ($d_{hkl} = 4,90 \text{ \AA}$) croît avec la profondeur, alors que celle de la calcite ($d_{hkl} = 3,03 \text{ \AA}$) décroît pour atteindre un palier. Les valeurs constantes d'intensité sont obtenues à partir d'une profondeur de $700 \mu\text{m}$.
- III Sur les cinq millimètres suivants, la calcite et les hydrates de la pâte de ciment coexistent. Dans cette zone, l'intensité relative des différentes raies caractéristiques est constante (Figure IV.2-9b).
- IV Pour une profondeur supérieure à six millimètres, l'intensité relative de la calcite est négligeable par rapport au bruit de fond, alors que l'intensité relative des différents hydrates est constante et voisine de 1. Cette dernière zone correspond donc au cœur sain de la pâte de ciment.



L'intensité caractéristique du monosulfoaluminate de calcium est pratiquement confondue avec le bruit de fond du diagramme (Figure IV.2-8). Dans ces conditions, la mesure de la quantité de monosulfoaluminate de calcium par DRX n'est pas suffisamment précise par rapport aux autres hydrates, ettringite et portlandite.

L'analyse de l'intensité relative des raies caractéristiques des hydrates dans les zones II et III montre que la réactivité des différents hydrates en présence de CO_2 n'est pas identique. Ainsi l'ettringite est le minéral le moins réactif et le monosulfoaluminate de calcium est le plus réactif. La portlandite a une réactivité intermédiaire entre celles des phases AFm et AFt considérées.

IV.2.2.3 Conclusion

Pour des humidités relatives très faibles (60%), la zone de virage de la phénolphthaléine est très sensible à la réhumidification de la zone d'analyse, en raison de la présence de portlandite résiduelle dans la zone carbonatée. Par contre, à une humidité relative plus élevée (92%), une meilleure cohérence est obtenue entre le profil minéralogique et le test à la phénolphthaléine. Dans ces conditions, la phénolphthaléine ne vire pas en présence de portlandite. Néanmoins, malgré l'humidité relative élevée, les évolutions minéralogiques sont notées en amont de la zone de virage de la phénolphthaléine.

Une hausse du degré de saturation par rapport à celui choisi pour les conditions de carbonatation accélérée entraîne une dissolution de la portlandite résiduelle. Cette dissolution engendre une modification de la solution interstitielle (hausse du pH, baisse de la teneur en carbonate). La chimie de la solution interstitielle n'est alors pas parfaitement contrôlée. Or la vitesse de corrosion est très sensible à la chimie de la solution interstitielle. Ainsi, contrairement à ce qui est indiqué classiquement dans la littérature, il ne paraît donc pas souhaitable de carbonater l'enrobage cimentaire

à une humidité relative plus basse que celle utilisée pour caractériser le comportement à la corrosion de l'armature.

IV.3 COMPORTEMENT A LA CORROSION

Dans cette partie, l'évolution dans le temps de l'interface métal/milieu cimentaire, lorsque l'enrobage est carbonaté de manière accélérée, est caractérisée. En particulier, il s'agit d'évaluer l'influence de la barrière de transport sur le faciès et sur les vitesses de corrosion.

IV.3.1 SUIVI DU POTENTIEL DE CORROSION LIBRE

Dans cette étude, une électrode en acier inoxydable (A2) est utilisée comme électrode de référence. Etant donné que le potentiel de corrosion libre E_{corr} de l'acier inoxydable est invariable dans le milieu d'étude, les variations de E_{corr} (mV/ref) de l'acier FeE500 sont dues uniquement à des évolutions de son état de surface.

Les évolutions de la valeur de E_{corr} des armatures relevées durant la phase de carbonatation ainsi que durant la phase de corrosion sont indiquées sur la Figure IV.3-1.

Avant la phase de carbonatation accélérée, la différence de potentiel de corrosion entre la référence en inox et l'électrode de travail en acier FeE500 est négligeable (< 50 mV).

Durant les trente premiers jours de la phase de carbonatation accélérée, la valeur de E_{corr} chute pour atteindre des valeurs de l'ordre de -150 mV/ref lorsque l'armature est enrobée d'une pâte de ciment et de -450 mV/ref lorsqu'elle est enrobée d'un mortier.

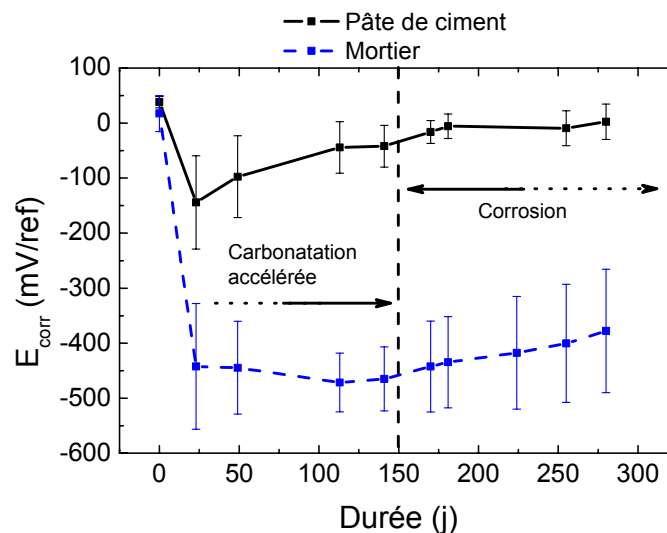


Figure IV.3-1 : Suivi du potentiel de corrosion libre E_{corr} des armatures enrobées d'une pâte de ciment et d'un mortier pendant les phases de carbonatation accélérée ($P_{\text{CO}_2} = 0,5$ bar, $HR = 92\%$, $T = 20^\circ\text{C}$) puis de corrosion ($P_{\text{CO}_2} = 0,3$ mbar, $HR = 92\%$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Après la chute de E_{corr} , sa valeur reste quasiment constante durant les phases de carbonatation et de corrosion. Néanmoins, une légère dérive de E_{corr} vers des valeurs plus nobles est notée durant la phase de carbonatation dans le cas de l'enrobage de pâte de ciment et durant la phase de corrosion dans le cas de l'enrobage de mortier.

Les valeurs de E_{corr} relevées indiquent que les armatures enrobées de pâte de ciment sont restées dans un état passif de corrosion, alors que les armatures enrobées de mortier sont dans un état actif de corrosion. Afin de préciser ces mesures, la nature de l'interface acier/ milieu cimentaire est donc étudiée au moyen d'analyses de surface et d'analyses électrochimiques.

IV.3.2 ANALYSES DE SURFACE

IV.3.2.1 Analyses macroscopiques

Le virage de la phénolphthaléine indique que les mortiers sont carbonatés dans la majeure partie du volume du matériau (Figure IV.3-2a). Quelques zones non-carbonatées, de couleur rose, apparaissent en bordure de l'échantillon. L'existence de ces zones peut être attribuée à une hétérogénéité locale de la structure poreuse due à un effet de paroi lors du gâchage.

En ce qui concerne les pâtes de ciment, l'avancée du front de carbonatation homogène selon un plan parallèle aux surfaces exposées est négligeable (Figure IV.3-2b), comme dans le cas des pâtes de ciment non armées (IV.2.2.1.b, Figure IV.2-7). En revanche, des zones carbonatées apparaissent localement, en profondeur du matériau. Ces zones coïncident avec un réseau de fissures identifié dans la pâte de ciment. Ce réseau est percolant entre la surface extérieure et les armatures en profondeur, ce qui explique que des zones carbonatées apparaissent à l'interface métal/pâte de ciment.

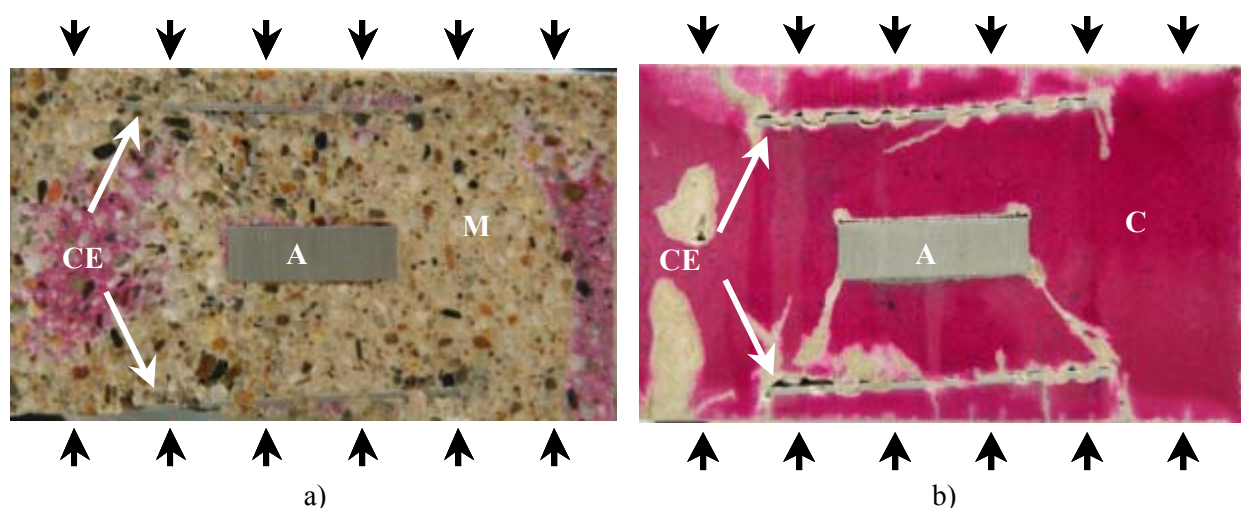


Figure IV.3-2 : Analyse macroscopique de l'interface métal/milieu cimentaire carbonaté après 4 mois de corrosion. a) mortier, b) pâte de ciment. C : pâte de ciment, M : mortier, A : acier, CE : contre-électrode. Les flèches indiquent la direction de carbonatation.

IV.3.2.2 Analyse locale

IV.3.2.2.a MEB

L'analyse au microscope électronique à balayage de l'interface acier métal/milieu cimentaire révèle la présence locale de zones de dissolution du substrat métallique (Figure IV.3-3a). Au niveau de ces zones (Ox), l'imagerie en électrons rétrodiffusés permet d'identifier la présence d'une zone riche en fer à l'interface métal (A)/milieu cimentaire (C). Ces zones de dissolution coïncident le plus souvent avec un espace confiné entre le substrat métallique et un grain de sable (S).

Des zones locales de dissolution de l'armature sont également identifiées, dans le cas de l'enrobage de pâte de ciment, en regard des zones carbonatées (Figure IV.3-3b). Ces zones présentent des dissolutions préférentielles ayant la forme de piquûre. A une échéance de quatre mois, la profondeur de ces piquûres est de l'ordre de 20 μm .

Des fissures apparaissent dans la couche d'oxydes. Celles-ci sont attribuées au séchage des éprouvettes et non pas au processus de corrosion.

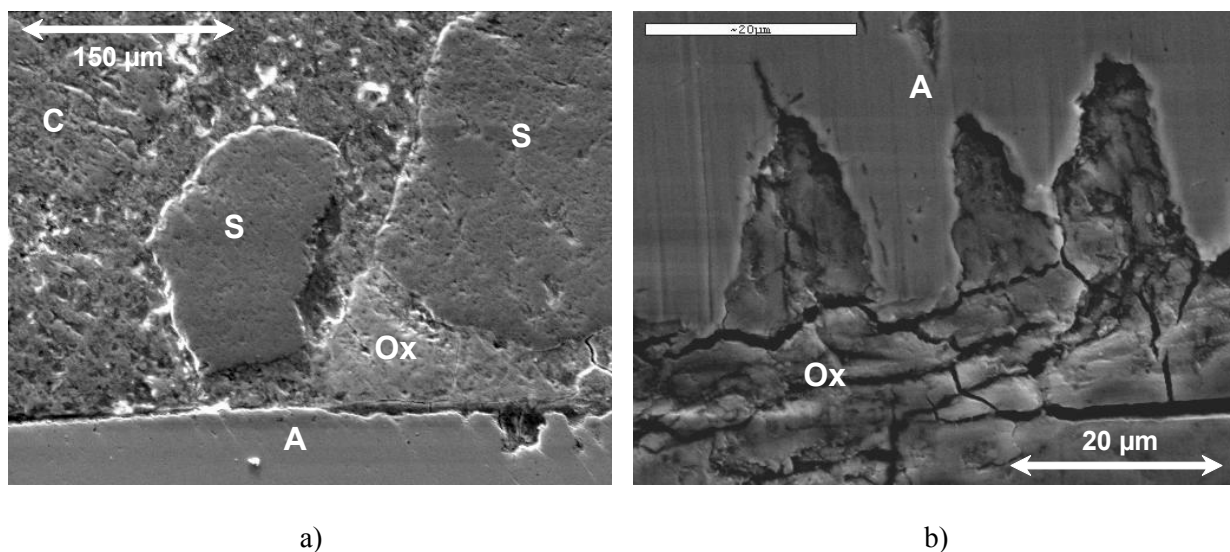


Figure IV.3-3 : Analyse au MEB de l'interface métal/milieu cimentaire carbonaté après 4 mois de corrosion. a) interface métal/mortier, b) interface métal/pâte de ciment. C : pâte de ciment, S : sable, A : acier, Ox : oxydes de fer.

L'analyse élémentaire des zones corrodées donne des renseignements sur la composition chimique locale des couches d'oxydes. La Figure IV.3-4 présente la cartographie élémentaire d'une zone corrodée de l'acier FeE500 enrobé dans le mortier carbonaté (Figure IV.3-4a). Les éléments majoritaires identifiés sont le calcium, le silicium, l'oxygène, le fer et le soufre.

Les oxydes de fer sont identifiés par la présence simultanée des éléments fer et oxygène (Figure IV.3-4d et e) sur une distance de 500 μm depuis l'interface métal/milieu. A l'échelle

d'observation, la présence d'oxyde de fer ne coïncide pas avec celle de l'élément calcium (Figure IV.3-4b). Par contre des marqueurs du milieu cimentaire, les granulats siliceux, sont identifiés au sein de la couche d'oxyde par la présence de l'élément silicium (Figure IV.3-4c).

La présence de l'élément soufre est également identifiée dans une zone proche de l'interface métal/oxyde. Ce résultat indique un enrichissement local de l'élément soufre dans la phase solide en quantité non-négligeable. Cet élément correspond vraisemblablement au sulfate de la matrice cimentaire, relargué en solution après la carbonatation des phases sulfatées AFm ou AFt.

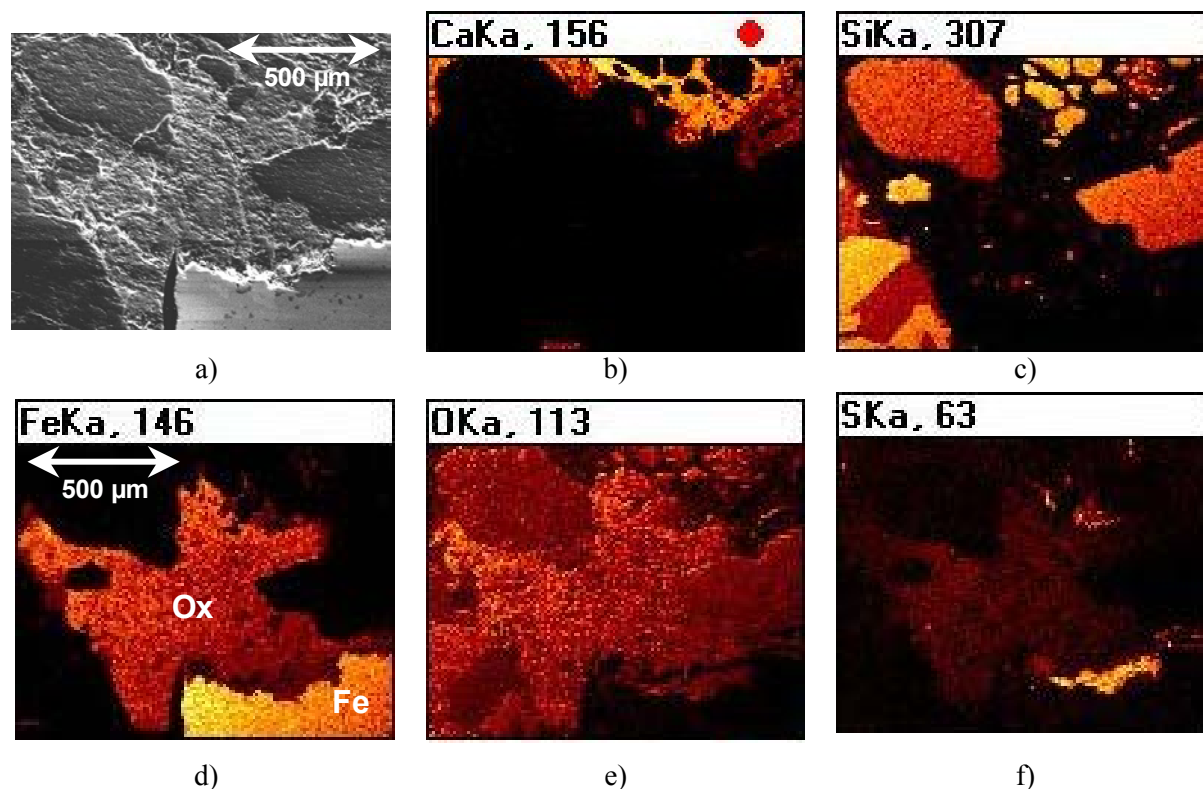


Figure IV.3-4 : Zone corrodée localement à l'interface métal/mortier, a) image au MEB, Cartographie des éléments b) calcium, c) silicium, d) fer, e) oxygène, f) soufre.

A l'interface métal/pâte de ciment, comme à l'interface métal/mortier, les zones localement oxydées présentent toujours des zones de corrosion localisées dont le volume est comblé par des oxydes de fer (Figure IV.3-5a et b). Par contre, les oxydes de fer présents dans ces zones ne montrent pas un enrichissement systématique en élément soufre dans la structure (Figure IV.3-5c).

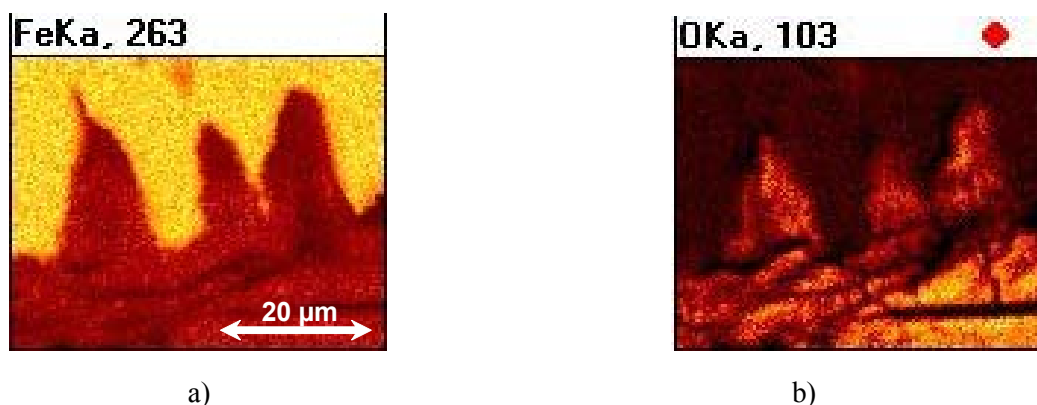


Figure IV.3-5 : Zone corrodée localement à l'interface métal/pâte de ciment, a) fer, b) oxygène.

En résumé, des zones de corrosion active apparaissent localement à l'interface métal/mortier carbonaté bien que le front de carbonatation ait atteint l'ensemble de la surface de l'armature en contact avec le mortier. Dans le cas de l'interface métal/pâte de ciment, la carbonatation est préférentielle dans les zones fissurées. L'activation de la corrosion à la surface de l'acier a lieu en regard de ces zones carbonatées.

IV.3.2.2.b μ -Raman

L'utilisation de la microscopie Raman permet d'identifier localement la nature de certaines phases par l'identification de leurs bandes de vibration caractéristique. A l'aide de ces analyses, une composition et une structure qualitatives, communes à l'ensemble des zones corrodées, peuvent être proposées :

- I A l'interface métal/oxyde, le spectre Raman caractéristique révèle une bande de vibration principale à 1080 cm^{-1} et trois raies annexes à 290 , 550 et 730 cm^{-1} (Figure IV.3-6a). La première bande de vibration témoigne de la présence de carbonate dans la couche d'oxyde. En présence de carbonate en solution, Gui *et al.* [103] attribuent la bande à 550 cm^{-1} à une rouille verte carbonatée alors que, en absence de carbonate, cette bande est attribuée à l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ natif. Gui *et al.* [103] proposent également que la bande de vibration relevée à environ 700 cm^{-1} est due à un enrichissement de l'oxyde en Fe^{3+} .
- II Lorsque la zone analysée est plus distante de l'interface métal/oxyde, le spectre Raman caractéristique présente deux bandes d'intensité équivalente à 395 et 695 cm^{-1} , ainsi qu'une bande moins intense à 300 cm^{-1} et un épaulement vers 1300 cm^{-1} (Figure IV.3-6b). La présence simultanée de ces bandes de vibration peut être attribuée soit à la coexistence de magnétite et de goethite, soit à la présence unique de goethite dont le mode de vibration à 395 cm^{-1} serait atténué.
- III Dans la zone externe de la couche d'oxydes, le spectre Raman caractéristique met en évidence des bandes similaires à celles du spectre Raman de la zone précédente (300 , 395 , 690 cm^{-1})

dont les intensités relatives sont différentes. En effet, l'intensité relative des bandes à 300 et 395 cm^{-1} est supérieure à celle de la bande à 690 cm^{-1} . Ce spectre est alors caractéristique de la goethite.

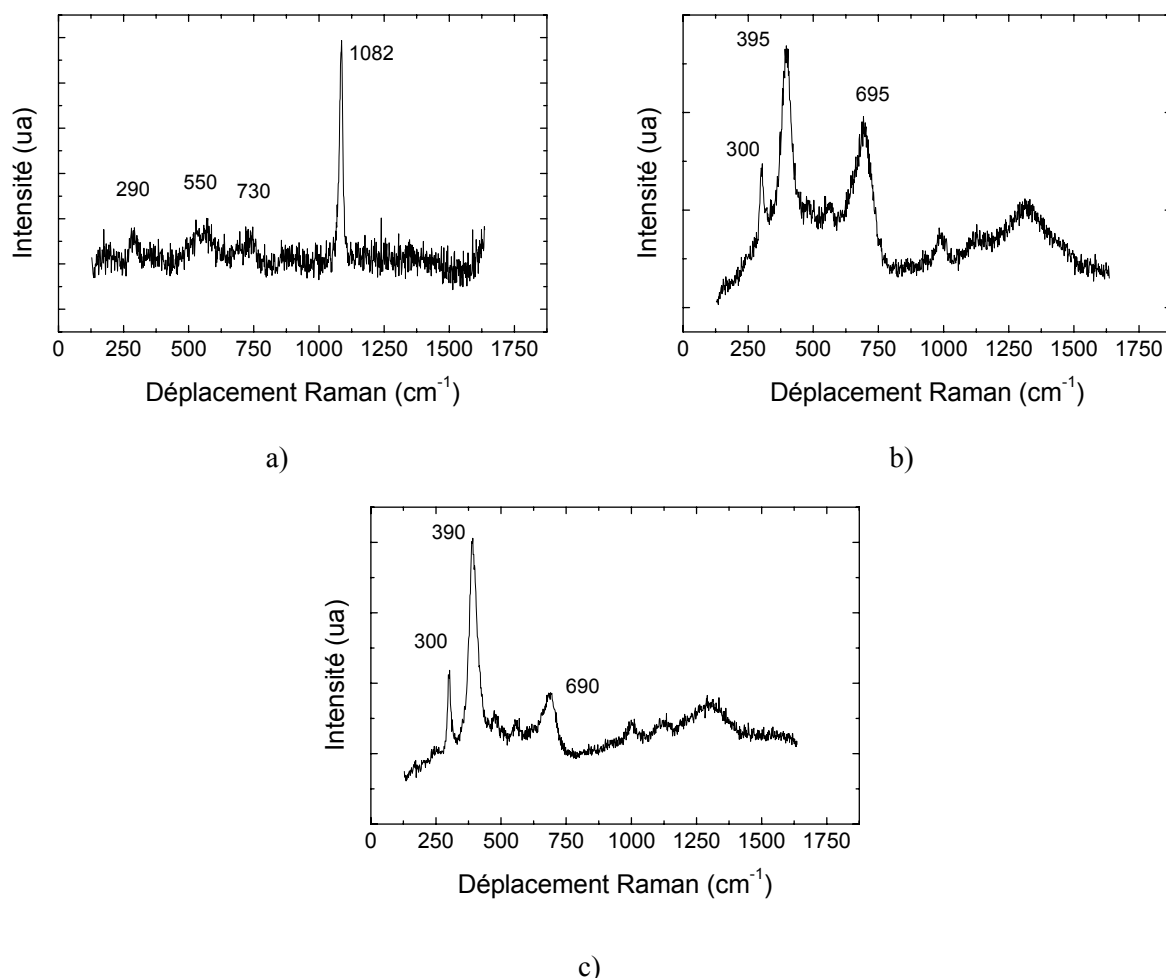


Figure IV.3-6 : Spectres Raman caractéristiques des zones actives, a) interface métal/oxyde, b) cœur de la couche d'oxyde, c) interface oxyde/pâte de ciment carbonatée.

En résumé, il est possible de proposer la structure suivante des zones corrodées, depuis le substrat métallique : rouille verte carbonatée, magnétite et/ou goethite peu ordonnée et enfin goethite. Cette structure minéralogique montre que la valence de l'élément fer croît depuis l'interface métal/oxyde vers le milieu extérieur. Ce résultat est en accord avec un schéma conservateur de croissance de couche d'oxydes qui implique une augmentation du degré d'oxydation du fer depuis l'interface métal/oxyde jusqu'à l'interface oxyde/milieu.

IV.3.3 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

L'analyse de l'interface métal/milieu cimentaire carbonaté à l'aide des techniques de microscopie électronique et de spectroscopie Raman a mis en évidence une distribution des zones actives et passives à la surface de l'électrode de travail. Par la spectroscopie d'impédance

électrochimique, l'objectif est de préciser le(s) mécanisme(s) de corrosion à l'interface acier/mortier et acier/pâte de ciment

Dans le cas de l'interface métal/mortier carbonaté, l'allure des diagrammes de Nyquist et de Bode, pour des fréquences allant de 10^{-3} Hz à 10^3 Hz, révèle la présence d'une seule constante de temps quelle que soit la durée d'exposition (Figure IV.3-7a et b). Ainsi, l'analyse de ces diagrammes d'impédance permet d'évaluer qualitativement les caractéristiques électrochimiques de l'interface :

- Le diamètre de la boucle capacitive diminue durant les 60 premiers jours d'exposition puis augmente légèrement. Sa valeur reste élevée, de l'ordre de $300 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$.
- La résistance de l'électrolyte augmente de 200 à 2000Ω durant les 60 premiers jours puis se stabilise. Cette augmentation est liée soit à une diminution de la taille caractéristique des pores du mortier durant le processus de carbonatation, soit à une désaturation progressive de l'enrobage.
- La fréquence de coupure décroît avec l'augmentation du diamètre de la boucle capacitive, ce qui indique que la capacité de l'interface reste constante d'après la relation $\omega RC = 1$. Ainsi la valeur de la capacité est de l'ordre de $25 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Cette valeur est cohérente avec les valeurs caractéristiques de la double couche.
- La pente à l'origine des boucles capacitives ne tend pas vers l'infini ce qui traduit un comportement de type CPE. Le coefficient α du CPE diminue après les 49 premiers jours puis reste constant.

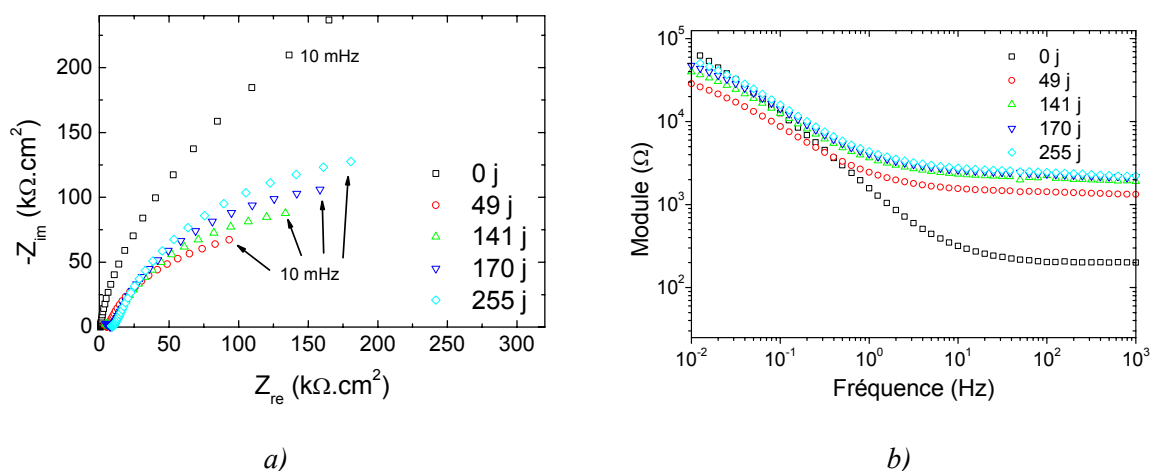


Figure IV.3-7 : Evolution avec la durée d'exposition des diagrammes d'impédance caractéristiques de l'interface métal/mortier durant les phases de carbonatation et de corrosion, a) diagramme de Nyquist, b) diagramme de Bode (Durée de la période de carbonatation : 150 j.).

Dans le cas de l'interface métal/pâte de ciment carbonaté, l'allure des diagrammes de Nyquist et de Bode, sur une gamme de fréquence allant de 10^{-3} Hz à 10^3 Hz, révèle la présence de deux constantes de temps pour une durée d'exposition inférieure à 23 jours alors qu'une troisième constante de temps apparaît pour les durées plus longues (Figure IV.3-8a et d). En effet, l'évolution de la phase avec la fréquence laisse apparaître plusieurs maxima de phases pour des fréquences caractéristiques de 1 kHz (HF), 10 Hz (MF) et de 100 à 10 mHz (BF). Ceci laisse supposer l'existence

de plusieurs arcs capacitifs qui ne sont pas séparables sur le diagramme représenté en mode Nyquist. D'autre part, dans le domaine des très basses fréquences (TBF), le diagramme de Nyquist met en évidence une quatrième constante de temps (Figure IV.3-8b).

De manière analogue au cas de l'interface métal/mortier, les caractéristiques des différents arcs capacitifs de l'impédance sont relevées :

- La résistance de l'électrolyte relevée en haute fréquence HF augmente de 200 à 1500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ puis se stabilise à cette valeur après 140 jours (Figure IV.3-8b).
- En basse fréquence, la valeur de la pente à l'origine du diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist diminue durant les 23 premiers jours pour atteindre des valeurs de l'ordre de 0,5 après 140 jours (Figure IV.3-8a). Cette valeur augmente de nouveau pour les temps d'exposition plus longs.
- Le diamètre de la boucle BF de l'impédance diminue durant les 140 premiers jours de carbonatation de 300 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 40 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ puis augmente de nouveau pour atteindre des valeurs de l'ordre de 250 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ proches des valeurs initiales après 280 jours d'exposition (Figure IV.3-8a).
- En très basse fréquence (TBF) ($f < 1 \text{ MHz}$), la partie imaginaire de l'impédance évolue linéairement avec la partie réelle. La valeur de la pente de cette droite, de l'ordre de 1, indique un processus diffusionnel (Figure IV.3-8b).

Les boucles HF et MF sont associées respectivement au matériau cimentaire et à l'oxyde formé sur la surface de l'armature. Les constantes de temps associées à ces boucles sont fonction de la résistivité de ces matériaux et de leur propriété diélectrique. Les boucles BF et TBF sont attribuées au processus de corrosion, respectivement le transfert de charge et la diffusion. La diminution puis l'augmentation du diamètre la boucle BF indiquent un amorçage puis une repassivation de l'armature.

En résumé, une évolution similaire est notée dans le cas des interfaces acier/mortier ou acier/pâte de ciment. Dans les deux cas, ces diagrammes peuvent s'interpréter de la manière suivante : la corrosion de l'acier est amorcée durant la phase de carbonatation puis est bloquée progressivement après la baisse de la pression partielle de dioxyde de carbone durant la période de « corrosion » par rapport à la période de carbonatation.

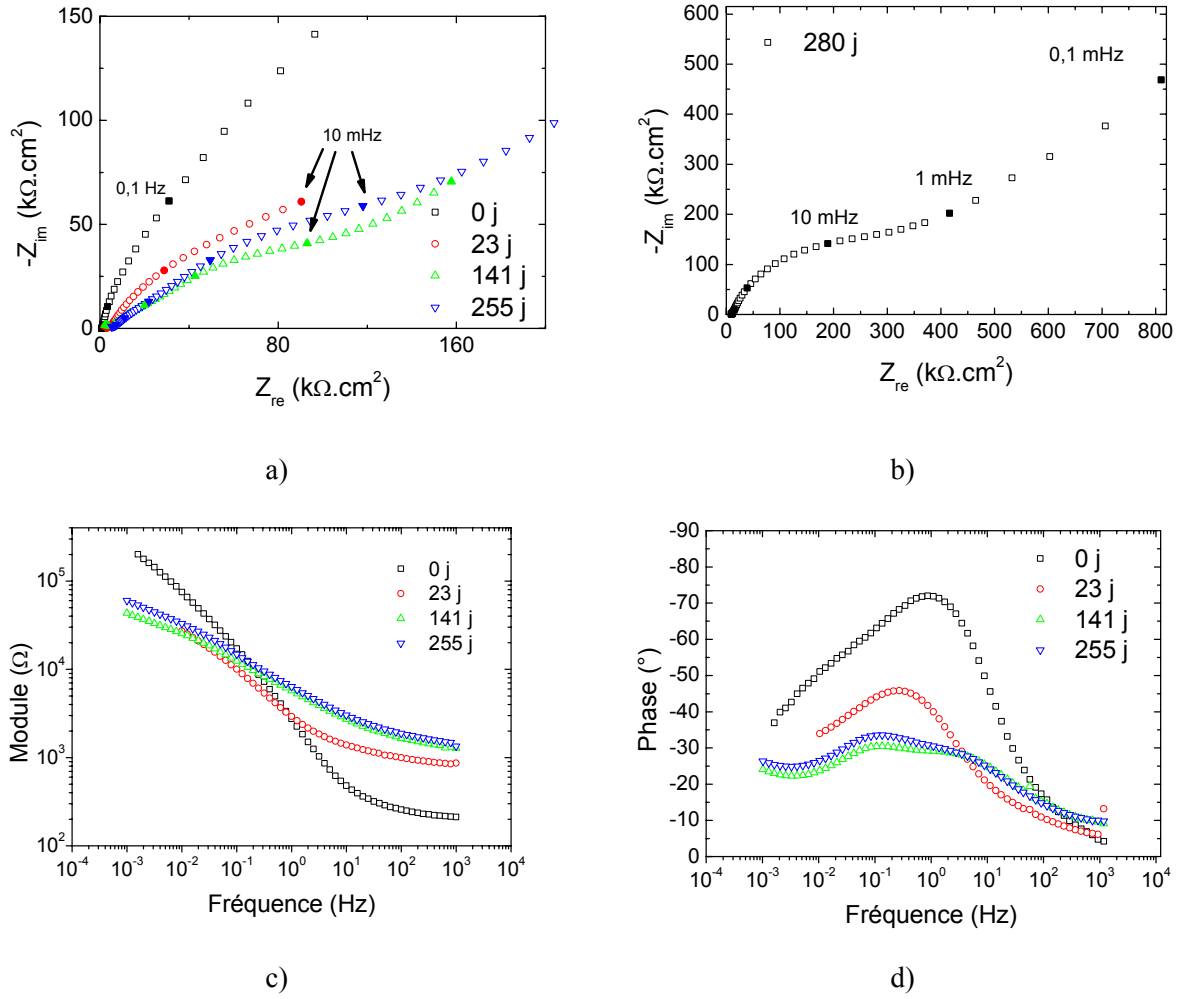


Figure IV.3-8 : Evolution avec la durée d'exposition des diagrammes d'impédance caractéristique de l'interface métal/pâte de ciment durant les phases de carbonatation et de corrosion, a) diagramme de Nyquist (BF), b) diagramme de Nyquist (TBF), diagramme de Bode : c) module et d) phase (Durée de la période de carbonatation : 150 j.).

IV.3.4 CONCLUSION

L'évolution du potentiel de corrosion libre E_{corr} est différente dans le cas des enrobages de pâte de ciment et de mortier carbonatés. Malgré ces différences de E_{corr} , la nature de l'interface métal/milieu est similaire dans les deux cas. En effet, les zones de corrosion actives et passives sont juxtaposées. En regard des zones actives, une couche de produits de corrosion se forme dont une stratification est proposée. Ainsi, depuis le métal, sont relevées successivement la présence de rouille verte puis celle de magnétite et enfin celle de goethite. Les mesures d'impédance électrochimique mettent en évidence un amorçage de la corrosion pendant la période de carbonatation ($P_{CO_2} = 0,5$ bar) puis un blocage progressif de la corrosion pendant la période de corrosion ($P_{CO_2} = 3$ mbar).

IV.4 DISCUSSION

Dans ce chapitre, l'influence d'une barrière de transport sur les mécanismes de corrosion est évaluée. Deux barrières poreuses sont susceptibles d'influencer les mécanismes de corrosion : la couche d'oxyde formée à l'atmosphère avant la réalisation de la structure en béton armé ainsi que le milieu cimentaire lui-même.

* * *

Les armatures précorrodées et enrobées dans une pâte de ciment hydraté ont été immergées dans des solutions de soude à pH 13 afin d'évaluer leur aptitude à la passivation. Les résultats des essais indiquent que le potentiel redox du bain électrolytique est celui imposé par l'oxygène (200 mV/ECS) alors que le potentiel redox de la solution interstitielle de la pâte de ciment saine est bien inférieur à celui du bain (-100 mV/ECS). Ainsi il semble que, dans les pores de la solution interstitielle, l'activité redox ne soit pas fixée à des valeurs élevées par le couple O_2/OH^- . Ce constat conduit à la formulation de deux hypothèses :

- l'oxygène dissous dans l'eau de gâchage est rapidement consommé : la concentration en oxygène, dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment durant son hydratation sous eau, est négligeable,
- un autre couple redox fixe le potentiel de la solution interstitielle. La cinétique réactionnelle de ce couple redox est plus rapide que celle de l'oxygène et son potentiel d'équilibre à ce pH est plus faible. Cette hypothèse est proposée par Glasser [135] qui suggère que le couple HS^-/SO_4^{2-} contrôle le potentiel redox de la solution interstitielle.

La valeur de E_{corr} des armatures étant faible et peu inférieure au potentiel redox de la solution interstitielle, la réaction de transfert de charge anodique est très peu activée ce qui implique que la vitesse de corrosion doit être faible. Pourtant, certains auteurs [46,47] ont relevé des vitesses de corrosion élevées pendant la cure et ont proposé que la présence d'un oxyde de Fe(III) puisse jouer le rôle d'oxydant vis-à-vis du substrat en fer. Cet oxyde ferrique serait alors réduit sous forme d'oxyde ferreux ou d'oxyde mixte ferreux/ferrique tel que la magnétite.

Les résultats d'analyse de surface de la présente étude ne sont pas en accord avec cette hypothèse. En effet, ils montrent un enrichissement de la couche d'oxyde en goethite, c'est-à-dire vers des états plus oxydés, et non pas un enrichissement en oxyde mixte ferreux/ferrique qui est prévu dans

le cas de la réduction du fer (III). De plus, la géométrie globale de la couche d'oxyde initiale est conservée pendant la cure. Il est alors peu probable, dans les solutions caractéristiques d'une pâte de ciment hydraté dont la valeur de pH est élevée (> 13), que les oxy-hydroxydes ferriques, tels que la goethite, puissent jouer le rôle d'oxydant vis-à-vis du substrat en acier. Or, ces oxydes ne sont pas des conducteurs électroniques. Ils constituent donc une simple barrière de diffusion au transport d'espèces présentes dans le milieu, comme le milieu cimentaire.

Ainsi, lorsque le front de carbonatation atteint l'armature, la couche d'oxyde présente à l'interface est composée principalement d'un oxy-hydroxyde ferrique.

* * *

Sur la base des calculs concernant d'une part la vitesse de réduction de l'oxygène et d'autre part la dissolution des oxydes de fer, un mécanisme de corrosion en milieu cimentaire carbonaté peut être proposé.

D'une part, les calculs relatifs à la détermination de la vitesse de réduction de l'oxygène ont mis en évidence, selon le degré de saturation de l'enrobage, différents cas de contrôle cinétique. D'autre part, l'évaluation de la dissolution des oxydes de fer à l'équilibre thermodynamique a montré que le flux de fer dans le milieu cimentaire est faible et indépendant de la chimie de la solution alors que la profondeur de diffusion des ions ferreux dépend directement de cette chimie. Néanmoins, afin d'appréhender le processus global de corrosion il est nécessaire de coupler les deux mécanismes.

Si on se place dans une configuration à une dimension, le flux d'ions ferreux vers le milieu cimentaire est fixé par la quantité d'oxygène consommée à l'interface métal/milieu cimentaire. Les ions ferreux n'étant pas stables en milieu oxydant, ces ions précipitent pour former un oxyde de fer. Localement, il convient donc de comparer, le flux de diffusion des ions ferreux $j_{dif,Fe^{2+}}(x)$ et la vitesse d'oxydation des ions ferreux en oxyde ferrique $j_{f,Fe^{2+}}(x)$. Dans ces conditions, trois cas se présentent :

- Lorsque $j_{dif,Fe^{2+}}(x)$ est très inférieur à $j_{f,Fe^{2+}}(x)$, la diffusion des ions ferreux est négligeable. Les ions ferreux réagissent dès l'interface interne pour former un oxyde de fer qui bloque la surface réactionnelle.
- Lorsque $j_{dif,Fe^{2+}}(x)$ est supérieur à $j_{f,Fe^{2+}}(x)$, la formation de l'oxyde de fer peut être négligée. Les ions ferreux sont alors évacués de l'interface métal/matériau cimentaire sans former d'oxyde de fer.

- Lorsque $j_{diff, Fe^{2+}}(x)$ et $j_{f, Fe^{2+}}(x)$ sont du même ordre de grandeur, ces deux mécanismes doivent être considérés.

Pour chaque degré de saturation en eau du matériau cimentaire, ces vitesses sont comparées afin de déterminer l'évolution de l'interface après l'amorçage de la corrosion (Figure IV.4-1).

Lorsque le **degré de saturation en eau du matériau cimentaire est faible ($S_r < 0,8$)**, l'évaluation de la vitesse de réduction de l'oxygène indique que cette vitesse est sous contrôle réactionnel. Le transport d'oxygène dans le milieu cimentaire peut être négligé et la concentration en oxygène à l'interface métal/milieu est celle fixée par sa pression partielle dans l'atmosphère (Figure IV.4-1a). En milieu oxydant, les ions ferreux étant instables, la vitesse de formation des oxy-hydroxydes ferriques sera rapide. Or, pour les faibles degrés de saturation, le flux d'espèces aqueuses est très faible. Dans ce cas, le processus de corrosion est donc bloqué car des oxydes de fer se forment à l'interface et bloquent le processus de corrosion.

Lorsque le **degré de saturation est compris entre 0,8 et 0,9**, l'évaluation de la vitesse de réduction de l'oxygène indique que cette vitesse est sous contrôle mixte. Dans ces conditions, la concentration à l'interface métal/milieu est inférieure à celle fixée par l'atmosphère (Figure IV.4-1b) et la vitesse instantanée de corrosion très élevée ($\approx 500 \mu\text{m/an}$). A l'instant de l'amorçage du processus de corrosion, la vitesse de réduction de l'oxygène détermine la sursaturation interfaciale en ions ferreux. Cette sursaturation est d'autant plus importante que la vitesse de réduction de l'oxygène est élevée. Le flux de fer en régime transitoire n'est alors pas négligeable en comparaison de la vitesse de formation de l'oxyde ferrique. Ainsi une couche d'oxyde se forme à l'interface métal/milieu. Néanmoins, un raisonnement analogue à celui présenté au paragraphe précédent montre qu'un blocage de la surface réactionnelle intervient en régime stationnaire car les ions ferreux ne sont pas solubles en milieu oxydant. Expérimentalement, l'analyse des vitesses de corrosion de l'acier dans le milieu cimentaire carbonaté à une humidité relative de 92 % a effectivement mis en évidence une activation de la corrosion puis une repassivation pour des durées d'exposition de 2 à 4 mois.

Lorsque le **milieu cimentaire est saturé en eau ($S_r = 1$)**, l'évaluation de la vitesse de réduction de l'oxygène indique que cette vitesse est sous contrôle diffusionnel. La concentration en oxygène à l'interface métal/oxyde est alors très faible (Figure IV.4-1c). Le flux de fer fixé par l'oxygène est alors extrêmement faible devant la vitesse de formation des oxydes. Ce mécanisme implique également un blocage des zones réactionnelles, comme dans les cas précédents. Néanmoins, si la réduction des oxy-hydroxydes ferriques présents à l'interface est possible et que la vitesse de cette réaction est supérieure au flux d'oxygène, alors la couche d'oxyde est réduite en oxyde de fer de valence mixte ou en oxyde ferreux soluble. Dans ces conditions, les ions ferreux, à l'équilibre avec cet oxyde, diffusent vers l'extérieur sur une épaisseur (e) avant d'être réoxydés par l'oxygène (Figure IV.4-1c). Les calculs de dissolution de la sidérite ont effectivement montré que cette épaisseur est

significative et que sa valeur est très sensible à la chimie de la solution interstitielle. Ce mécanisme permet d'expliquer la formation du « milieu transformé » identifié dans le cas de la corrosion des métaux ferreux dans les sols de surface ou dans les liants hydrauliques [70,71].

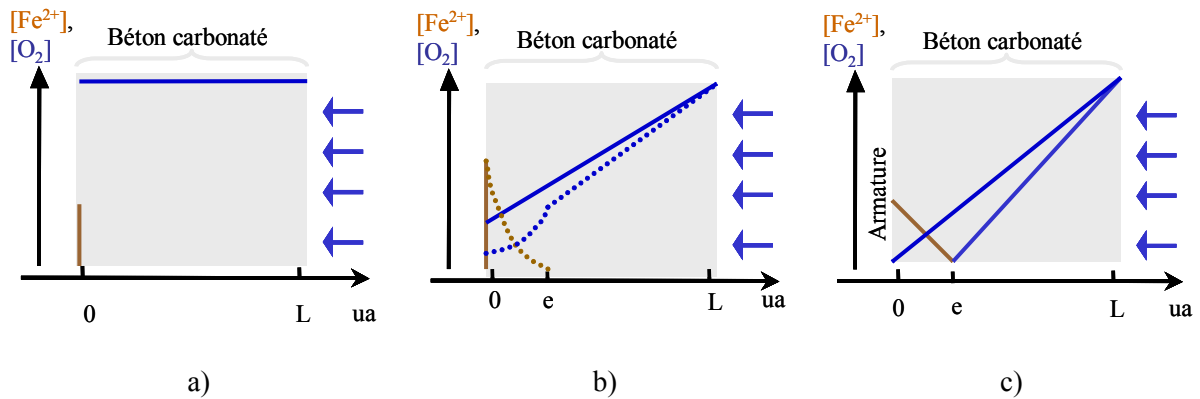


Figure IV.4-1 : Profil de concentration en ions ferreux et en oxygène en fonction du degré de saturation : a) $S_r < 0,9$, b) $S_r \approx 0,9$, c) $S_r = 1$, en considérant un équilibre thermodynamique local (—) ou un déséquilibre local (...) dans le milieu cimentaire.

Finalement, quel que soit le degré de saturation, le mécanisme de corrosion se bloque : une pseudo-passivation intervient et stoppe l'endommagement de l'armature. Deux hypothèses sont formulées afin d'expliquer la poursuite du mécanisme de corrosion :

- Une deuxième dimension doit être considérée afin de tenir compte de la délocalisation des réactions anodiques et cathodiques. En effet, les essais de corrosion en solution (cf Ch. III) ont mis en évidence cette délocalisation des réactions.
- Le mécanisme est analogue à celui proposé pour la corrosion atmosphérique. Les cycles d'humidification et de séchage expliquent la poursuite du mécanisme de corrosion. Dans ce cas, à chaque cycle, la surface est réactivée pendant la phase de « mouillage » après la réduction des oxyhydroxydes ferriques, présents à l'interface métal/milieu, en oxyde conducteur électronique. Il est également possible que la présence de sulfates dans la solution interstitielle puisse jouer un rôle sur la réactivation de la surface, bien que la cinétique de réduction de cette espèce soit connue pour être lente.

* * *

Pour une modélisation prédictive, fiable et précise, il est nécessaire d'acquérir à l'échelle du laboratoire des données précises et quantitatives sur les mécanismes et les vitesses de corrosion. En effet, pour limiter la durée de ces essais, il est nécessaire de s'affranchir de la période de carbonatation

en accélérant les mécanismes. Néanmoins cette période de dégradation doit permettre d'obtenir des conditions physico-chimiques stables et représentatives d'un matériau cimentaire carbonaté de façon naturelle. Par exemple, la chimie de la solution interstitielle de l'enrobage cimentaire ou bien le degré de saturation en eau carbonatée ne doivent pas évoluer après la phase de carbonatation. En effet, les résultats au chapitre III ont montré une très grande sensibilité de la vitesse de corrosion à la chimie de la solution interstitielle. Cette approche déterministe pose donc le problème du couplage des essais de carbonatation accélérée aux essais de corrosion consécutifs.

Les essais de carbonatation accélérée réalisés à faible humidité relative (60 %) et P_{CO_2} élevé (0,5 bar) ont mis en évidence la présence d'hydrates résiduels dans les zones carbonatées. Lors d'une élévation du degré de saturation en eau, ces hydrates se dissolvent dans la solution interstitielle ce qui engendre une hausse de son pH. Dans ces conditions, il n'est pas possible de contrôler à long terme la chimie de la solution pour des degrés de saturation supérieurs à celui auquel est effectuée la dégradation accélérée.

Pour une humidité relative (92 %) et la même pression partielle de CO_2 (0,5 bar), le profil de carbonatation indique une zone réactionnelle d'épaisseur importante (6 mm). Ce résultat montre que le transport de $CO_{2(g)}$ est plus rapide que sa vitesse de consommation locale à cette humidité relative. Ainsi le $CO_{2(g)}$ est présent à l'interface métal/ciment avant que les hydrates de cette zone ne soient complètement carbonatés. Dans ces conditions, l'équilibre solide/gaz, plus rapide que l'équilibre global solide/liquide/gaz, fixe le pH de la solution interstitielle à des valeurs de l'ordre de 6 pour des pressions partielles de CO_2 d'environ une atmosphère. L'amorçage de la corrosion intervient alors pour ces faibles pH. De plus, le maintien de P_{CO_2} élevée dans l'enceinte pour garantir une carbonatation complète des hydrates de l'enrobage, peut engendrer un endommagement significatif de l'armature. Cet endommagement est irréaliste par rapport à celui obtenu en condition atmosphérique naturelle.

Le Tableau IV.4-1 présente le bilan des différentes conditions de préparation possibles des éprouvettes pour un essai couplé carbonatation accélérée/corrosion. Quelle que soit la P_{CO_2} , lorsque le degré de saturation en eau est initialement abaissé afin de faciliter le transport, des hydrates de la pâte de ciment persistent dans les zones carbonatées. Pour une P_{CO_2} et une humidité relative élevées, la corrosion s'amorce et se propage initialement dans des conditions de pH très différentes de celles des conditions naturelles d'exposition.

Ainsi, il n'existe pas de couple $\{ S_r, P_{CO_2} \}$ convenable qui permette de réaliser un essai quantitatif à long terme (> 1 an) de corrosion d'armature dans un enrobage cimentaire carbonaté de manière accélérée. Une solution serait de réaliser des essais de corrosion dans un enrobage réalisé avec

des poudres compactées, ces poudres étant alors composées des minéraux constitutifs d'un enrobage cimentaire carbonaté à l'atmosphère.

Tableau IV.4-1 : Effet des conditions de préparation des éprouvettes sur un essai couplé carbonatation puis corrosion : degré de saturation (S_r) et pression partielle de dioxyde de carbone (P_{CO_2}).

		S_r	
		Faible ($S_r < 0,8$)	Elevé ($S_r > 0,8$)
P_{CO_2}	Faible	• V_{carbo} lente • Présence d'hydrate résiduelle • Risque faible de corrosion durant la période carbonatation	• $\approx$ conditions atmosphériques
	Elevé	• V_{carbo} rapide • Présence d'hydrate résiduelle • Risque faible de corrosion durant la période carbonatation	• V_{carbo} intermédiaire (cm/an) • Présence d'hydrate résiduelle ? • Risque élevé de corrosion durant la période carbonatation

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse est de mettre en évidence les mécanismes de corrosion des aciers doux dans un béton carbonaté afin de contribuer à l'élaboration de modèles prédictifs à long terme de l'endommagement des structures en béton armé en milieu insaturé. Deux points principaux ont été soulevés dans ce travail : l'influence de la chimie de la solution interstitielle et celle d'une barrière de transport.

Le modèle conceptuel d'évolution du béton armé doit tenir compte aussi bien de la chimie en surface que de la chimie en volume et des mécanismes de transport (Figure c-1). Ainsi, le comportement à long terme d'une structure peut être prédit uniquement lorsque tous les paramètres suivants sont pris en compte : la chimie d'un milieu cimentaire carbonaté, les réactions interfaciales métal/milieu ainsi que le transport d'espèces en milieu poreux insaturé contrôlant les interactions entre ces deux milieux.

Concernant le **milieu cimentaire carbonaté**, il a été vérifié qu'à la pression partielle de CO_2 de l'atmosphère les paramètres caractéristiques de la solution - le pH, le pouvoir tampon, la force ionique et la concentration en carbonate - sont fonction de la teneur en alcalin et en sulfate de la solution interstitielle. Ces teneurs évoluent respectivement avec la capacité de fixation du gel de silice et avec la cinétique très lente de carbonatation de l'ettringite, comme le proposent les résultats de la littérature. Des espèces secondaires, telles que les silicates, sont également présentes dans la solution interstitielle sans modifier ses paramètres caractéristiques.

Quant à l'évolution de **l'interface métal/milieu**, en l'absence d'une barrière poreuse de transport, nous avons montré que les vitesses de corrosion, la nature des produits formés ainsi que la localisation des zones réactionnelles sur la surface dépendent du pouvoir tampon et/ou du pH, de la force ionique et de la nature des ligands (bicarbonate et sulfate) de la solution interstitielle. Ainsi le mécanisme de corrosion identifié s'apparente à celui de la corrosion caverneuse [133].

Les résultats montrent également que le **transport d'espèces** dans le milieu poreux conditionne l'évolution de l'interface. Or les propriétés de transport des milieux poreux sont fonction notamment de leur degré de saturation en eau. L'évolution de l'interface métal/milieu cimentaire est donc extrêmement sensible à l'humidité relative de l'atmosphère. En effet, à degré de saturation en eau croissant, la cinétique de réduction de l'oxygène est tout d'abord sous contrôle réactionnel, puis sous contrôle mixte et enfin sous contrôle diffusionnel. Néanmoins, lorsque le mécanisme d'oxydation de l'acier et celui de la dissolution des oxydes de fer sont couplés, nous avons montré que, pour une humidité relative constante, la vitesse de corrosion est négligeable.

Pour expliquer la poursuite de la dégradation dans le temps, nous proposons alors que le mécanisme de corrosion des armatures est tributaire des variations cycliques de l'humidité relative de l'atmosphère. Ce mécanisme s'apparente donc à celui de la corrosion atmosphérique des aciers doux. Pour chaque cycle, nous proposons également, d'une part de tenir compte du transport d'ions ferreux en régime transitoire et d'autre part de considérer deux dimensions (x,y) pour décrire le système {acier,béton}. Ces deux dimensions sont l'épaisseur (x) de la couche poreuse et la longueur (y) de l'armature sur laquelle sont distribuées les zones passives et actives. Enfin, nous montrons que la dissolution des oxydes de fer dans le milieu cimentaire est possible lorsque la barrière de transport est saturée en eau. Cette vitesse est néanmoins négligeable.

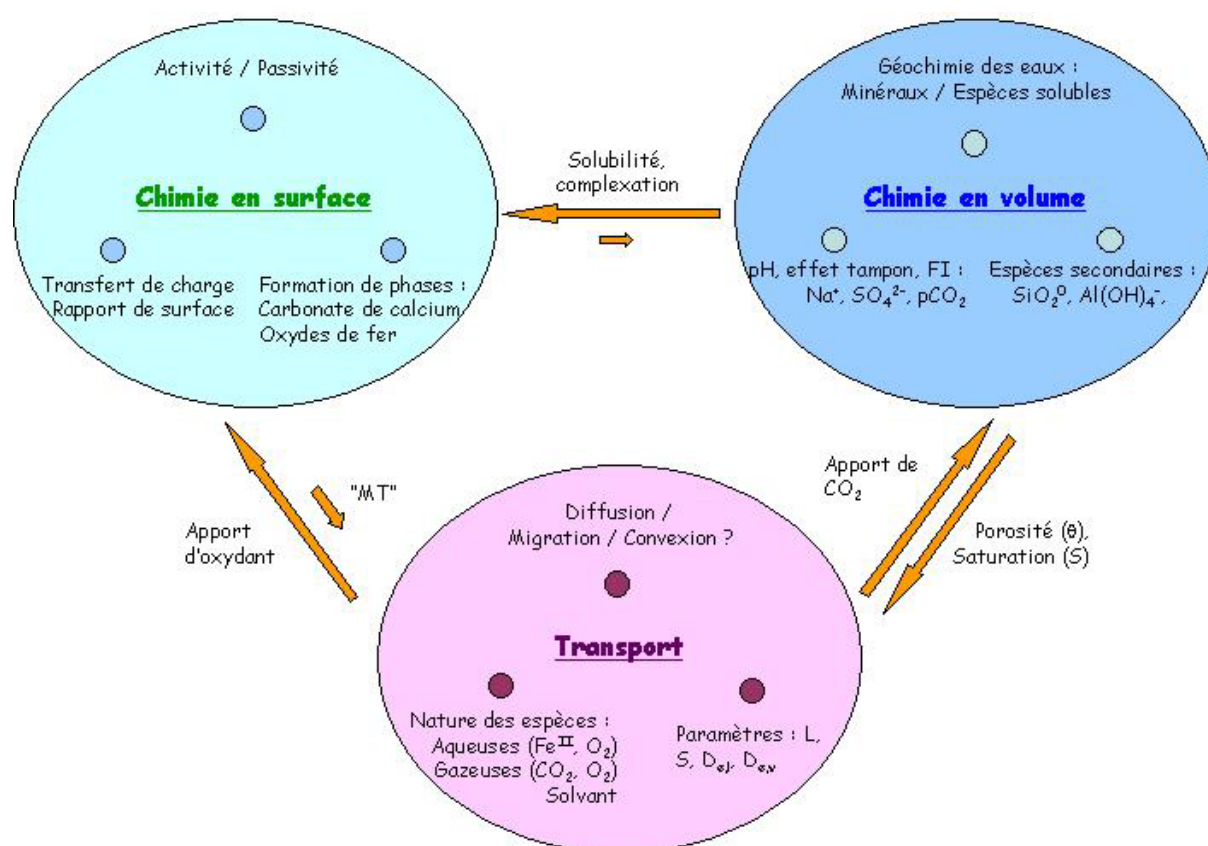


Figure c-1 : Prédiction de l'endommagement de structures en béton armé carbonaté par la corrosion des armatures : schéma des mécanismes et paramètres à considérer.

Les **modèles prédictifs de l'endommagement global** des structures en béton armé doivent disposer de modèles couplés de carbonatation, de corrosion et de mécanique. Les résultats obtenus dans le chapitre trois indiquent que le modèle de carbonatation, afin d'être couplé au modèle de corrosion, ne peut se limiter au calcul de l'avancée du front de carbonatation et au profil de saturation en eau mais doit également évaluer la chimie de la solution interstitielle, en particulier les teneurs en alcalin et en sulfate. D'autre part, il est admis dans la littérature que les modèles de corrosion et de

mécanique doivent être couplés afin de prévoir l'accélération locale de la corrosion après la date d'apparition de la première fissure. Néanmoins, il paraît nécessaire d'évaluer l'influence de ce couplage avant cette date. Il est probable que la vitesse de croissance et les propriétés de la couche d'oxyde(s) soient modifiées sous l'effet des contraintes internes générées par sa croissance.

Par ailleurs, dans le cadre de la prédiction à long terme du comportement à la corrosion d'armatures, nous avons démontré que les conditions expérimentales des **essais couplés carbonatation accélérée/corrosion** des armatures ne permettent pas d'acquérir des données quantitatives, fiables et réalistes, sur les mécanismes de corrosion pour différentes humidités relatives. En particulier, lors de ces essais, l'évolution de l'interface métal/milieu cimentaire et la chimie de la solution interstitielle sont difficilement contrôlables, respectivement pendant les périodes de carbonatation et de corrosion. Pour améliorer le protocole expérimental, nous proposons d'utiliser d'autres milieux d'essai. Par exemple, il est possible de compacter les minéraux caractéristiques d'un état de dégradation ultime d'une pâte de ciment carbonatée, ce qui permettrait de contrôler la chimie de la solution interstitielle quelle que soit l'humidité relative.

Dans ce travail, nous avons supposé que les teneurs en sulfate et en alcalin dans la solution interstitielle étaient susceptibles de varier en fonction de l'avancement de la carbonatation des hydrates du ciment. Il est donc nécessaire de préciser le mécanisme de carbonatation de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium afin de quantifier la **cinétique de relargage de sulfate** dans la solution interstitielle. En effet, quelques auteurs ont précisé les évolutions minéralogiques de l'ettringite au cours de la carbonatation mais aucune donnée n'est disponible sur la nature des espèces en solution. De manière analogue, il conviendrait d'étudier le mécanisme de carbonatation des silicates de calcium hydratés en présence d'alcalin, afin de vérifier l'hypothèse de la **fixation des alcalins** sur le gel de silice.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. TUUTTI, "Corrosion of Steel in Concrete", Swedish Cement and Concrete Research Institute, Rapport, 1982
- [2] V. L'HOSTIS, "Programme CIMETAL, interaction entre les matériaux CIMentaires et METALLiques, synthèse de l'avancement 2004", Rapport Technique CEA, RT DPC/SCCME 04-691-A (décembre 2004).
- [3] J. BARON, R. SAUTEREY, "Le béton hydraulique", presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1981,
- [4] H. F. W. TAYLOR, "Cement chemistry", 2nd Edition, Thomas Telford Publishing, London, 1997, ISBN: 0 7277 2592 0.
- [5] REVERTEGAT, ADENOT, GLASSER, DAMIDOT, STRONACH, RICHET, WU, "Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment", Rapport Européen, Contrat CCE N° FI 2W-CT.90-0035, 1997
- [6] G. MICHARD, "Chimie des eaux naturelles, Principes de Géochimie des eaux", Ed. PubliSud, 1. Ed., Janvier 2002, 460 p, ISBN 2-86600-890-1
- [7] J. COWIE F.P. GLASSER, "The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide", Advances in Cement Research, 1991/92, 4, pp 119-134.
- [8] D. DAMIDOT, F.P. GLASSER, "Thermodynamic investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ closed system at 25°C and the influence of Na_2O ", Cement and Concrete Research, 1994, 24, pp 563-572.
- [9] K. NOSHITA, T. NISHI, M. MATSUDA, T. IZUMIDA, "Sorption mechanism of carbono-14 by hardened cement paste", Material Research Society, 1996, 412, pp 435-442.
- [10] D. DAMIDOT, F.P. GLASSER, "Thermodynamic investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ closed system at 25°C and the influence of Na_2O ", Advances in Cement Research, 1995, 7, pp 129-134
- [11] A.M. DUNSTER, "An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation". Advances in Cement Research, 1989, 2, pp 99-106.
- [12] G.W. GROVES, D.I. RODWAY AND I.G. RICHARDSON, "The carbonation of hardened cement pastes", Advances in Cement research, 1990, 3, pp 117-125.
- [13] Z. SAUMAN, "Carbonization of porous concrete and its main binding components", Cement and Concrete Research, 1971, 1, pp 645-662.
- [14] J. BENSTED, "A discussion of the paper "Decomposition of synthesized ettringite by carbonation" by T. Nishikawa, K. Suzuki, S. Ito, K. Sato, T. Takebe", Cement and Concrete Research, 1992, 22, pp 719-720.
- [15] Department of Materials Chemistry, Lund Institute of Technology, "Portland Cement Clinker – Composition and Hydration", [en ligne]. Disponible sur : http://www.materialkemi.lth.se/cement/portland_cement_clinker/ettringite.html (consulté en mai 2005)
- [16] V.S. RAMACHANDRAN, "Thermal analyses of cement components hydrated in the presence of calcium carbonate", Thermochemica Acta, 1988, 127, pp 385-394.

-
- [17] M.A. TREZZA, A.E. LAVAT, "Analysis of the system $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy", *Cement and Concrete Research*, 2001, 31, pp 869-872.
- [18] G. KAKALI, S. TSIVILIS, E. AGGELI, M. BATI, "Hydration products of C_3A , C_3S and Portland cement in the presence of CaCO_3 ", *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, pp 1073-1077.
- [19] A.K. SURYAVANSHI, R.N. SWAMY, "Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements", *Cement and Concrete Research*, 1996, 26, pp 729-741.
- [20] L. ZHANG, F.P. GLASSER, "Investigation of the microstructure and carbonation of CSA-based concretes removed from services", *Cement and Concrete Research*, 2005, sous presse.
- [21] B. KROONE AND F.A. BLAKEY, "Reaction between carbon dioxide gas and mortar", *ACI Materials Journal*, 1959, 31 (Proceedings V. 56), pp497-510.
- [22] H. PÖLLMANN, H.-J. KUZEL, R. WENDA, "Solid solution of ettringites, Part I: Incorporation of OH^- and CO_3^{2-} , in $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.32\text{H}_2\text{O}$ ", *Cement and Concrete Research*, 1990, 20, pp 941-947.
- [23] S.J. BARNETT, C.D. ADAM, A.R.W. JACKSON, "An XRPD profile fitting investigation of the solid solution between ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}.26\text{H}_2\text{O}$, and carbonate ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12}.26\text{H}_2\text{O}$ ", *Cement and Concrete Research*, 2001, 31, pp 13-17.
- [24] T. GROUNDS, H.G. MIDGLEY, D.V. NOWELL, "Carbonation of ettringite by atmospheric carbon dioxide", *Thermochimica Acta*, 1988, 135, pp 347-352.
- [25] C. XIANTUO, Z. RUIZHEN, C. XIAORONG, "Kinetic study of ettringite carbonation reaction", *Cement and Concrete Research*, 1994, 24, 1383-1389.
- [26] T. NISHIKAWA, K. SUZUKI, S. ITO, K. SATO, T. TAKEBE "Decomposition of synthesized ettringite by carbonation", *Cement and Concrete Research*, 1992, 22, pp 6-14.
- [27] J. SERCOMBE, R. VIDAL, « Etude expérimentale de l'influence du degré de saturation sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les pâtes CEM I », Note Technique CEA, NT SAMRA 03-33, (2003).
- [28] M. THIERY, G. VILAIN, G. PLATRET , « Effect of carbonation on density, microstructure and liquid water saturation of concrete », Proc. 9th Eng. Conf. on Advances in Cement and Concrete, USA (Copper Mountain), 2003, pp. 481-490.
- [29] T.C. POWERS, "A hypothesis on carbonation shrinkage", *Journal of the PCA Research and Development Laboratories*, 1962, may, pp 40-50.
- [30] G. VERBECK, "Carbonation of hydrated Portland cement", *ASTM Special Publication*, 1958, N°205, pp 17-36.
- [31] W.P.S. DIAS, "Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation", *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, pp 1255-1261.
- [32] B. BARY, A. SELLIER, "Coupled moisture – carbon dioxide – calcium transfer model for carbonation of concrete", *Cement and Concrete Research*, 2004, 34, pp 1859-1872.
- [33] N. RAFAÏ, H. HORNAIN, G. VILLAIN, V. BAROGHEL BOUNY, G. PLATRET, T. CHAUSSADENT, "Comparaison et validité des méthodes de mesure de carbonatation", *Revue française de génie civil*, 2002, 6, pp 251-274.
- [34] A.A. RAHMAN, F.P. GLASSER, "Comparative studies of the carbonation of hydrated cements", *Advances in Cement Research*, 1989, 2, pp 49-54.
- [35] L.J. PAROTT, D.C. KILLOH, "Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete", *Cement and Concrete Research*, 1989, 19, pp 649-656.

-
- [36] D.J. ANSTICE, C.L. PAGE, M.M. PAGE, "The pore solution phase of carbonated cement pastes", *Cement and Concrete Research*, 2005, 35, pp 377-383.
- [37] S. DIAMOND, "Alkali Silica Reactions – Some paradoxes", *Cement and Concrete Composites*, 1997, 19, pp 391-401.
- [38] S. BÉJAOU, "Prédiction du relâchement des chlorures par transport diffusif à travers des parois de conteneur en béton CEM-I de déchets MAVL" *Rapport Technique CEA, RT-SCCME 622*, 2002.
- [39] L.J. PAROTT, "A review of carbonation in reinforced concrete", published by the Cement and Concrete Association and the Building Research Establishment, 1987, july.
- [40] P. ROUGEAU, "Les résultats d'essais croisés AFREM : Essai de carbonatation accélérée", *Rapport CERIB*, 1998.
- [41] R. MIRAGLIOTTA, "Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués - Prise en compte des effets de paroi", *Thèse de l'Université de La Rochelle*, 2000.
- [42] C. ANDRADE, M. KEDDAM, X.R. NOVOA, "Electrochemical behavior of steel bars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry", *Electrochimica Acta*, 2001, 46, pp 3905-3912.
- [43] C. ANDRADE, P. MERINO, X.R. NOVOA, "Passivation of reinforcing steel in concrete", *Materials Science Forum*, 1995, 192-194, pp 891-898.
- [44] V.K. GOUDA, "Anodic polarization measurements of corrosion and corrosion inhibition of steel in concrete", *British Corrosion Journal*, 1966, 1, pp 138-142.
- [45] 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 Composites*, 2002, 24, pp 151-158.
- [46] J. AVILA-MENDOZA, J.M. FLORES, U.C. CASTILLO, "Effect of superficial oxides on corrosion of steel reinforcement embedded in concrete", *Corrosion*, 1994, 50, pp 879-885.
- [47] J.A. GONZÁLEZ, "The behavior of pre-rusted steel in concrete", *Cement and concrete research*, 1996, 26, pp 501-511.
- [48] P. NOVAK, R. MALA, L. JOSKA, "Influence of pre-rusting on steel corrosion in concrete", *Cement and Concrete Research*, 2001, 31, pp 589-593.
- [49] C.L. PAGE, "Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marines structures", *Nature*, 1975, 258, pp 514-515.
- [50] G.K. GLASS, R. YANG, T. DICKHAUS, "Backscattered electron imaging of the steel concrete interface", *Corrosion Science*, 2001, 43, pp 605-610.
- [51] S. GOÑI, C. ALONSO, C. ANDRADE, "Relationship between resistivity, porosity and corrosion rate of rebars in concrete". *European Symposium : Corrosion and Deterioration of buildings. CSTB-CEFRACOR*. 13-16 nov. 1990.
- [52] W. LÓPEZ, J.A. GONZÁLEZ, "Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement", *Cement and Concrete Research*, 1993, 23, pp 368-376.
- [53] F. HUNKELER, "Monitoring of repaired reinforced concrete structure by means of resistivity measurements", *Materials Science Forum*, 1997, 247, pp 93-106.
- [54] G.K. GLASS, C.L. PAGE, N.R. SHORT, "Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars", *Corrosion Science*. 1991, 32, pp 1283-1294.

- [55] J.N. ENEVOLDSEN, C.M. HANSSON, "The influence of internal relative humidity on the rate of corrosion of steel embedded in concrete an mortar", *Cement and Concrete Research*, 1994, 24, pp 1373-1382.
- [56] R. WEYDERT, "Einfluss der Umgebungbedingungen auf das Instansetzungsprinzip "W" bei Korrosion infolge Karbonatisierung des Betons", *Materials and Corrosion*, 2003, 54, pp 447-453.
- [57] W. MORRIS, A. VICO, M. VAZQUEZ, S.R. De SANCHEZ, "Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements", *Corrosion Science*. 2002, 44, pp 81-89.
- [58] P. GU, Y. FU, P. XIE, J.J. BEAUDOUIN, "Effect of uneven porosity distribution in cement paste and mortar on reinforcing steel corrosion", *Cement and Concrete Research*, 1994, 24, pp 1055-1064.
- [59] C. ANDRADE, C. ALONSO, J. SARRÍA, "Corrosion rate evolution in concrete exposed to the atmosphere", *Cement and Concrete Composites*. 2002, 24, pp 55-64.
- [60] C. ANDRADE, "Weather influence on corrosion of reinforcements", proceedings of the ICC conference, Grenade, 22-27 Spt. 2002.
- [61] C.M. HANSSON, L. MAMMOLITI, B.H. HOPE, "Corrosion inhibitors in concrete-Part I : the principles", *Cement and Concrete Research*. 1998, 28, pp 1775-1998.
- [62] C. ALONSO, C. ANDRADE, "Effect of nitrite as a corrosion inhibitor in contaminated and chloride-free Carbonated mortars", *ACI Materials Journal*, 1990, 87, pp 130-137.
- [63] C. ALONSO, C. ANDARADE, J.A. GONZÁLEZ, "Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types", *Cement and Concrete Research*. 1988, 18, pp 687-698.
- [64] M.F. MONTEMOR, A.M.P. SIMÕES, M.M. SALTA, M.G.S. FERREIRA, "Carbonation of Flyash-Containing Concrete : Electrochemical studies", *Materials Science Forum*. 1995, Vol.192-194, pp 867-876.
- [65] O.S.B. AL-AMOUDI, M. MASHLEHUDDIN, "The effect of chloride and sulfate ions on reinforcement corrosion", *Cement and Concrete Research*, 1993, 23, pp 139-146.
- [66] O.S.B. AL-AMOUDI, RASHEEDUZZAFAR, M. MASHLEHUDDIN, S.N. ABDULJAUWAD, "Influence of sulfate ions on chloride induced reinforcement corrosion in Portland and blended cement concretes", *Cement, Concrete and Aggregates*, 1994, 16, pp 3-11.
- [67] P. BARTOLO-PÉREZ, J.L. PEÑA, F.H. SALAS, "Corrosion of reinforced steel bars embedded in concrete: a study of electrochemical and surface analysis", *Corrosion Reviews*, 2000, 18, pp 255-266.
- [68] K. SUDA, S. MISRA, K. MOTOHASHI, "Corrosion product of reinforcing bars embedded in concrete", *Corrosion Science*, 1993, 35, pp 1543-1549.
- [69] G.S. DUFFÓ, W. MORRIS, I. RASPINI, C. SARAGOVI, "A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years", *Corrosion Science*, 2004, 46 pp 2143-2157.
- [70] D. NEFF, S. REGUER, L. BELLOT-GURLET, P. DILLMANN, R. BERTHELON, "Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms", *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, 35, pp 739-745.
- [71] W.J. CHITTY, P. DILLMANN, V. L'HOSTIS, C. LOMBARD, "Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - a study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts", *Corrosion Science*, 2005, 47, pp 1555-1581.

-
- [72] M. STRATMANN, J. MÜLLER, "The mechanism of the oxygen reduction on rust covered metal substrates", *Corrosion Science*, 1994, Vol. 36, 327-359.
- [73] T. MISAWA, "The mechanism of formation of iron oxide and oxy-hydroxydes in aqueous solutions at room temperature", *Corrosion Science*, 1974, 14, pp 131-149.
- [74] E.B. CASTRO, C.R. VALENTINI, C.A. MOINA, J.R. VILCHE, A.J. ARVIA, "The influence of ionic composition on the electrodisolution and passivation of iron electrodes in potassium carbonate-bicarbonate solutions in the 8,4-10,5 pH range at 25°C", *Corrosion Science*, 1986, 26, pp 781-793.
- [75] T. HARUNA, K. KOMOTO, T. SHIBATA, "Effect of sulfate ion on corrosion of carbon steel in carbonate/bicarbonate solutions", *Corrosion Engineering*, 2002, Vol. 51, 485-494.
- [76] M.C. ALONSO, M.C. ANDRADE, "The electrochemical behavior of steel reinforcement in Na_2CO_3 and NaHCO_3 solutions in relation to stress corrosion cracking", *Corrosion Science*, 1989, Vol. 29, pp 1129-1139.
- [77] L. BERTOLINI, F. BOLZONI, T. PASTORE., "Behavior of stainless steel in simulated concrete pore solution", *British Corrosion Journal*, 1996, 31, pp 218-222.
- [78] T. CHAUSSADENT, "Effects on carbonate ions on corrosion of reinforcement in concrete by chlorides". Proceedings of the Eurocorr conference, Nice, France, 1996.
- [79] M. ODZIEMKOWSKI, J. FLIS, D.E. IRISH, "Raman spectral and electrochemical studies of surface film formation on iron and its alloy with carbon in $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ solution with reference to stress corrosion cracking", *Electrochimica Acta*, 1994, 39, pp 2225-2236.
- [80] J.M. BLENGINO, M. KEDDAM, J.P. LABBE, "Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in sodium carbonate-bicarbonate containing environment", *Corrosion Science*, 1995, 37, pp 621-643.
- [81] F.M. AL-KHARAFI, B.G. ATEYA, R.M. ABDALLAH, "Electrochemical behavior of low carbon steel in concentrated carbonate chloride brines" *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32, pp 1363-1370.
- [82] 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, 46, pp-2629-2649
- [83] L. LEGRAND, M. ABDELMOULA, A. GÉHIN, A. CHAUSSÉ, J-M. R. GÉNIN, "Electrochemical formatuion of a new Fe(II)-Fe(III) hydroxi-carbonate green rust : characterization and morphology", *Electrochimica Acta*, 2001, 46, pp 1815-1822.
- [84] PH. REFAIT, S.H. DRISSI, J. PYTKIEWICZ, "The anionic species competition in iron aqueous corrosion: role of various green rust compounds", *Corrosion Science*. 1997, 39, pp 1699-1710.
- [85] S.T. AMARAL, I.L. MUELLER, "Passivation of pure Iron in alkaline solution containing silicate and sulphate - Galvanostatic and Potentiostatic studies", *Corrosion Science*, 1999, 41, pp 747-758.
- [86] S. JOIRET, M. KEDDAM, "Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1 M NaOH", *Cement and Concrete Research*, 2002, 24, pp 7-15.
- [87] D.D. MACDONALD, B. ROBERTS, "The cyclic voltammetry of carbon steel in concentrated sodium hydroxide solution", *Electrochimica Acta*, 1978, 23, pp 781-786.

-
- [88] R.S. SCHREBLER GUZMAN, J.R. VILCHE, A.J. ARVIA, "The potentiodynamic behaviour of iron in alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, 1979, 24, pp 395-403.
 - [89] P. SCHMUKI, M. BÜCHLER, H. BÖHNI, "Passivity of Iron in alkaline solutions studied by in situ XANES and a Laser reflection technique", *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146, pp 2097-2102.
 - [90] R. GRAUER, B. KNECHT, P. KREIS, J.P. SIMPSON, "Die Langzeit-Korrosionsgeschwindigkeit des passiven Eisens in anaeroben alkalischen Lösungen", *Werkstoffe und Korrosion*, 1991, 42, pp 637-642.
 - [91] M. BÜCHLER, P. SCHMUCKI, H. BOEHNI, "Formation and dissolution of the passive film on iron studied by a light reflectance technique", *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144, pp 2307-2312.
 - [92] K.N. GOSWAMI, R.W. STAEHLE, "Growth kinetics of passive films on Fe, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni Alloys", *Electrochimica Acta*, 1971, 16, pp 1895-1907.
 - [93] ANDRA, "Référentiel matériaux", novembre 2001, rapport C.RP.AMAT.01060/A.
 - [94] C.R. VALENTINI, C.A. MOINA, J.R. VILCHE, A.J. ARVIA "The electrochemical behaviour of iron in stagnant and stirred potassium carbonate-bicarbonate solutions in the 0-75°C temperature range", *Corrosion Science*, 1985, 25, pp 885-897.
 - [95] E.B. CASTRO, J.R. VILCHE, A.J. ARVIA, "Iron dissolution and passivation in K₂CO₃-KHCO₃ solutions. Rotating disc electrode and XPS studies", *Corrosion Science*, 1991, 32, pp 37-50.
 - [96] D.H. DAVIES, G.T. BURSTEIN, "The effects of bicarbonate ions on the corrosion and passivation of iron", *Corrosion*, 1980, 36, pp 416-422.
 - [97] A.J. BARD, L.R. FAULKNER, "Electrochemical methods: fundamentals and applications", Wiley Ed., New York, 1980.
 - [98] C.M. RANGEL, I.T. FONESCA, R.A. LEITÃO, "Some aspects of the electrochemical behaviour of mild steel in carbonate/bicarbonate solutions", *Electrochimica Acta*. 1986, 31, 1659-1662.
 - [99] C.M. RANGEL, R.A. LEITÃO, "Voltammetric studies of the transpassive dissolution of mild steel in carbonate/bicarbonate solutions", *Electrochimica Acta*. 1989, 34, 255-263.
 - [100] B.R. LINTER, G.T. BURSTEIN, "Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions", *Corrosion Science*, 1999, 41, pp 117-139.
 - [101] S. GIORDANA, "Corrosion d'aciers faiblement alliés au silicium en solution aqueuse à 90°C. Action inhibitrice des silicates", Thèse de l'Université Paris VI, 2001.
 - [102] P.P. STAMPFL, "Ein basisches Eisen-II-III-Karbonat in Rost", *Corrosion Science*, 1969, 9, pp 185-187.
 - [103] J. GUI, T.M. DEVINE, "A SERS investigation of the passive films formed on iron in mildly alkaline solutions of carbonate/bicarbonate and nitrate", *Corrosion Science*. 1995, Vol. 37, pp 1177-1189
 - [104] J.-M. R. GÉNIN, A.A. OLOWE, PH. REFAIT, AND L. SIMON, "On the stoichiometry and pourbaix diagram of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate or sulphate containing green rust 2 : an electrochemical and Mössbauer spectroscopy study", *Corrosion Science*, 1996, 38, pp 1751-1762.
 - [105] Z.P. BAŽANT, "Physical model for steel corrosion in concrete sea structures – Application", *Journal of the structural division*, 1979, pp 1155-1166.

-
- [106] G. BALBANIC, N. BICANIC, D. DUREKOVIC, "Mathematical modeling of electrochemical steel corrosion in concrete", *Journal of Engineering Mechanics*, 1996, 122, pp 1113-1122.
- [107] G. BALBANIC, N. BICANIC, D. DUREKOVIC, "The influence of W/C ratio, concrete cover thickness and degree of saturation on the corrosion rate of steel in concrete", *Cement and concrete Research*, 1996, 26, pp 761-769.
- [108] K. TAKEWAKA, T. YAMAGUCHI, S. MAEDA, "Simulation model for deterioration of concrete structures due to chloride attack", *Journal of advanced Concrete Technology*, 2003, 1, pp 139-146.
- [109] M.T. LIANG, W.L. JIN, R.J. YANG, N.M. HUANG, "Predeterminate model of corrosion rate of steel in concrete", *Cement and Concrete Research*, sous presse.
- [110] S. AHMAD, "Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction", *Cement and Concrete Composites*, 2003, 25, pp 459-471.
- [111] I. PETRE-LAZAR, "Evaluation du comportement en service des ouvrages en béton armé soumis à la corrosion des aciers – Outil d'aide à la décision", Thèse de l'université de Laval, novembre 2000.
- [112] A. MILLARD, V. L'HOSTIS, K. BEDDIAR, Y. BERTHAUD, S. CARE, "Modelling the cracking of a reinforced concrete structure submitted to corrosion of steels – first validation of a damage model based on experimental tests", CSNI/RILEM in Workshop on use and performance of concrete in NPP fuel cycle facilities, Madrid, Espagne (15-16 mars 2004).
- [113] C. BATAILLON, "Modélisation de la corrosion généralisée d'un acier peu allié en conditions de stockage géologique profond" 2004, Rapport Technique CEA, RT DPC/SCCME 04-683-A,.
- [114] P. DILLMANN, F. MAZAUDIER, S. HOERLÉ, "Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modeling of wet-dry cycles" *Corrosion Science*, 2004, 46, pp 1431-1465.
- [115] M. STRATMANN, "The atmospheric corrosion of iron – A discussion of the Physico-Chemical Fundamentals of this Omnipresent Corrosion Process", *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1990, 94, pp 629-639.
- [116] P. ROUGEAU, "Les résultats d'essais croisés AFREM : Essai de carbonatation accélérée", CERIB, 1998.
- [117] M. STERN, A.L. GEARY, "Electrochemical polarization I: theoretical analysis of shape of polarization curves", *J. Electroch. Soc.*, 104, pp 56-63, 1957.
- [118] RILEM, "Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method", *Materials and structures*, 2004, 37, pp 623-643. Re commendation RILEM, TC 154-EMC.
- [119] C. GABRIELLI, F. HUET, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, B. TRIBOLLET, "Mesures d'impédance appliquées à l'électrochimie", *Cours Théorique*, Université Pierre et Marie Curie, UPR15, 2005.
- [120] D. NEFF, P. DILLMANN, L. BELLOT-GURLET, G. BERANGER, "Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system", *Corrosion Science*, 2005, 47, pp515-535.
- [121] J. VAN DER LEE, "Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS", *Rapport technique*, Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, juillet 1998.
- [122] J. CHIVOT, "Thermodynamique des produits de corrosion", ANDRA, février 2004, p 142, ISSN :1629-7237.

- [123] J. VAN DER LEE, « Reactive Transport with HYTEC, Users guide and tutorial », Rapport technique, Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, octobre 2004.
- [124] J. VAN DER LEE, L. DE WINDT, V. LAGNEAU, P. GOBLET, "Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC", *Computers and Geosciences*, 2003, 29, pp 265-275.
- [125] M. POURBAIX. "Atlas d'équilibres électrochimiques", Ed. Gautiers-Villars, Paris, 1963.
- [126] R.S. LILLARD, D.G. ENOS, J.R. SCULLY, « Calcium hydroxyde as a promoter of hydrogen absorption in 99.5%Fe and a fully pearlitic 0,8% C steel during electrochemical reduction of water », *Corrosion*, 2000, 56, pp 1119-1132.
- [127] D. LANDOLT, « Corrosion et chimie de surface des métaux », Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993, 552 p.
- [128] L. LEGRAND, R. MAKSOUB, G. SAGON, S. LECOMTE, J.P. DALLAS, A. CHAUSSÉE, "Electroanalytical and Kinetic Investigations on the carbonate Green Rust-Fe(III) Redox System", *Journal of The Electrochemical Society*. 2003, 150, pp 45-61.
- [129] R. DE LEVIE, "Electrochemical Response of Porous and Rough Electrodes", *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 1967, 6, pp 329-397.
- [130] G.J. BRUGG, A.L.G. VAN DEN EEDEN, M. SLUYTERS-REHBACH, J.H. SLUYTERS, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1984, 176, pp 275-295.
- [131] H. GÖHR, J. SCHALLER, C-A SCHILLER, "Impedance studies of the oxide layer on zircaloy after previous oxidation in water vapour at 400°C", *Electrochimica Acta*, 1993, 38, pp 1961-1964.
- [132] M. KEDDAM, J.J. RAMEAU, "Corrosion localisée : paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques liés au milieu", **In** : F. DABOSI, G. BÉRANGER, B. BAROUX, "Corrosion localisée", Editions de Physique, Les Ullis, 1994, p 697.
- [133] P. COMBRADE, "Corrosion caverneuse des alliages passivalbles", **In** : F. DABOSI, G. BÉRANGER, B. BAROUX, "Corrosion localisée", Editions de Physique, Les Ullis, 1994,
- [134] F. MAZAUDIER, « Etude de la porosité de différentes rouilles : bibliographie et essais exploratoires de caractérisation » Rapport Technique CEA, RT-SCCME 590, 2002.
- [135] F.P. GLASSER, « Mineralogical aspects of cement in radioactive waste disposal », *Mineralogical Magazine*, 2001, 65, pp 621-633.