Etude des processus de corrosion et de la réparation par traitement électrochimique d'extraction des ions chlorure dans les bétons armés doublement contaminés (carbonatation et chlorures)

Yolaine Tissier

▶ **To cite this version:**

Yolaine Tissier. Etude des processus de corrosion et de la réparation par traitement électrochimique d'extraction des ions chlorure dans les bétons armés doublement contaminés (carbonatation et chlorures). Génie civil. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1207 . tel-01759789

HAL Id: tel-01759789
https://theses.hal.science/tel-01759789

Submitted on 5 Apr 2018

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.

UNIVERSITÉ PARIS-EST

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Yolaine TISSIER

Ecole doctorale : Science, Ingénierie et Environnement

Etude des processus de corrosion et de la réparation par traitement électrochimique d'extraction des ions chlorure dans les bétons armés doublement contaminés (carbonatation et chlorures)

Soutenue le 3 octobre 2017 devant le jury composé de :

Abdelkarim AIT-MOKHTAR	Professeur, Université de La Rochelle	Président du jury
Carmen ANDRADE	Professeur, CSIC	Rapporteur
Jean-Paul BALAYSSAC	Professeur, Université Paul Sabatier	Rapporteur
Véronique BOUTEILLER	Chargée de recherche, Ifsttar	Directrice de thèse
Suzanne JOIRET	Chargée de recherche, UPMC	Co-directrice de thèse
Thierry CHAUSSADENT	Directeur de recherche, Ifsttar	Examinateur, Conseiller d'études
Elisabeth MARIE VICTOIRE	Ingénieur de recherche, LRMH	Examinateur, Conseiller d'études

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Yolaine TISSIER

Ecole doctorale : Science, Ingénierie et Environnement

Etude des processus de corrosion et de la réparation par traitement électrochimique d'extraction des ions chlorure dans les bétons armés doublement contaminés (carbonatation et chlorures)

Soutenue le 3 octobre 2017 devant le jury composé de :

Abdelkarim AIT-MOKHTAR	Professeur, Université de La Rochelle	Président du jury
Carmen ANDRADE	Professeur, CSIC	Rapporteur
Jean-Paul BALAYSSAC	Professeur, Université Paul Sabatier	Rapporteur
Véronique BOUTEILLER	Chargée de recherche, Ifsttar	Directrice de thèse
Suzanne JOIRET	Chargée de recherche, UPMC	Co-directrice de thèse
Thierry CHAUSSADENT	Directeur de recherche, Ifsttar	Examinateur, Conseiller d'études
Elisabeth MARIE VICTOIRE	Ingénieur de recherche, LRMH	Examinateur, Conseiller d'études

Remerciements

Ce mémoire de thèse présente les résultats d'une étude menée pendant trois ans au sein de trois laboratoires : l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports de l'Aménagement et des Réseaux (Ifsttar/SDOA), le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) et le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE UMR 8235 CNRS-UPMC). Au cours de ces travaux, les rencontres et collaborations ont donc été riches et nombreuses. Je souhaite ici remercier toutes les personnes ayant contribué à faire de cette thèse une expérience enrichissante d'un point de vue scientifique, technique et humain.

Tout d'abord je tiens à remercier mes directeurs de thèse et conseillers d'étude, Véronique Bouteiller, Thierry Chaussadent, Suzanne Joiret et Elisabeth Marie-Victoire pour leur écoute et leurs conseils lors de nos réunions ainsi que pour la confiance qu'ils ont témoigné à l'égard de mon travail. Je remercie également les membres du jury, Abdelkarim Ait-Mokhtar, Carmen Andrade et Jean-Paul Balayssac d'avoir accepté d'évaluer mes travaux et pour leurs retours lors de la soutenance.

Je remercie les membres des équipes des laboratoires EMMS et SDOA à l'Ifsttar ainsi que ceux du LISE et du LRMH pour leur accueil. Merci pour les bonjours souriants et les échanges scientifiques et techniques.
Merci à Adam Oumarou, Agathe Bourchy, André Orcesi, Anne-Sophie Colas, Badreddine Kchakech, Benjamin Terrade, Damien Surray-Faure, Franziska Schmidt, Franck Guirado, Florent Baby, Jean-Claude Renaud, Jean-François Seignol, Joël Billo, Lenaïc Baron, Lucas Adelaide, Marc Estivin, Marc Quiertan, Minh Orcesi, Mirah Rakarabo, Mohammad El Hajj Diab, Nina Coulaty, Nissrine Boujia, Pierre Argoul, Pierre Marchand, Renaud-Pierre Martin, Olfa Loukil, Valérie Fournier, Véronique Bouteiller, Yannick Tardivel, Zainab Ziani pour les cafés philosophiques.
Merci à Nina Coulaty pour son aide lorsque je n'avais pas assez de bras. Merci à Mohammad El Hajj Diab d'avoir accepté de suivre le rythme rigoureux du programme expérimental lors de son stage de master 2. Merci à Lucas Adelaïde pour son appui informatique.
Merci à l'équipe technique du laboratoire EMMS, Marc Estivin, Joël Billo, Franck Guirado, Jean-Claude Renaud et Lenaïc Baron, de m'avoir ouvert les portes de leur atelier, conseillée et formée à l'utilisation des différents appareils nécessaires à la fabrication de mes éprouvettes. Merci à Renaud-Pierre Martin pour son partage d'expérience pour m'aiguiller dans mes fabrications, les mesures de porosité accessible à l'eau…Merci à Minh pour sa gentillesse et sa grande aide dans les démarches administratives. Merci à Myriam Bouychou pour sa bonne humeur constante. Merci à Françoise Pillier d'avoir fait des essais d'analyses au MEB du Lise sur certains de mes échantillons.

Merci aux membres des autres laboratoires de l'Ifsttar, CPDM et FM2D, avec qui j'ai pu travailler. Merci à Mickaël Saillo pour sa disponibilité et son aide précieuse pour les analyses thermogravimétriques, et merci à Julien Vincent pour la réalisation de celles-ci ainsi que des

caractérisations en DRX. Merci à Bruno Zitoun, Béatrice Desrues, François Martineau et Philippe Bonnot pour leur aide lors de la prise en main des différentes machines et appareils utilisés pour les préparations d'échantillons et analyses. Merci à Jean-François Bouteloup, toujours prêt à rendre service. Merci à Issam Nour pour les nombreux bidons de traitement des déchets chimiques cédés avec le sourire. Merci à Lio pour son accueil toujours agréable.

Merci à l'ensemble des doctorants avec qui nous avons échangé sur nos expériences respectives de la thèse. Merci à Benjamin Terrade pour les nombreux services rendus, le baby sitting de mes éprouvettes en mon absence, l'aide informatique, les nombreuses discussions… Merci à Matthieu Bertin, qu'il était toujours agréable de croiser lors de nos journées bien remplies de manipulations, et merci pour les échanges de services spontanés. Merci à Thomas Touzalin, présence bienvenue les longs jours de suivi au Raman dans la salle noire du deuxième sous sol de Jussieu et merci d'être allé à la chasse aux pinces croco avec moi et d'avoir vérifié le niveau des bains de mes éprouvettes. Merci à Olfa Loukil et Lucas Bourreau, mes collègues de thèse officiels de part notre encadrante commune Véronique Bouteiller, avec qui nous avons avancé dans la thèse en parallèle et partagé des formations et congrès. Merci à Badreddine Kchakech pour ses remarques désobligeantes mais drôles sur la mise en forme de mes résultats. Merci à Laure Gatuingt, avec qui j'ai eu le plaisir de partager les mêmes goûts pour l'apprentissage et la recherche de nouvelles connaissances depuis notre master MAPE.

Merci à Elodie Guilminot, Charlène Pelé, Charlotte Devaud, Delphine Neff et Marine Bayle qui ont contribué à mon envie de me lancer dans l'aventure d'une thèse.

Merci à Danse en Seine de m'avoir permis de trouver à Paris un équilibre entre danse et sciences.

Enfin, merci à Amaury Herrera qui m'a soutenue et accompagnée tout au long de cette thèse et montré qu'il était toujours possible d'avancer même dans les moments de doute. Merci de m'avoir montré un exemple de persévérance, d'investissement continu et d'aboutissement ! Merci pour notre fille et à notre fille, Azilys, qui va arriver et qui m'a accompagnée au plus près pendant la dernière ligne droite.

Résumé

La corrosion des armatures est reconnue comme la première cause de dégradation des structures en béton armé dans les domaines du génie civil et des monuments historiques. La corrosion peut survenir lorsque le béton d'enrobage est carbonaté ou lorsque les ions chlorure sont présents en quantité suffisante au niveau de l'armature.
Les objectifs de cette thèse visent à appréhender les processus de corrosion des armatures lorsque le béton est doublement contaminé (carbonatation et ions chlorure) et d'évaluer une solution de réparation de type traitement électrochimique d'extraction des ions chlorure (ECE).
Pour répondre à ces objectifs, trois phases ont été programmées : (1) des vieillissements artificiels, (2) un traitement ECE et (3) un suivi de la durabilité du traitement. Pour chacune de ces phases, les évolutions (a) de la corrosion des armatures dans le béton, (b) des produits de corrosion à l'interface armature/béton et (c) de la matrice cimentaire ont été investiguées. L'approche scientifique de l'étude, avec des analyses multiples d'observations à différentes échelles et l'utilisation de techniques non destructives, destructives ou *in situ*, a permis de rendre compte des processus de corrosion avant et après traitement et de discuter les résultats en fonction de critères d'efficacité proposés.
L'étude a été réalisée en prenant en compte deux ciments (CEM I et CEM III/A) et en considérant deux modes de vieillissements artificiels. Trois cent vingt éprouvettes en micro-béton armé répondant à quatre formulations ont ainsi été étudiées. Les techniques principales utilisées sont des caractérisations électrochimiques non destructives, des caractérisations au MEB et EDS, des analyses destructives de déterminations quantitative pour la teneur en ions chlorure et qualitative pour l'évaluation du pH et enfin la microspectrométrie Raman qui permet de déterminer la nature des produits de corrosion *in situ*.
L'exploitation de l'ensemble des résultats a mis en évidence l'évolution des caractéristiques étudiées au cours des phases de l'étude. Avant traitement, l'enrobage béton était entièrement carbonaté et la teneur en ions chlorure libres au voisinage de l'armature était comprise entre 0,9 et 2,1% par rapport à la masse de ciment en fonction des formulations. Les courants de corrosion étaient de l'ordre de 10 µA/cm² et une épaisseur de corrosion homogène de l'ordre de 5-10 µm était observée. Lors des analyses Raman *in situ*, de la rouille verte chlorurée a été identifiée, synonyme de corrosion active. Après traitement, plus de 90% des ions chlorure ont été extraits et le pH du béton au voisinage de l'armature a augmenté (pH>9) sur une épaisseur d'environ 1 cm. Les courants de corrosion sont devenus inférieurs à 0,1 µA/cm² (niveau de corrosion négligeable). La formation de magnétite a majoritairement été observée avec néanmoins la présence résiduelle très locale de rouille verte. Aucune évolution délétère significative de la matrice cimentaire n'a été identifiée. L'efficacité du traitement a donc été démontrée. L'évaluation de la durabilité du traitement sur une période de 4 à 12 mois a montré que les caractéristiques électrochimiques restaient stables. En revanche, la diminution de l'épaisseur de béton dont le pH avait augmenté pour les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A peut laisser craindre une reprise de corrosion sur du plus long terme. Enfin, le suivi Raman *in situ*, montre des différences de la durabilité en fonction de la durée du traitement.

Abstract

Reinforcement corrosion is known as the first cause of reinforced concrete degradation in the fields of civil engineering structures and historical monuments. Corrosion occurs when concrete cover is carbonated or when chloride ions are present in sufficient quantity at the reinforcement vicinity.

The main objectives of this thesis are to investigate the corrosion processes of the reinforcement when the concrete is contaminated by carbonation as well as chloride ions and to evaluate a cathodic electrochemical treatment as a repair solution.

To meet these objectives, three phases were investigated: (1) artificial agings, (2) electrochemical chloride extraction (ECE) treatment, and (3) durability. For each of these phases, the evolutions (a) of the rebar corrosion in concrete, (b) of the corrosion products at the reinforcement/concrete interface, and (c) of the cementitious matrix were studied.

The scientific approach gathered multiple analyzes at different scales and the use of non-destructive, destructive or *in situ* technique. It allowed to study the corrosion processes before and after treatment and to discuss results according to suggested efficiency criteria.

The study was carried out taking into account two cements (CEM I and CEM III/A) and considering two modes of artificial aging. More than three hundred specimens of reinforced micro-concrete, corresponding to four concrete designs, were therefore studied. The main techniques used were non-destructive electrochemical characterizations, SEM and EDS characterizations, destructive quantitative determinations (chloride ion content) and qualitative determinations (pH evaluation), and finally Raman microspectrometry to determine the nature of the corrosion products.

The results highlighted some evolutions of different characteristics studied during the phases of the study. Before treatment, the concrete cover was entirely carbonated and the free chloride content at the reinforcement level was in the range of 0.9-2.1% by weight of cement depending on the concrete design. A 10 µA/cm² average corrosion currents was reported and a homogeneous corrosion layer thickness of about 5-10 µm was observed. During *in situ* Raman analysis, chloride green rust was identified indicating an active corrosion.

After treatment, more than 90% of the chloride ions were extracted and the thickness of the concrete which had a pH value higher than 9 around the reinforcement, was about 1 cm. The corrosion currents became less than 0.1 µA/cm² (negligible corrosion level). The formation of magnetite was mostly observed with nevertheless a local presence of residual green rust. No significant deleterious evolution of the cementitious matrix was identified. The treatment efficiency was therefore demonstrated. The evaluation of the treatment durability over a period of 4 to 12 months showed that the electrochemical characteristics remained stable. On the other hand, a decrease in the concrete area which pH increased during the electrochemical treatment was observed for CEM III/A cement which could lead to a corrosion recovery over the longer term. Finally, the *in situ* Raman study revealed differences in durability as a function of the treatment duration.

Table des matières

Introduction générale……1
Chapitre 1. Etat de l'art 5
1. Introduction 5
2. Electrochemical chloride extraction principle 7
2.1. History 7
2.2. Mechanisms of ECE 7
2.3. ECE set-up parameters 10
2.3.1. Cathode nature 10
2.3.2. Anode nature 10
2.3.3. Electrolyte 12
2.3.4. Polarization 13
2.3.5. Treatment duration 14
3. Techniques to determine treatment efficiency and durability 15
3.1. Non destructive techniques 15
3.1.1. Visual observations 15
3.1.2. Electrochemical measurements 15
3.1.3. Chloride determinations 16
3.1.4. Electrolyte pH determination 17
3.1.5. Mechanical characterizations 17
3.2. Destructive analyses 17
3.2.1. Autopsies 17
3.2.2. Corrosion evaluation 17
3.2.3. Concrete chloride content 18
3.2.4. pH 18
3.2.5. Concrete caracterization 18
3.2.6. Mechanical tests 19
4. ECE efficiency results 19

4.1. Chloride extraction 19
4.2. Repassivation of the reinforcement 23
4.3. Influencing factors 23
4.3.1. Concrete properties 23
4.3.2. Reinforcement 24
4.3.3. Structure design 25
4.3.4. Chloride characteristics 26
4.4. Limitations of the ECE treatment 26
5. Side effects 27
5.1. Modifications of concrete characteristics 28
5.1.1. Porosity 28
5.1.2. Resistivity 28
5.1.3. Ion distribution 28
5.1.4. New phases formed 29
5.2. Potential risks on the structure properties 30
5.2.1. Hydrogen generation 30
5.2.2. Loss of mechanical properties 31
5.2.3. Alkali silica reaction (ASR) 32
5.2.4. Aesthetics 33
6. Long term efficiency of ECE based on laboratory studies 33
7. Field results 35
8. Technical specification 36
9. Modelling 37
10. Conclusion 40
Chapitre 2. Programme expérimental 45
1. Protocole expérimental 45
2. Corps d'épreuve 47
2.1. Formulation du micro-béton 47
2.1.1. Ciments 48

2.1.2. Granulats 48
2.1.3. Armatures 48
2.2. Fabrication des corps d'épreuve en micro-béton armé 49
2.2.1. Dimensions des éprouvettes 49
2.2.2. Préparation des armatures 50
2.2.3. Coulage des éprouvettes 51
2.2.4. Propriétés mécaniques 52
2.3. Vieillissements artificiels 53
2.3.1. Carbonatation 53
2.3.2. Modes d'apport d'ions chlorure 54
3. Traitement électrochimique cathodique 57
3.1. Paramètres ECE 57
3.2. Montage ECE en série et monitoring 58
4. Durabilité du traitement ECE 59
5. Caractérisations des éprouvettes au cours du suivi 62
5.1. Caractérisations électrochimiques 64
5.1.1. Préparation des échantillons 64
5.1.2. Méthodologie 65
5.2. Caractérisations au Microscope Electronique à Balayage 68
5.2.1. Principe 68
5.2.2. Préparation des échantillons 69
5.3. Dosage des ions chlorure 70
5.3.1. Principe 70
5.3.2. Préparation des échantillons pour le dosage des ions chlorure dans le micro-béton 71
5.3.3. Dosage des ions chlorure dans l'électrolyte 71
5.4. Mesures de pH 72
5.5. Caractérisations « *in situ* » au microspectromètre Raman 72
5.5.1. Principe 72

5.5.2. Préparation des éprouvettes pour le suivi *in situ* au microspectromètre Raman 74
5.5.3. Configurations de travail 76
5.6. Caractérisations complémentaires 79
5.6.1. Porosité accessible à l'eau 79
5.6.2. Module dynamique de déformation longitudinale 80
5.6.3. Analyses thermiques 80
5.6.4. Diffraction des rayons X 81
Chapitre 3. Processus de corrosion 85
1. Introduction 85
2. Etat de corrosion des armatures dans le micro-béton 86
2.1. Caractérisations électrochimiques 86
2.2. Autopsies 89
2.3. Dosage des ions chlorure 92
3. Etude des produits de corrosion (faciès et nature) par microscopie électronique à balayage et spectroscopie Raman 95
3.1. Caractérisations au MEB couplé à l'EDS 95
3.1.1. Eprouvettes saines, chlorurées ou carbonatées 95
3.1.2. Eprouvettes chlorurées et carbonatées 98
3.2. Caractérisation au microspectromètre Raman 103
3.2.1. Analyse ex-situ 103
3.2.2. Analyse *in situ* 107
4. Caractérisation du micro-béton d'enrobage 110
4.1. Propriétés macroscopiques du micro-béton 111
4.1.1. Porosité accessible à l'eau 111
4.1.2. Module dynamique de déformation longitudinale 112
4.2. Caractérisations en analyses thermiques et en DRX 113
4.2.1. Analyses thermiques 113
4.2.2. DRX 117
4.3. Caractérisations au MEB couplé à l'EDS 119

5. Discussion et conclusions 123
Chapitre 4. Traitement ECE : mise en œuvre, efficacité et impact 129
1. Introduction 129
2. Mise en œuvre et suivi 130
3. Extraction des ions chlorure et évolution du pH 132
3.1. Extraction des ions chlorure 132
3.2. Evolution du pH 136
4. Etat de corrosion des armatures 139
4.1. Caractérisations électrochimiques 139
4.1.1. Suivi de la dépolarisation des éprouvettes après traitement 139
4.1.2. Evolution des caractéristiques électrochimiques en fonction de la durée du traitement 140
4.2. Autopsies 144
5. Etude microscopique de l'interface acier/micro-béton – faciès et nature 146
5.1. Caractérisations au MEB couplé à l'EDS 146
5.2. Caractérisation au microspectromètre Raman 153
5.2.1. Analyses ex-situ sur surfaces polies 153
5.2.2. Analyses *in situ* 155
6. Caractérisation du micro-béton d'enrobage 161
6.1. Porosité accessible à l'eau et module dynamique de déformation longitudinale 161
6.2. Caractérisations par analyses thermiques et DRX 162
6.3. Caractérisations au MEB couplé à l'EDS 165
7. Discussion et conclusions 167
Chapitre 5. Durabilité 177
1. Introduction 177
2. Evolution des caractéristiques électrochimiques 178
3. Evolution du pH 181
4. Evolution des produits de corrosion 182
4.1. Autopsies 182

4.2. Caractérisations au MEB couplé à l'EDS 184

4.3. Analyses *in situ* au microspectromètre Raman 190

5. Discussion et conclusions 192

Conclusions générales et perspectives……197

Annexe 1. Fabrication des éprouvettes en micro-béton 211

Annexe 2. Spectres Raman de référence 235

Annexe 3. Ensemble des résultats obtenus par analyses thermiques.....241

Annexe 4. Suivi des tensions individuelles et écarts-types 251

Annexe 5. Efficacité du traitement électrochimique.....253

Annexe 6. Suivi de dépolarisation de l'ensemble des éprouvettes.....259

Annexe 7. Résultats obtenus par analyses au MEB/EDS avec l'électrolyte «eau» 263

Annexe 8. Résultats DRX – électrolyte «eau» 289

Annexe 9. Durabilité – Evolution des caractéristiques électrochimiques 291

Introduction générale

Introduction générale

Une des principales causes de dégradation des structures en béton armé est la corrosion des armatures. Cette corrosion survient généralement lorsque le béton est carbonaté jusqu'à l'armature (pH inférieur aux conditions de passivité de l'armature) ou lorsque des ions chlorure sont présents en quantité suffisante au niveau de l'armature (dépassivation localisée de l'armature) [1, 2]. Dans le premier cas une corrosion généralisée est observée, dans le second il s'agit d'une corrosion piqûrante. Les phénomènes de corrosion ainsi que les traitements de réparation associés à ces deux contaminations sont souvent étudiés séparément. Or, des cas de contamination combinée peuvent être rencontrés que ce soit dans le domaine des monuments historiques ou celui des ouvrages d'art.

Pour les structures anciennes, les ions chlorure peuvent être présents depuis le gâchage lorsque des matériaux chlorurés (sable de plage, eau de mer, ciments avec additions …) ou un adjuvant chloruré de type $CaCl_2$ (aujourd'hui interdit) ont été utilisés lors de la fabrication et la carbonatation a ensuite pu progresser "naturellement" avec le temps. La double contamination du béton armé (pénétration des ions chlorures et carbonatation) peut également se produire pour des structures exposées à certaines classes d'exposition [3] telles que XS3 (exposition à l'eau de mer avec une alternance humidité/séchage, cas des zones de marnage, projection d'eau de mer, embruns) et XD3 (exposition à des ions chlorure d'origine autre que marine (sels de déverglaçage par exemple) avec une alternance humidité/séchage).

Dans le cadre du projet européen Redmonest, un recensement des monuments historiques français en béton armé a été réalisé et leur exposition a notamment été renseignée. Ainsi, il a pu être mis en évidence qu'environ 16% avaient été construits en environnement maritime, mais surtout 10% en environnement à la fois urbain et en bord de mer ce qui représente une part non négligeable des monuments en France. Pour exemple, une double contamination a récemment été diagnostiquée par le Laboratoire des Monuments Historiques (LRMH) sur les façades et la charpente en béton de l'Hôtel de ville du Touquet (1929/1931, Pas de Calais) ainsi que pour la Villa Eileen Gray (1926/1929, bord de mer, Alpes-Maritime, Roquebrune Cap Martin). Des premiers essais de traitement électrochimique cathodique (ECE) ont également été effectués sur la sculpture Le Signal située dans le port du Havre (Figure 1).

Figure 1 : Sculpture "Le Signal" (1959/1969) située sur le port du Havre et présentant une double contamination (ions chlorure et carbonatation).

La présente étude a deux objectifs principaux. Le premier est de mieux connaître la corrosion des armatures dans un béton doublement contaminé en tenant compte du ciment utilisé et de l'ordre temporel de contamination pour identifier d'éventuelles spécificités. Le second objectif est d'appliquer un traitement électrochimique cathodique d'extraction des ions chlorure (ECE) afin d'étudier son efficacité et sa durabilité dans le cas d'une double contamination mais également de détecter ses éventuels effets négatifs. Des mesures électrochimiques régulières ont été réalisée sur des corps d'épreuves en micro-béton armé dans le but d'étudier l'évolution de la corrosion et différentes analyses destructives ont permis de définir l'évolution des caractéristiques de la couche de corrosion et des propriétés du béton d'enrobage. Ces résultats et leur analyse visent à améliorer les connaissances dans le domaine de la protection et de la conservation des ouvrages en béton armé et notamment de proposer des pistes d'amélioration des recommandations.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres. Le premier chapitre correspond à un état de l'art de la technique électrochimique d'extraction des ions chlorure du béton armé. Il rend compte des paramètres utilisés, des techniques d'analyses employées et discute les différents résultats publiés dans la littérature. Le second chapitre présente le programme expérimental choisi, les corps d'épreuve en micro-béton armé et les techniques d'analyses utilisées (non-destructives, destructives et in situ). Quatre formulations ont été choisies afin d'étudier l'impact du type de ciment (CEM I ou CEM III/A) et des modes de vieillissements artificiels pour obtenir la double contamination (chloruré au gâchage puis carbonaté ou carbonaté puis chloruré par immersion/séchage) sur les résultats obtenus lors des trois étapes suivantes :

- Corrosion résultant des vieillissements artificiels,
- Traitement ECE,
- Suivi de la durablité du traitement.

Les trois chapitres suivants sont consacrés à la présentation, à l'analyse et à la discussion des résultats obtenus lors de chacune de ces trois étapes.

Chapitre 1. Etat de l’art

Chapitre 1. Etat de l'art

Ce premier chapitre, rédigé en anglais, constitue une version provisoire d'une publication d'un état de l'art du traitement électrochimique d'extraction des ions chlorure du béton armé qui sera soumise dans une revue à comité de lecture international.

1. Introduction

Since the second half of the last century, steel corrosion is recognised as the main deterioration of reinforced concrete structures found in civil engineering constructions (bridges, tunnels, dams,...), in habitation (buildings, car parks,...), and in historical monuments (churches, sculptures,...) [1, 2, 4, 5]. As soon as the concrete is cast, steel is passivated due to the high alkaline pH (close to 13). During the service life of reinforced concrete structures, in the presence of oxygen and water, steel can corrode once the steel/concrete interface is contaminated by chloride ions or once the concrete cover is completely carbonated. The anodic reaction occurring at the rebar leads to corrosion products which volume is higher than the former iron metal and therefore crack formation occurs in concrete when stress exceeds its tensile strength. From the structural point of view, the reduction of the rebar section and the debonding of the rebar/concrete interface can cause a decrease of the loading capacity. Moreover the spalling or the delamination of the concrete can cause a danger to the users. Finally a collapse of the structure may happen.
Chloride-induced corrosion is particularly encountered when the reinforced concrete structure is exposed to marine environment or de-icing salts. In these cases, chlorides penetrate the concrete cover from the outside surface to the inner steel/concrete interface. Chloride ions may also have been introduced during the mix and therefore be more homogeneously distributed within the concrete cover. For example in old structures, chloride-based admixtures were sometimes used as setting accelerators (now prohibited) or in the case of coastal constructions, marine sand could be used.

In order to avoid chloride-induced corrosion, preventive solutions [6, 7] were studied such as insulation of the steel rebar by a protective coating (epoxy, electroplating, galvanised…), use of stainless steel, appropriate formulation of the concrete in order to delay the arrival of the aggressive species, increased concrete cover, use of corrosion inhibitors [8-10], and use of concrete cover coatings.

Maintenance and/or rehabilitation repairs must also be provided for reinforced concrete structures suffering from corrosion [5-7]. The conventional "patch repair" method, consisting in replacing the non-adhesive contaminated concrete and also the rebar when needed, has been extensively used. However, from the CONREPNET project, a 50% failure of this conventional repair has been attributed to incompatibilities between the original concrete and the restored one (in a 2-5 years delay) and to galvanic cells in the vicinity of the treated zones and the non-treated zones (5 to 10 years delay), [11]. For the maintenance of infrastructures such as bridges, the patch repair becomes non relevant when the contamination is beyond the rebar depth. Moreover, for historical monuments, replacement of original materials is not in accordance with restoration principles (Venice charter).

In the case of chloride contaminated reinforced structures, electrochemical treatments such as Cathodic Protection and Electrochemical Chloride Extraction can be used as preventive solution before active corrosion takes place and/or as maintenance/rehabilitation repairs for already contaminated structures that are corroding.
In the case of electrochemical treatment, only the concrete non-adhesive to the steel needs to be removed and repaired because the steel protection will be ensured by the polarisation and because the chloride ions will migrate from the steel to the outside of the concrete due to the electrical field.

Cathodic Protection (CP) of steel in concrete is a technique that has been demonstrated to be successful in appropriate conditions [12]. CP aims to decrease the corrosion rate of the steel and for this purpose the steel/concrete potential should be lowered (more electronegative) lower than the pitting potential (prevention) or than the protection potential (repair of old structures). Typical applied current density (considering the steel surface) is in the range of 0.2 to 2 mA/m² for prevention and in the range 2 to 20 mA/m² for protection. CP is a lifetime treatment and it needs a relevant monitoring to assess its efficiency based on several criteria.

Electrochemical Chloride Extraction (ECE), also known as desalination or electrochemical chloride removal, aims to remove chloride ions from the concrete cover in particular at the concrete/steel interface by applying a current density of about 1 A/m² of steel (about 100 times higher than in the case of CP) but for a limited time (4 to 8 weeks) [13].

The aim of this review is to gather results of Electrochemical Chloride Extraction (ECE) applied to reinforced concretes obtained in laboratory as well as on-site. In the first part, after

introducing the ECE treatment, parameters are presented. In the second part, the ways of determining the efficiency of the treatment are discussed. The results of studies based on several parameters such as those of the structure, the concrete, the chloride content,.. are discussed in the third part. The fourth part focuses on the potential side effects of the ECE treatment. Long term efficiency, field results and technical specification are discussed in the three following parts. Modelling is presented in the ninth part. Finally, conclusions, outlooks, and research to come close this review.

2. Electrochemical chloride extraction principle

2.1. History

First trials of electrochemical chloride extraction treatment were led in the USA by the Federal Highway Administration in the middle of the 70's [14-16] (with high dc voltages up to 220 V) but it did not see much practical application for 20 years. In the early 80's, in Europe, various patents from the Norwegian company Noteby [17, 18] and a paper on the ECE treatment [19] were published. In the early 90's the knowledge of ECE was developed under the Strategic Highways Research Program (SHRP) [20-24] and by the Norwegian Concrete Technologies company with its patent "NORCURE^{TM}" (for vertical surface and using low voltages, 30V) [17]. In 1994, the interest of this treatment in repairing reinforced concrete contaminated by chloride ions was recognized in Pocock's publication [25] as an alternative repair option. Two European research actions COST 509 and COST 521 also dealt with the ECE treatment in 1997 [6] and in 2003 [7]. In 1998, Mietz published a state of the art report on the electrochemical treatments including the electrochemical chloride extraction [26].

2.2. Mechanisms of ECE

The aim of the ECE is to remove chloride ions from the concrete cover and more particularly from the steel/concrete interface in order to recover the passivity of the rebars. Figure 2 shows a schematic representation of the ECE set-up when a direct current source is used[1)]. The rebar acts as a cathode and is therefore connected to the negative pole of the direct current source whereas the anode (located at the top surface of the concrete) is connected to the positive pole. During ECE it is important to minimize the circuit resistance between the cathode and the anode and to maintain a buffered pH. Usually an electrolyte ensures this role according to three different methods: surface mounted-tanks, cellulose fiber, and

[1)] To the authors' knowledge, no paper based on sacrificial anode has been published.

synthetic felt mats. Due to the electrical field, anions migrate towards the positive pole (anode and electrolyte on top of the concrete) and cations migrate towards the negative pole (at the vicinity of the rebar). The protection of the steel rebar is ensured by the polarisation. Figure 3 gives a schematic representation of the electrical field obtained during the treatment which underlines that the maximal extraction efficiency is obtained in the area directly below the anode and above the reinforcement. Moreover, it can be noticed that little chloride can be removed from behind the reinforcement [26].

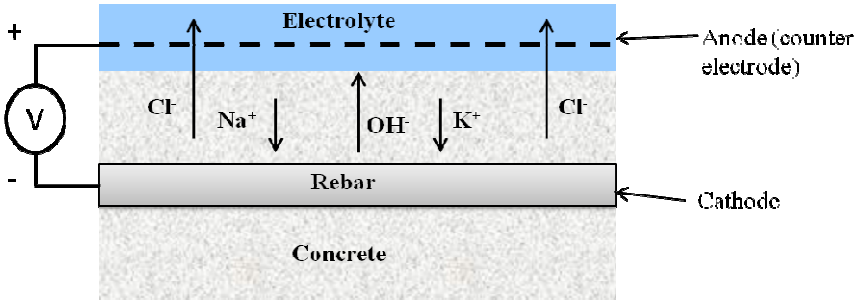


Figure 2 : Schematic representation of ECE.

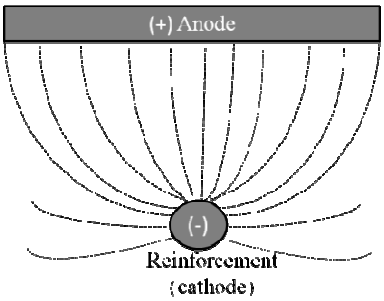


Figure 3 : Schematic representation of streamlines in an inhomogeneous field between bar and surface [26].

The electrical potential difference between the anode and the cathode can cause the following reactions [26-29] at different locations of the set-up (anode, electrolyte, cathode and concrete cover):

- At the anode, oxygen and chlorine gas are formed:

$$2H_2O \rightarrow 4e^- + O_2 + 4H^+ \qquad \textit{Equation 1}$$

$$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^- \qquad \textit{Equation 2}$$

$$2Cl^- \rightarrow 2e^- + Cl_2 \qquad \textit{Equation 3}$$

The reaction (Eq. 1) is favoured when pH>7 and the reaction (Eq. 3) is favoured when pH<4. The electrolyte nature is thus important. Indeed, significant chlorine gas production should be avoided for safety and environmental concerns.

- At the cathode, hydroxyl ions are generated by electrolysis:

$$2H_20 + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad \textit{Equation 4}$$

$$H_2O + e^- \rightarrow H°_{ads} + OH^-; \qquad 2H_{(ads)} \rightarrow H_2 \uparrow \qquad \textit{Equation 5}$$

The reaction (Eq. 4) takes place slowly since the availability of oxygen in concrete is limited. Indeed, at the cathode (in the concrete), little oxygen is initially present and oxygen diffuses slowly from the outside. Thus reaction (Eq. 5) predominates [30]. If hydrogen gas is produced, it can increase the local pressure and eventually promote concrete cracking. Regarding the hydrogen embrittlement risk for rebars, lower strength steels used for reinforcement are not as susceptible as high strength steels used for prestressed cables (part 5.2.1).

- Within the electrolyte, hydrochloric acid is formed:

$$H_2O + Cl_2 \rightarrow HCl + HClO \qquad \textit{Equation 6}$$

- Inside the concrete cover there is a migration of the ions due to the electric field:

The anions (Cl^- and OH^-) migrate from the reinforcement to the surface and cations (K^+, Na^+…) migrate from the surface and/or the electrolyte into the concrete and eventually close to the reinforcement. Hydroxyl ions can also react with cations such as Na^+ and K^+ to form sodium and potassium hydroxides. It is to be noticed that the amount of chlorides around the rebar can decrease quickly during the treatment but that formed OH^- competes with chloride migration. It is also important to note that accumulation of alkaline ions can cause a risk of alkali-silicate reaction if the concrete contains reactive aggregates (part 5.2.3).

With this electrochemical treatment the rebar protection against corrosion is expected thanks to a lowering of the thermodynamic potential of the steel, a decrease of the chloride content and a pH increase at the concrete/steel interface. Theoretically, the rebar should repassivate if the concentration of chlorides in its vicinity reaches a value below the threshold value of 0.4% by weight of cement [31].

2.3. ECE set-up parameters

In this section, each component of the ECE treatment (Figure 2) is presented and some important features are explained.

2.3.1. Cathode nature

In almost all cases, the cathode is the rebar as the cathodic treatment aims to protect the reinforcement from corrosion and to extract chloride ions from the rebar to the outside concrete or electrolyte [14, 15, 20, 21, 30, 32-50].

In the case of chloride presence behind the rebar, Arya et al. [40] used an external cathode placed at the face remote from the source of chloride (Figure 4). By connecting both the embedded bar and the external platinised titanium mesh (immersed in water) as cathodes, the chloride extraction reached 55% instead of 40% with the conventional set-up.

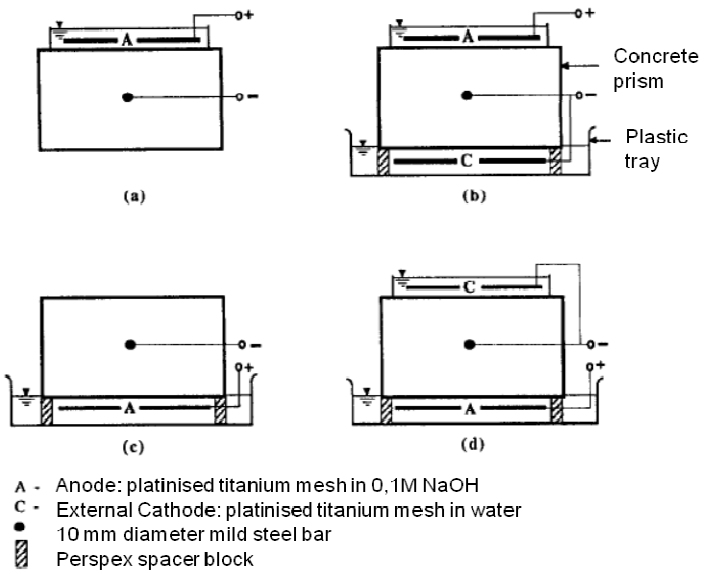


Figure 4 : Different set-up tested by Arya et al. [40].

To avoid an eventual bond strength loss, Chang [71] also added an external platinised titanium mesh to the rebar cathode according to six different setups. In terms of chloride extraction efficiency, results depended more on the anode location (impact of gravity potential on moisture migration) than on the use of an external cathode.

2.3.2. Anode nature

In the case of ECE treatment, to be fully functional the anode has to satisfy various criteria [5]. The anode must distribute the required current throughout the area to be repared during the entire treatment duration. Moreover, it must be corrosion resistant and should not impact the concrete surface appearance. Finally it should have a low installation cost.

During their preliminary study in 1976, Slater et al. [14] tested platinized titanium, titanium, and graphite as anode in a 0.1 N calcium hydroxide solution. Platinized titanium was found to be the most adapted anode material as it satisfied criteria unlike graphite which disintegrated at high current densities and titanium whose electrocatalytic activity was poor.

Because of its low price, steel has been tested but its use should be avoided because of its fast consumption during the treatment and the presence of induced rust spots on the concrete surface [21].

Nowadays, the most reliable and widely used anode is titanium activated with oxides or coated with different metals[14, 20, 30, 32-38, 40-56, 59, 60, 62-66, 68, 70-76]. This anode in the form of mesh, wire or strip is suitable to protect various shapes of concrete structures (vertical, horizontal or curved surfaces (top or under sides).

Ueda et al. [62] used a titanium mesh cast in a ductile fiber (PE or PVA) reinforced cementitious composite (DFRCC) which adhesion on a prepared concrete surface was improved. At the rebar level the chloride extraction efficiency was close to 75%, but chlorides were accumulated in the DFRCC layer and therefore could re-diffuse.

A less used anode refers to a conductive anode which is composed of a graphite anode with carbon cement paste (CCP) (applied [59] or sprayed [64, 67]). Pérez et al. [59] worked on the viability of using a graphite anode with its conductive cement paste (CCP) instead of a classical Ti-RuO_2 mesh anode. Although the chloride extraction was similar for both types of anodes, an accumulation of chloride ions appeared in the CCP layer which could eventually re-diffuse into the concrete cover. It is to notice that the conductive anode does not allow half-cell potential mapping measurements since the conductive layer homogenizes the potential values.

Canon et al. [64, 67] and Carmona et al. [67] recently studied the feasibility of the use of a sprayed conductive graphite powder-cement paste as anode which allows working on various surface shapes and inclinations and therefore makes the application of ECE easier. The results showed that the chloride extraction efficiency was similar to the titanium-based anode. Moreover, unlike the anode suggested by Pérez et al. [59] this sprayed layer was able to retain moisture up to 10-12h but did not retain chlorides. Thus it has to be removed at the end of treatment and can't be re-used as the Cl^- accumulated at the anode can rediffuse into the concrete, its durability is also questioned (layer damaged by the anodic reactions).

Finally, Zhu et al. [69] studied the application of a conductive carbon-fiber-reinforced polymer (CFRP) anode in form of a mesh because of its good mechanical properties, durability, conductivity and electrochemical stability. They found similar results with those obtained with an activated titanium mesh anode in term of chloride extraction.

2.3.3. Electrolyte

For the ECE treatment, the electrolyte plays three main roles. Firstly, it ensures the electrical continuity between the anode and the cathode inside the concrete. By providing a sufficient humidity to decrease the resistance of the concrete, the voltages to be used are lowered and the ionic migration is improved. In order to maintain the moisture level throughout the duration of the treatment, tanks or sprayed cellulose fiber, for example, can be used. The workability of such a system is also of concern so that the treatment can be applied on horizontal as well as on vertical surfaces. Secondly, it should provide an alkaline pH buffer to impede the acidification near the anode. Thirdly, it should be able to trap the chlorine gas which is hazardous to health. Finally, the choice of the electrolyte is also based on safety, environmental issues, and on cost.

The two most widespread electrolytes for ECE are water (tap or deionised water for laboratory tests) [30, 32, 37, 43, 46, 51, 52, 57, 58, 61, 64, 67, 74, 77, 78] and saturated calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$) solution [14, 21, 33, 34, 37, 38, 46-48, 50, 53, 55, 56, 58, 69, 72-74, 78-80]. Saturated calcium hydroxide solution is consistent with the requirement for a buffered medium or relatively high pH value to prevent acid attack of the concrete and for its ability to reduce the development of chlorine gas. When some authors [37] consider that there is no difference of efficiency between tap water and saturated calcium hydroxide solution, others [30, 58] found that tap water allows improving the removal efficiency in the areas of most severe chloride contamination and increasing the long term efficiency of the treatment. The study of Monteiro et al. [81] reported that the use of tap water as the electrolyte caused high polarization of the reinforcing bars, the use of an alkaline solution was thus recommended to reduce the solution resistance and therefore the polarization of the anode.

Some other electrolyte solutions were also studied. Polder et al. [34] ,comparing a 1 molar sodium carbonate (Na_2CO_3) solution with a saturated calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$) solution, found a better extraction with calcium hydroxide for the same duration of treatment even as early as 6 days after the beginning of the treatment (around 30% more). Moreover changes in pore solution composition were more significant with sodium carbonate electrolyte (increase of sodium and potassium concentration and unexpectedly in sulphate and carbonate). Arya et al. [40] studying a NaOH solution renewed every 2-3 days (to maintain its alkalinity) found extraction percentages between 55% and 65%. Nevertheless, Polder et al. [37] only obtained 35% of extraction with the same electrolyte.

From Ihekwaba et al. [79] study using sodium borate solution which provided a good buffering effect for a significant amount of charge passed [23], up to 80% of chlorides were extracted. Bouteiller et al. [82] also used sodium tetraborate for extracting chloride from a

reinforced concrete beam (4 cm cover) exposed during 40 years to a marine environment in France. The treatment allowed the removal of free chlorides up to 70% close to the steel, 50% in the intermediate cover and 5% at the concrete surface. Despite these results, sodium based electrolytes are less used because they can increase the risk of alkali-silica reaction by providing an important amount of alkaline ions [82].

Finally, lithium borate solution was also studied as electrolyte since lithium ions have demonstrated their ability to limit ASR [20, 62, 63, 66].

In his thesis, within the same experimental conditions, Orellan [83] classified different electrolytes from the most effective to the less effective in term of chloride extraction: tap water (60%), sodium based electrolyte (54%), calcium and lithium based electrolytes (40%).

2.3.4. Polarization

The polarization between the anode and the rebar must allow the cathodic protection of the rebar. Moreover, due to the created electric field, chloride ions that are present inside the concrete cover will be removed to outside the concrete cover surface (usually in the electrolyte) [84].

Results from the literature are difficult to compare because the polarisation processes are different. When using galvanostatic process, current density (expressed in A/m²) are reported to a concrete surface [22, 30, 33, 38, 52, 58, 59, 63, 64, 74, 75, 78], a steel surface [19, 34, 35, 37, 44-46, 48-51, 54-57, 60, 62, 67-69, 76-78, 85], or in several cases with no mention of the belonging surface [32, 47, 53, 66, 72, 73, 84, 86, 87]. When using a potentiostatic process the parameter is expressed in voltage [14, 20, 22, 40, 47, 61, 65, 70, 71, 80]. Moreover, for both galvanostatic and potentiostatic polarizations, some authors used an intermittent polarisation process rather than a continuous one [14, 30, 32, 51-53, 57, 58, 78].

In most studies, galvanostatic polarization is applied. Usually a current density of 1A/m² of steel surface is chosen because it allows a good efficiency of chloride extraction without damage risks for the structure [41, 60, 88]. Among various studies with applied current varying mostly between 1 to 4 A/m² of rebar surface, Yeih et al. [54] studied the proper selection of the current applied during ECE according to concrete properties (varying between 1 to 8 A/m² of rebar surface). They found that to achieve 0.3% remaining chloride ions concentration (maximum extraction efficiency obtained) a higher value was required when the concrete cover was thicker or the w/c ratio lower. In this last case the specimen had a denser microstructure and thus the diffusivity of ions became more difficult. The current applied could be adjusted depending on the concrete cover thickness and/or the w/c ratio and/or initial chloride ions content taking into account the bond loss risks. They thus

suggested creating a database (with different initial chloride content and w/c ratio). Kim et al. [68] also studied the optimisation of current density applied (varying between 0.25 to 0.75 A/m² of rebar surface). They observed that an increase in the current density resulted in an increase in the half-cell potential and a decrease in the corrosion rate, and that the influence of current density on the chloride removal was marginal once the treatment was applied.

On the other hand, some authors chose a potentiostatic polarization (from 8 to 120V) [14, 40, 47, 61, 65, 70, 71, 80] with maximum value on field of 50 V for safety reason [20, 21]. Martinez et al. [70] wanted by this way to monitor the efficiency of ECE treatment based on the total electrical charge applied and the determination of standardized minimum value needed depending on the specimen characteristics. Chang [47] compared results obtained by applying a potential or a current and he found that the bond degradation observed for 5 V (20%) was in the same range as the one observed for 18.8 A/m² (no mention of the belonging surface).

Regarding intermittent polarization, Elsener et al. [57] suggested that a break of the current is needed, when removal had become less efficient, to let time for more chlorides to dissolve and increase the efficiency of the treatment during a second phase. Ihekwaba [78] suggested that the necessity of more than a single ECE application depends on shape/geometry and placement depth of reinforced system. Meanwhile, Tritthart [30] observed that in the case of extremely high chlorides contamination (up to 16%mass of cement) no bound chlorides are dissolved during current interruption of current flow (98 days). This seems to indicate that chloride binding is not the primary factor of chloride removal efficiency (but OH^- ions concentration). Applying ECE in various steps should allow reducing significantly the charge required and thus risks of undesirable side-effects due to the electrochemical treatment.

2.3.5. Treatment duration

Treatment duration is often chosen between 2 weeks and 8 weeks [19, 20, 30, 32-34, 37, 40, 44-50, 52-60, 62-64, 66, 68, 69, 71-78, 84, 86, 89]. It was observed that extraction rate was highest at the beginning of the treatment [40, 50, 51, 53]. Some authors [30, 53] explained this phenomenon by the formation of OH^- competing with chlorides as charge carriers.

Sometimes the treatment lasts more than 15 weeks [32, 35, 67, 69, 70, 86, 87]. Abdelaziz et al. [58] and Liu et al. [90] recommended to prolong the period of treatment along with increasing the amount of impressed current to reduce the amount of re-diffused ions.

3. Techniques to determine treatment efficiency and durability

The efficiency of ECE relies on demonstrating the chloride removal out of the concrete and particularly at the steel/concrete interface and the repassivation of the rebar or at least that the corrosion has been stopped or decreased. Moreover, it is important to verify if the ECE treatment induces chemical, microstructural and/or mechanical changes that could be detrimental. Finally, durability of the treatment needs to be assessed to validate that ECE could help to extend the lifetime of reinforced structures from civil engineering and also to preserve external aspect and readability in the particular case of historical monuments.
To evaluate the efficiency of the ECE treatment and its durability, various non destructive techniques and destructive analysis can be used. This section presents the techniques and results are discussed in section 4.

3.1. Non destructive techniques

3.1.1. Visual observations

A visual survey can give general information about the initial state of corrosion of the structure (presence of corrosion spots, cracks, spalls…) and about the impact of the treatment on the concrete surface appearance (deposition layer, spots, cracks…) [35, 44, 48, 51, 61, 75, 78, 87].

3.1.2. Electrochemical measurements

Non destructive electrochemical measurements such as half-cell potential, linear polarisation resistance and corrosion rate can be used to characterise the corrosion state of the rebar when this latter is in a steady-state (no polarisation) [14, 20, 21, 32, 33, 37, 44, 46, 49-52, 54-58, 61-63, 65, 68, 70, 71, 76, 78]. According to the literature, these measurements must be performed before ECE, and after the depolarisation of the steel (which duration is not known before) in order to assess the efficiency of the treatment that will eventually lead to a passive state. During the treatment or just at the end of it, these electrochemical measurements should validate that the rebar is polarised (high electronegative half-cell potential and high current densities values) and this information is interesting to verify that different treated specimens are reacting in the same way, or to prove that no area has been forgotten when the treatment is applied on-site, for example.
Half-cell potential measurements are the most commonly used because they are very easy to conduct [21, 33, 37, 44, 46, 49-52, 54-57, 61-63, 65, 68, 70, 71, 76, 78]. However, it is to be noticed that the results are strongly dependant on parameters such as concrete resistivity

(moisture content), chloride content, pH, temperature, climatic conditions, etc.… Half-cell potential measurements aim to establish the probability of corrosion of the rebar (when all the other parameters are kept constant) or/and to localize corroding zones for larger specimens and on-site (where the climatic conditions are not controlled for example) Test procedures and guidelines are described in the ASTM C-876 standard (1991 and 2009) [91, 92] and in the RILEM TC 154 recommendation (2003) [93].

Polarisation resistances (Rp) measurements before, during and after treatment with a potensiostat [48, 50, 55], allow to evaluate the corrosion rate (I_{corr}) and thus the instant corrosion of the rebar. Corrosion rate can also be measured using a GECOR 6 [53, 84] or a GPM-5000 [65]. Results obtained can be compared to the corrosion rate classification established [83]. It is important to consider the fact that corrosion rate measurements using Rp do not give realistic values at short timescales after current interruption. This is likely to be due to chemical changes induced adjacent to the rebar (i.e. high alkalinity and low O_2 activity) [33].

Electrochemical impedances apply on steel/concrete system is precisely described in the first chapter of Orellan Thesis [83].

The report RILEM TC 154-EMC give recommendations regarding test method for on-site corrosion rate measurement [93].

3.1.3. Chloride determinations

Efficiency of ECE relies on the follow up of the chloride concentration. Concerning which can be ascertained in the electrolyte as well as in the concrete.

Potentiometric titration provides information, during the ECE treatment, concerning the electrolyte chloride concentration [50, 55, 77].

Sensors can also be embedded in concrete to determine the free chloride content in the pore solution (this is an invasive method). For example, Elsener et al. [57] developed an ion selective electrode.

Torres-Luque [94] wrote a state of the art about non-destructive methods for measuring chloride ingress into concrete (which have been used or not for ECE study).

3.1.4. Electrolyte pH determination

The follow up of the electrolyte pH gives information about the rebar environment changes due to the formation of hydroxyl ions [53, 63].

3.1.5. Mechanical characterizations

In the case of structural reinforced specimens where the reinforcement is a cage, and therefore where compressive strength test cannot be performed, Chang et al. [65] used the rebound strength test.

3.2. Destructive analyses

To complete and confront information obtained by non destructive methods various analyses are available.

3.2.1. Autopsies

Visual inspection of the macroscopic appearance of the rebar and the surrounding mortar [44] in an autopsied specimen provides information about the corrosion state of the rebar (particularly useful in the case of pitting corrosion [49]) and the location of the corrosion products.

3.2.2. Corrosion evaluation

Full polarization curves allow a quantitative assessment of the corrosion rate [56] (Figure 5).

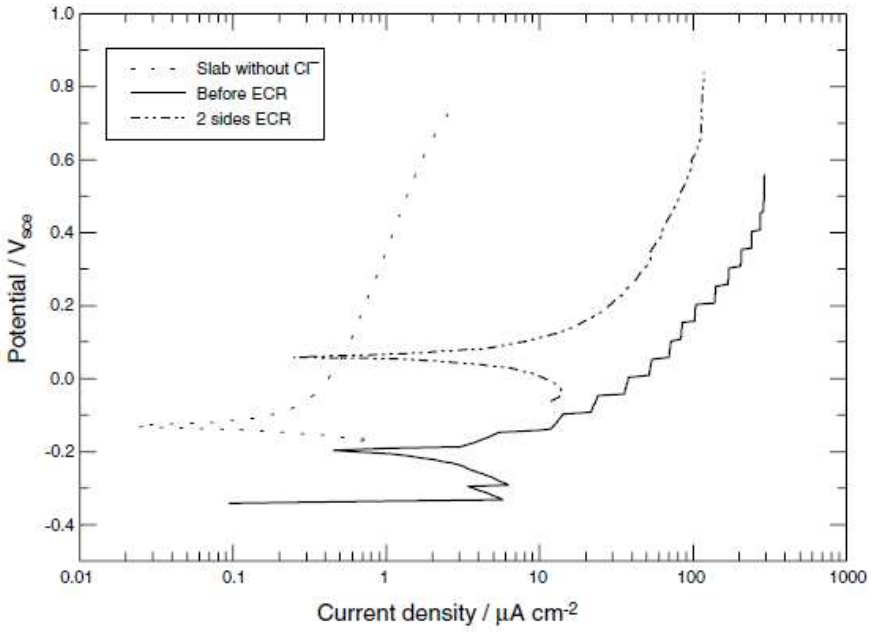


Figure 5: Example of full polarization curves [56] : Polarization curves obtained on slab area where ECR has not been performed on both sides. For comparative purposes, the polarization curve of the slab without chloride addictions is included.

3.2.3. Concrete chloride content

In concrete, chloride exists either in bound form with hydration products of cement such as hydrated C3A or C4AF phases and CHS gel, or freely dissolved in the pore solution. Measurement of chloride ions content in the concrete can be performed by potentiometric titration ($AgNO_3$) of dissolved cores before and after treatment for comparison [37, 50, 53, 56, 57, 61] and during the extraction [33, 63]. A difference can be made between free chlorides (soluble in distilled water) and total chlorides (soluble after nitric acid attack). This technique can have as inconvenient the risk of releasing part of the bound chlorides during the mashing and the dissolution and thus the risk of misleading results. Moreover when the chloride profile is very heterogeneous it is necessary to perform various sampling in order to have representative results. Polder et al.[37] found a good general correlation between the removed amounts of chloride calculated from concrete analysis and from electrolyte analysis. Procedures and guidelines are given in AFPC-AFREM (1996) [95] T 260-84. The chloride content should be determined as a function of depth from the concrete surface. The TC 178-TMC presents results of a Round Robin Test on analysis of total chloride content [96] and of water soluble chloride content [97].

Measurement of free chloride ions into the interstitial solution [30, 84] is less commonly used than free chloride potentiometric titration but provides direct information about interstitial solution composition without measurement bias due to preparation (powder in solution).

3.2.4. pH

After pH titration on samples dissolved in water [33, 37, 47, 54, 65, 71, 73, 74], value obtained does not give information about pore solution pH but about alkalinity that concrete may provide. Phenolphthalein test [87] is used to get information about carbonation state of the structure. The turning pink area of this colour indicator is around pH 9.

3.2.5. Concrete caracterization

Petrographic examination can be performed [20, 37] to study the microstructure evolution of the concrete (microcracks, pores...).

Microstructural observations by scanning electron microscopy (SEM) coupled with dispersive X-ray spectroscopy (EDS) are used to identify new phases formed in comparison with untreated specimens [21, 38, 45, 48, 54, 55, 60, 61, 69, 76, 77, 85, 86, 98].

Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) technique can be used on concrete cores after ECE to determine the pore size distribution within the depth of the concrete cover [54, 63] and evaluate ECE impact. X-ray diffraction (XRD) is also used by some authors [55, 75, 76].

The solution can be analyzed by atomic absorption spectrometry which allows studying ions migration (such as potassium, calcium and sodium) and thus cement paste composition evolution [48, 51, 66, 74, 78].

3.2.6. Mechanical tests

Pull-out tests were performed [35, 42, 43, 47, 69, 87] for bond stress changes determination.

4. ECE efficiency results

Observations about the different techniques, listed section 3, are made according to results obtained during the studies. Various authors underlined their complementarities. It is noted by Elsener et al.[32] that control and evaluation of electrochemical chloride removal as a rehabilitation method cannot only be based on the comparison of chloride analysis from cores taken before and after the treatment. Potential mapping on the whole surface is required to identify that all the rebar is repassivated. Orellan Herrera etal.[50] added that neither the half-cell potential, nor the chloride ions evolution can be used alone to determine the treatment efficiency. A polarization resistance technique is needed to verify that the steel is really repassivated after treatment. Miranda et al. [56] argued that neither the phenolphthalein test, the determination of chloride profiles, nor the simple measurement of potentials before and after the application of ECE can guarantee the efficiency of the latter, and it is necessary to use techniques that provide quantitative determinations of the corrosion kinetics.

Efficiency can be assessed by two determinationss: chloride extraction and/or rebar repassivation.

4.1. **Chloride extraction**

The level of ionic redistribution achievable under ECE is a function of each ion's mobility as well as the concrete's resistive characteristics [78].

The primary goal of ECE is to extract chloride ions from the concrete in order to allow the rebar to repassivate (or at least significantly delay corrosion propagation). The variation of chloride concentrations with distance from the reinforcing bar at the end of the treatment may hence determine the long term efficiency of ECE [40].

This way, Chang [47] and then other authors such as Yeih et al.[54] based their researches on the pushing-away concept in which a complete removal of free chloride is not purchased

but a compromise is sought between corrosion prevention and bond degradation. In this concept, the focus is to push chloride ions away from rebar in a degree such that the corrosion will not happen within a given period.

An average of about 50% chloride extraction is obtained in most cases [23, 32, 33, 43, 46, 51, 52, 82]. It was observed that even in homogeneously chloride contaminated specimens, concentration gradient may appear during extraction [14, 28, 37, 56]. In several cases an extraction of about 70% to 80% was obtained in the vicinity of the polarized reinforcement [14, 37, 82] for treatment time from 24h to 8 weeks. In the case of treatment applied in two steps a further reduction of again about 50% of chloride concentration was measured by Elsener et al. [32]. Results are given by weight of cement to compare concentration of chloride remaining with theoretical threshold value [14, 44, 45, 51] in particular at the rebar vicinity. Several authors [14, 57] found that part of remaining chloride measured were under insoluble form after one or more ECE treatment cycles. Elsener et al.[57] found that ECE is a self-regulating extraction process (Figure 6) as towards later stages, the efficiency slows down and chloride is extracted faster in areas where the concentrations – and thus the transference numbers – are still higher. This has to be compared with results given above in which extraction is more effective near the steel.

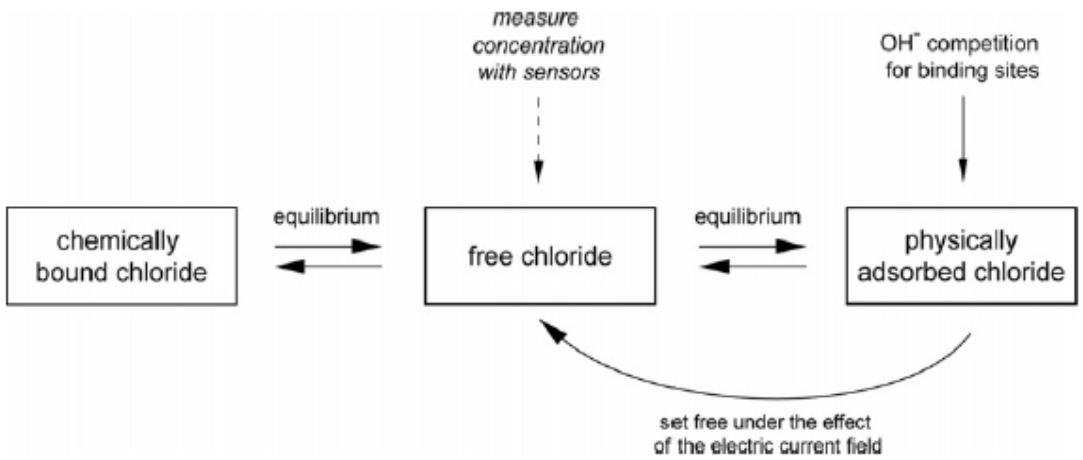


Figure 6: Equilibria between bound, adsorbed and free chloride in the ECE process [57].

Thrittart [30] described more precisely the influence of OH^- ions concentration on chloride extraction efficiency; He stated that for each OH^- and Cl^- ions leaving the concrete new OH^- ions are formed. At the anode OH^- ions are neutralized forming water and hydrochloric acid is formed with Cl^- ions leading to a decrease of the pH value in the outer electrolyte (decrease of between 1.5 and 3 during his experiments). The chloride transference number (proportion of the total current flowing through the electrolyte that is transported by the chloride ions) is larger the fewer other negatively charged ions are present and the lower their mobility in the

direct voltage when compared to the mobility of the Cl^- ions. Close to the surface OH^- ions concentration decreases constantly thus chloride removal is particularly efficient in this area. In the vicinity of reinforcement, OH^- are produced therefore chloride extraction efficiency decreases with duration of treatment.
Other researchers [32, 57, 80, 99] suggested that efficiency decreases when free chloride concentration decreases. They assumed that the bound chlorides dissolve only very slowly. These two phenomena should thus be considered.

Figure 7 presents results obtained on reinforced concrete or mortars (M) applying a galvanostatic treatment, expressed in A/m^2 of rebar surface. The cement used is an ordinary OPC except for Ki Beom Kim et al. [68] and Polder et al. [37, 46] who tried other cements. When a parameter is used as variable it is indicated on the figure (*f(variable)*).
Except for some results, chloride extraction seems to increase with the total charge applied. According to Marcotte et al. [44] the source of chloride seems to have an important impact on the extraction efficiency as the resuts dispersion is significant. This figure also put in evidence that the extraction efficiency is more important at the rebar vicinity. For these studies the maximum extraction is about 90% but with important current applied (5 and 28.6 A/m^2). The average chloride extraction for more commonly used and less aggressive currents is between 40 and 70%.

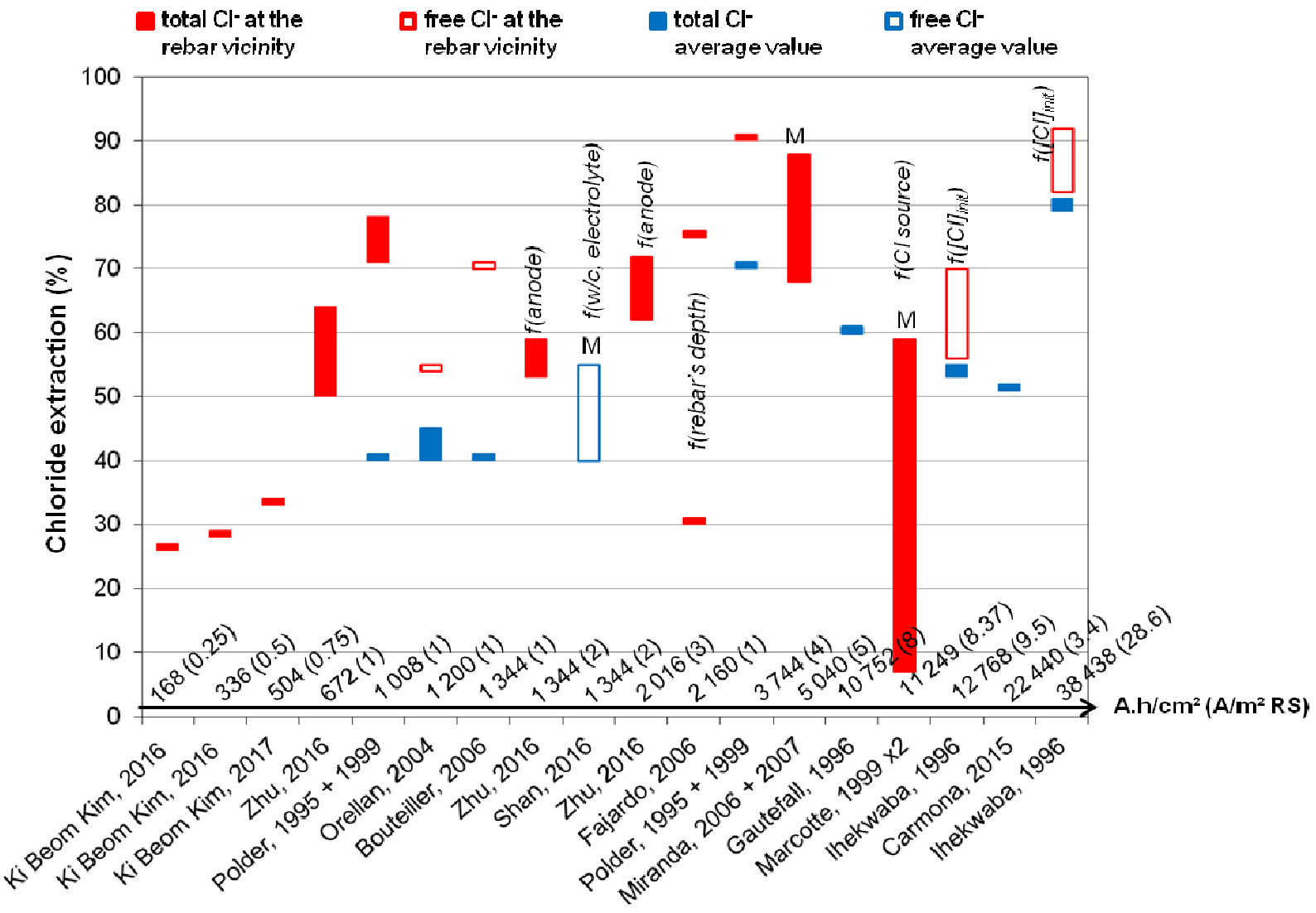


Figure 7 : Results of studies about galvanostatic polarization on reinforced concrete and mortar (M) specimens.

4.2. Repassivation of the reinforcement

Possibility of steel repassivation by ECE treatment is questioned by various authors [55-57]. According to Abdelaziz et al. [58] as well as Yeih et al. [54] and Green et al. [33] assessment of the short-term efficiency of ECE on the corrosion rate of corroded reinforcement is preferable to be carried out after a short period from stoping ECE process and not immediately after halting the treatment. Chang et al.[65] waited 2 weeks before measurement when Abdelaziz et al. [58] suggested waiting about 4 weeks and Yeih et al. [54] waited 2 months to ensure that the specimens treated where completely depolarized. They indeed observed that as depolarization continued, the half-cell potential gradually became nobler and reached a stable value that confirmed no corrosion.

Miranda et al. [55] warned, however, that this approach may give rise to serious errors in the appreciation of the active or passive state of the rebar. In their work, E_{corr} values could vary by several hundreds of mV, in the case of both active and passive rebar. Therefore, the importance of specifying the conditions in which the measurements were made was underlined, since it depended on various factors among which the resistivity of the concrete. According to the authors, a significant ennobling of E_{corr} after the application of ECE does not in itself demonstrate the efficiency of the treatment.

4.3. Influencing factors

4.3.1. Concrete properties

Concrete properties such as electrical resistance, w/c ratio, concrete cover depth, cement type and contamination can have an impact on electrochemical chloride extraction feasibility and efficiency.

First, electrical resistance of the concrete should not be too high as it will increase during treatment and thus the current flow will be low very fast. Different factors can have an impact on concrete resistivity including, in particular, salinity and humidity (thus w/c ratio…). For electrical resistance issue, ECE cannot be used when coating or non-conductive overlays are present at the surface because it will lead to high electrical resistance and reduce the flow of current [88]. For the same reason Sharp et al.[75] suggested sandblasting the concrete surface prior to the treatment to remove the adhesive residue layer which may form and this way improve the current flow.

Yeih et al.[54] found that concretes with a lower w/c ratio and/or a thicker cover thickness require a larger current flow to achieve the same condition. Orellan [83] found results in accordance, with a less effective extraction in these cases. He added that in case of a low w/c ratio, bound chlorides seemed to be freed less easily, but he found that at the

concrete/steel interface chloride diminution was about the same independently from w/c ratio. On the opposite, Polder [37] applied ECE on various w/c ratio and found no impact on the extraction efficiency.

The efficiency of ECE treatment could also depends on the cement type.
Polder [37] also applied ECE on various cement type and found no impact on the extraction efficiency. However, Abdelaziz et al. [58] assessed that concrete containing sulphate resisting cement was easier to treat than concrete made from cement containing a large amount of aluminates which will form unstable chloro-aluminates compounds. Freeing this chloride will indeed take more time [88]. Orellan et al. [50], for their part, studied the impact of C_3A content of cement and found that the treatment efficiency was unaffected or only slightly affected by this parameter.

Finally, Ihekwaba et al. [78, 79] found that chloride extraction was slowed down when concrete was carbonated.

4.3.2. Reinforcement

The reinforcement geometry also impacts the treatment efficiency [40, 57, 78]. Generally, for all kind of geometry, chloride concentration decreases of about 50% [52] but gradient of concentration appears inside the concrete. Even if it was assessed that it is possible to extract chlorides from zones between two bars [52] the extraction is more difficult because chloride migration is disturbed by the rebar's polarization. The demarcation between dechlorinated zones and zones still containing an important amount of chlorides depends on reinforcement configuration as well as the duration of treatment needed [28, 40]. It has been found that ECE is more efficient when geometry between two layers of reinforcement is the same (Figure 8) [28, 47].

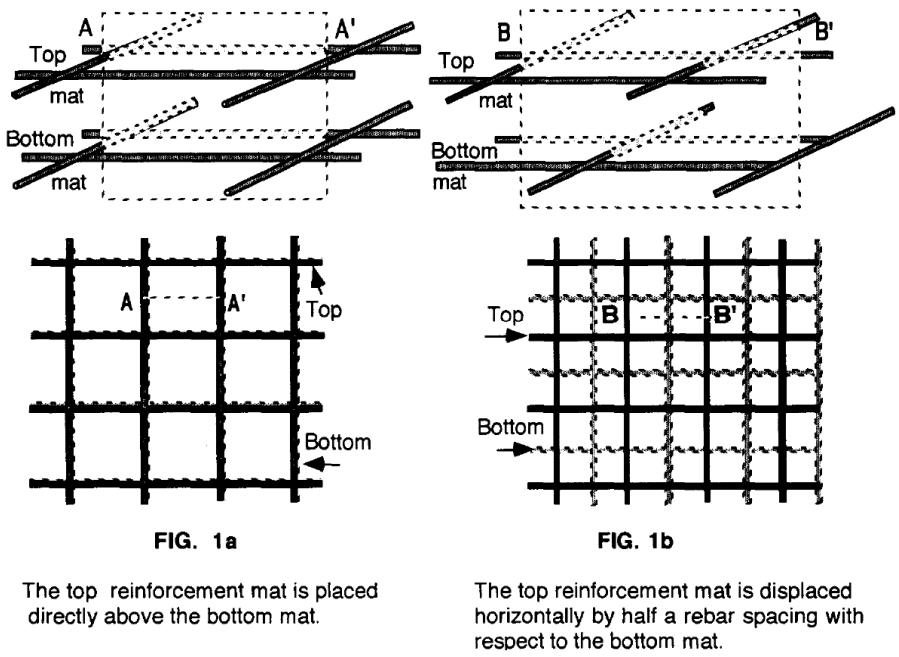


FIG. 1a

The top reinforcement mat is placed directly above the bottom mat.

FIG. 1b

The top reinforcement mat is displaced horizontally by half a rebar spacing with respect to the bottom mat.

Figure 8 : Geometries studied by Hansson et al. [28].

In his thesis, Ihekwaba [78] also observed this phenomenon in carbonated structures. Moreover, Ihekwaba found that chloride extraction was dependent on both configuration or reinforcement and total quantity of steel available for cathodic polarization.

Arya et al. [40] also observed that an increased quantity of bars at a certain depth increases chloride extraction rate. They found that for a given treatment time, greater amounts of chloride were removed from specimens containing three bars rather than one bar. They explained this difference by a probably higher currents and the fact that there was a larger cathodic area, and hence a larger electric field, in the prisms containing three bars. However the total amount of chloride removed from the prism with three bars was only around 1.4 times higher.

Results obtained by Chang et al. [65] showed that when a steel reinforcement cage was used, the chloride ions enclosed in the cage could not be removed from the concrete by ECE. However, the electrochemical signals showed that after ECE treatment the corrosion rate decreased and the open circuit potential became nobler.

4.3.3. Structure design

Chloride extraction is faster when the cover is thinner because the electrical resistance is lower and chloride transport distances shorter [52, 88]. Thus, useful time of treatment depends on the cover thickness [51]. Orellan [83] indeed observed that for a 2 cm thick

concrete cover (w/c=0.7), treatment must last minimum 30 days. But, that for a concrete cover 5 cm thick, 50 days of treatment were not sufficient independently on the w/c ratio (0.7 or 0.45). For Fajardo et al. study [51], the chloride content was decreased by between 30% (5 cm cover) and 75% (2 cm cover) relative to the initial chloride content by applying 1 A/m^2 for 90 days.

Otherwise, some structural elements are easier to treat than others. Difficult areas such as small diameters column or intricate details will require adapting the treatment implementation [52, 88]. However, Ihekwaba [78] observed that ECE was often more efficient on circular column structures containing spiral reinforcements than on planar surface. He explained this difference of performance by the proximity of reinforcing steel and ties in circular columns with a greater total steel quantity meaning an efficient ECE system.

4.3.4. Chloride characteristics

Concentration and repartition of chloride in the cover depends on the exposal history of the structure but also on the moment when the concrete was contaminated (during or after casting). As chloride extraction efficiency decreases with the thickness of the cover and is less effective in certain zones such as between the reinforcement bars, cast-in chlorides are obviously more difficult to remove. Bound chlorides are also more difficult to extract and a second treatment might be needed after a period allowing reaching a new position of equilibrium and thus solubilisation of former bound chloride. Moreover, it is known that the less chloride ions are present in the cement pores the lower the transport numbers [78], and hence the lower the extraction performance.

When chlorides penetrated after concrete casting and up to less than the first reinforcement layer depth, conditions are better for ECE treatment [40, 52].

Arya et al. [40] as well as other authors [36] found that a higher initial chloride concentration increases the extraction rate and explained this phenomena by a resistance diminution due to a higher amount of free chlorides. They found that the remaining quantity is independent of the initial one.

Moreover, Fajardo [100] observed that chlorides distribution profile impacts extraction efficiency when the concrete cover is thick (comparing 20 and 50 mm).

4.4. Limitations of the ECE treatment

Reinforced concrete shouldn't be too damaged to ensure good ECE efficiency. First, the concrete cover should remain adhesive to the rebar. The electrical continuity between rebar and anode should be as homogeneous as possible to minimize the current flow preferences

(less resistive concrete). In case of cracks, the containment of electrolyte would result difficult and therefore it is necessary to fill cracks prior to the treatment. However, this intervention may cause risks induced by differences in properties such as resistivity of the repair material [88].
Moreover, it is better if there is no steel exposed to the air or a minimum surface. Indeed, exposed steel can cause short circuit or flow of a high current in this part of the steel leading to inefficiency of the treatment in adjacent concrete. This also generates high cost of intervention [88]. It is also important to check the continuity of steel for a good electrical continuity and a uniform repartition of the current flow especially in old structures [88].

Regarding the importance of the corrosion state before treatment, some authors suggested that there is a limit beyond which treatment cannot be efficient [32, 55, 56]. According to this principle, ECE is presented as a preventive method to delay the corrosion initiation by Miranda et al. [56] and not as a repair method because once activated, the corrosion process does not need chlorides to continue. Fajardo [100] also found that repassivation is not systematic. He stated that ECE applied to specimens with high corrosion rates is not sufficient to guarantee an extension of their lifetime.
Diffusion of hydroxide ions throughout the concrete cover and diffusion of oxygen to the surface of the steel are needed to reach a proper internal equilibrium at the interface. The steel would reach its immunity field as the effect of the cathodic polarization decreased over time and, with the redistribution of the OH^- ions, magnetite (Fe_3O_4) would become the dominant product formed [44].

Finally, remaining chloride may migrate back to the reinforcement and eventually result in (re)initiation of corrosion. The protective effect of ECE would thus be limited in time. It may be assumed that for sufficiently wet concrete, the redistribution of chloride is governed by diffusion, commonly described by Fick's second law. This effect is, however, limited since part of chloride has been removed and remaining chloride tends to spread out over the whole cross-section. Chloride concentration at the steel/concrete interface could thus be more or less aggressive [46].

5. Side effects

For high current (>1 A/m²), deteriorations of the structure such as heating, cracking or delamination of the concrete cover have occasionally been reported. For lower current

(≤ 1 A/m²), it is still important to study the possible impact of the cathodic treatment on the structure integrity and durability.

5.1. Modifications of concrete characteristics

5.1.1. Porosity

Reou et al. [60] found that an increase in the current density (from 0,25 to 0,75 A/m²) resulted in increased porosity in particular at the rebar vicinity (from 19,9 to 78,5%).
Siegwart et al. [77] also studied the impact of ECE (1 A/m²) by visually observing the differences in pore size distribution between treated and control sample pores and found that pores were less frequent and larger in untreated samples.

5.1.2. Resistivity

Regarding the resistivity Sharp et al. [75] described that before polarization resistivity of the upper layer of the concrete was lower than the deepest. During ECE, the resistivity of the upper layer increased and exceeded that of the lower layer and then stabilizes (no clear relation with w/c ratio). According to Polder et al. [37] the cell resistance appears to be a complex function of counteracting forces, probably including: increase of wetting (decrease of resistance); precipitation of $Ca(OH)_2$ in pores (increase); further hydration of unreacted cement particles (increase). Siegwart et al. [77] indeed found that below a certain size, the pore size evolution influenced the ion migration and thus the resistivity of the system. Arya et al. [40] also found a decrease of current during the treatment explained by the resistance increase. They also found some evidence that this effect results from a redistribution of the $Ca(OH)_2$, from the cement paste matrix by a dissolution and reprecipitation process. They added that this evolution may be related to the reduction of the chloride content in the concrete. Orellan [83] found an increase of about 1000 ohm.cm for a 5 cm thick specimen cover and 200 ohm.cm for a 2 cm thick specimen cover.

5.1.3. Ion distribution

It is well known that the polarization imposed during this treatment induces an ionic redistribution. A diminution of chloride concentration as well as an increase in OH^- and alkaline ions concentration are thus observed in particular at the steel vicinity [27, 47, 48, 79, 84]. The accumulation of alkaline ions (K^+, Na^+) is found to increase with time and/or voltage [47]. A prolonged polarization thus may cause a significant ionic concentration gradient. Ihekwaba [78] found that accumulation of alkali ions at the steel/concrete interface is higher in carbonated concrete.

5.1.4. New phases formed

In some researches about ECE, impact on microstructure of concrete was studied.
Various authors observed a white deposit on the steel surface [42, 44, 48]. This deposit may cause a loss of adhesion at the interface. Marcotte et al. [44] also observed that all steel samples had large areas (50–100% of the surface area) that were discoloured black-brown probably attributable to the alkaline corrosion process. Vennesland et al. [43] also observed a blackish deposit at the interface composed of Ca, Na, K and Fe.

In their study about the impact of ECE on concrete composition, Marcotte et al. [45] analyzed more precisely changes in microstructure and phases formed. They observed that C-S-H was no longer detected after the extraction treatment and suggested that it decomposed into cationic (calcium-rich) and anionic (silicate-rich) species under the impressed current. Based on macroscopic and microscopic steel observations they assumed that the proportion of calcium hydroxide increased at the interface. Finally, they found that new cementitious phases were formed (i.e., calciumaluminum-rich, sodium-rich, iron-rich, and siliconpoor) and that the type depended on the source and magnitude of the chloride exposure. Thi Hay Yen et al. [85] also observed the alteration or even the decomposition of C-S-H gel phase due to the application of electrical current. They noticed this phenomenon on three types of binder: Portland cement, fly ash cement and blast furnace slag cement. Portlandite content in the ordinary Portland cement and fly ash cement pastes gradually increased during extraction. Nevertheless, in the blast furnace slag cement paste it slightly reduced after increasing in the first week of extraction.
Orellan [48, 83] followed the evolution of concrete microstructure at different times after treatment. He also systematically observed soon after treatment the formation of a new cementitious thin layer at the interface steel/concrete composed of Ca, Si, Na, Al, and K. New compounds including Na, Ca and Si were observed and in some case the formation of secondary ettringite. Two months after treatment small amounts of alcali-silicate gel had formed near the steel but no cracks were observed. Six months after treatment large hexagonal crystals composed of Ca, Al and Cl, and a large amount of alkali-silicate gel had formed. More generally Orellan concluded that ECE leads to alkali ions accumulation at the steel/concrete interface (60-86% more) which happens very fast after the beginning of treatment (about 3 days). This phenomenon was more pronounced when concrete cover was thin and when alkali ions concentration was high enough. A sudden decrease in free alkali ions concentration was observed likely due to a new phase formation. Moreover he noted a probable modification of oxides at the interface.
Reou et al. [60] found that electrochemical treatment increased the content of calcium hydroxide up to about 13% depending to the current density applied, imposing the passivity

of steel. BSE images shown that this layer was not continuous which is different from results previously published such as Page's [101]. The C-S-H gel and other hydration products for electrochemical treatment at the steel–concrete interface were always lower than for control, due to increased porosity and unhydrated grains when electrochemical treatment underwent. Miranda et al. [55] studied the impact of treatment on corroded samples. Regarding the corrosion layer they found that ECE caused the reduction of ferric compounds in magnetite (very small portion of goethite) and increased the porosity of the treated mortar which probably weakens the adhesion at the interface

Patel et al. [88] observed the formation of a very adhesive substance on the concrete surface. XPS analyses allowed finding that the deposed residue was mostly composed of calcium carbonate and calcium chloride. Author, recommended pursuing researches on this matter. Chang et al. [65] also observed a white deposit at the anode surface and identified $CaCO_3$.

It has been postulated that the presence of a calcium hydroxide rich layer on the steel surface is the major factor inhibiting corrosion initiation of steel in chloride-contaminated concrete [9]. Glass and Buenfeld [9] reported that the formation of a $Ca(OH)_2$ layer on the steel surface increases its tolerance to chlorides. They concluded that increasing the tolerance to residual chloride by forming a calcium hydroxide-rich layer at the steel surface may represent a decisive factor in the success of the treatment even if a significant quantity of chloride remains in the concrete after treatment [48].

5.2. Potential risks on the structure properties

Although the efficiency of ECE is important, some questions arise on potential harmful effects on the concrete structure due to hydrogen generation, evolution of mechanical properties (bond strength loss between the concrete and the steel or a reduction of compressive strength) or alkali silica reaction (ASR).

5.2.1. Hydrogen generation

Hydrogen generation during ECE can not be avoided when high voltages are used. It depends on the potential of the steel surface and for an alkaline concrete, the potential threshold is of the range of -900 mV_{SCE}. Hydrogen can cause deleterious effects on structures such as steel embrittlement and/or concrete cracking.

Part of the formed hydrogen gas can be adsorbed on the metal surface as atomic hydrogen and may then enter in the steel, contributing to its embrittlement. This phenomenon is called hydrogen embrittlement (HE). Velivasakis [102] stated that this risk was not a concern for conventionally reinforced structure as the matrix of ordinary steel is not capable of trapping hydrogen atoms (diffusion). In their report, Sharp et al. [75] mentioned that hydrogen-induced risks is negligible when current density is below 1 A/m² of steel. With current densities of 1 or 2 A/m² of steel, Siegwart et al. [86] found that the reduction of ductility due to HE was tolerated by ordinary reinforcement (mild or high yield steel) because it was temporary. However, for pre-stressed concrete, they concluded that ECE should not be applied because of HE as well as hydrogen induced stress corrosion cracking (HISCC) which could cause a sudden and therefore unexpected failure.

Hydrogen gas generated during the treatment, by increasing locally the concrete pressure, may also promote concrete cracking. Polder et al. [37] thus observed a slight increase in microcracks density which appeared to be more related to the material composition than to the applied current density (1 and 4 A/m²). Indeed, it seemed that with a high w/c, OPC concrete was sufficiently permeable to allow the gas to escape at a relatively low pressure without inducing cracks formation/expansion. Ihekwaba et al. [78] suggested that the accumulation of alkali ions (Na^+ and K^+) at the interface changes the pH and the evolution of H_2 gas as a result of the electrochemical process can initiate cement paste degradation.

5.2.2. Loss of mechanical properties

During electrochemical chloride extraction, chemical changes occuring especially at the vicinity of the rebar can lead to concrete properties modifications which need to be studied.

- Loss of cohesion at the steel/concrete interface

Bond strength of steel in concrete is developed by adhesion, mechanical interlocking of surface deformation, and friction. Several authors studied the impact of ECE on steel/concrete bond. In particular micostructural changes at the interface discussed part 5.1.4 could induce a loss of bond. Marcotte et al. [45] indeed observed a loss of bond at the interface due to alteration in cement phase composition. Miranda et al. [56] suggested that the reduction of certain ferric compounds in magnetite, induced by the treatment, increases the porosity of mortar and probably weakens the bond at the interface. Chang et al. [47] also observed a significant decrease in bond characteristics thanks to microhardness testing. This phenomenon increased with increasing duration of treatment and/or voltage. It also depended on electrolyte nature (loss of cohesion less pronounced in $Ca(OH)_2$ than in NaOH solution). Reou et al. [60] explained that an increase in current density leads to an increase

in porosity which probably can lead to a smoothing of the concrete and thus loss of adhesion at the interface with the steel (particularly for 0.75 A/m²).
Ihekwaba et al. [78, 103] observed a low overall smoothing effect, found most important in the cathode zone.

- Loss of compressive strength

Loss of compressive strength have been reported by several authors [43, 45, 53, 103]. Marcotte et al. [45] found that one of the consequences of the cement phase alteration (composition and morphology) at the concrete/steel interface is a reduction of its compressive strength. Swamy et al. [53] also noted a loss in compressive strength and explained this fact by ASR, although mechanical binding deterioration was found. This is in accordance with observations made by Ihekwaba et al. [103] who found that concrete density and compressive strength are always higher (about 5%) in the region of the anode than that of the cathode but remains close to the standard deviation permitted during testing. They conclude that effect on the structure integrity should be low despite the decrease in the compressive strength when the applied current density increases. They also recommend choosing a current of 1 A/m².
Vennesland et al. [43] followed bond stress evolution for different applied currents. They found significant reduction in bond strength at 1.6 and 4 A/m². At higher charges they measured extreme decrease in bond strength. After the end of ECE treatment they first observed a drop in bond stress between 7 and 17 days after and then an increase compared to the level of the reference specimen.

5.2.3. Alkali silica reaction (ASR)

During ECE, sodium or potassium cations migrate towards the steel cathode and the increase of the alkaline content may cause a risk of ASR if the concrete contains reactive aggregates.
In order not to bring more sodium or potassium ions into concrete, a $Ca(OH)_2$ solution is usually chosen as the electrolyte. Page et al. [72], for concrete specimens with reactive aggregates such as Thames Valley flint (30% by weight) or calcined flint (10% by weight), studied the influence of the ECE treatment (although no chlorides were present) on ASR. Contrarily to the control specimens not subjected to the cathodic treatment which did not show expansion, the treated specimens showed expansions sufficient to generate fine surface cracks near the steel electrode. The results highlighted a "pessimum effect" between the expansion and the total charge passed (1 to 2.10^7 C/m²). Moreover, the expansion rates tended to increase with increasing current density (from 1 to 8 A/m² with « no mention of the belonging surface »). Swamy et al's work [53] also demonstrated that ECE could promote

ASR in concretes containing a reactive aggregate i.e. synthetic fused silica (5% or 15% by mass of total aggregates). Indeed their concrete beams exhibited significant cracks after a 8 weeks treatment at a current density of 1A/m².

Therefore, before performing ECE, the aggregate ASR reactivity is a relevant issue. Patel and McKenzie [88] stated that ASR cannot occur if the local alkali content of the concrete is less than 3 kg/m^3 and that this concentration should thus be checked before ECE treatment.

In the case of structures contaminated by chlorides and already suffering from ASR, literature reported that lithium based electrolytes could be relevant for conducting ECE. Ueda [63] studied the distributions of cations (Na^+, K^+, Li^+) in concrete and found that the electrochemical treatment could inject Li^+ from the electrolyte solution (Li_3BO_3, 40°C) into the concrete and generate an accumulation around the rebar. Indeed Li^+ ions competed with the alkaline ions and therefore would limit or suppress the ASR-induced expansion of concrete. Moreover, Ueda [66] studied the penetration of Li^+ ions using different electrolytes solutions (Li_3BO_3, LiOH, Li_2CO_3, Li_2SiO_4, $LiNO_3$) at various temperatures (30 or 40°C). Results showed that the transference number of Li^+ increases with temperature and that Li_2CO_3 and $LiNO_3$ would be the most effective in terms of concrete penetration. $LiNO_3$ at 40°C was the best candidate to suppress expansion due to ASR.

5.2.4. Aesthetics

Particularly in the case of historical monuments, it is important to maintain the aesthetics of the structure. As mentioned in part 5.1.4, treatment parameters can have an impact on the concrete surface (type of anode,…) but Marcotte et al. [45] also found that microstructural changes can induce discoloration of the paste.

6. Long term efficiency of ECE based on laboratory studies

Only few studies report the treatment durability over at least one year after the end of the treatment [21, 44-46, 52, 53, 57, 58, 66].

Most often the durability is studied by non destructive electrochemical characterizations mainly half-cell potential and corrosion rate. Bennett et al. [21] compared half-cell potential measurements performed nearly a year after the end of the treatment to those registered after depolarisation (approximately 3 weeks after). The results were similar and they concluded that corrosion was stopped thanks to the treatment.

Marcotte et al. [44] observed significant corrosion rates one month and then one year after treatment and explained this fact by the reduction of the passive film along with any existing corrosion products during the treatment. This would allow general corrosion and reduction of

dissolved oxygen in the concrete pore solution would prevent repassivation. They added that the increase of pH at the steel surface puts it in the alkaline corrosion region of the Pourbaix diagram ($HFeO_2^-$ and FeO_2^{2-} formation). It is important to note that in their case samples were kept in solution, thus with a little oxygen supply, preventing repassivation. That is why it is necessary to maintain reinforced concrete at the atmosphere at the end of treatment for steel "repassivation".

Garcès et al. [52] studied the half-cell potential and corrosion rate evolution over three years after the end of the treatment and also observed an increase of the half-cell potential electronegativity and significant corrosion rate. They suggested two possible explanations; the equilibrium at the steel/concrete interface was not reached (localised accumulation of OH^- and reduction of the oxygen at the interface), or once the corrosion is active, chlorides are no longer required to maintain the process (usual Icorr values in reinforced concrete structures in an active corroding state should be enough to maintain an acid pH value at the interface of steel-corrosion products inside an alkaline medium such as concrete). Abdelaziz et al. [58] also monitored the corrosion rate up to one year after the end of the treatment in different cases (applied current, treatment time, initial chloride concentration, cement nature...). They observed an increase of the corrosion rate after 4 to 12 weeks in all cases but the corrosion rate remained below 0.1 µA/cm² when the applied current was greater or the treatment period longer.

Elsener et al. [57] thanks to chloride sensors verified that two years after the end of the treatment (applied with 2 interruptions) only a negligible amount of bound chloride was released.

Swamy et al. [53] for their part, studied the effect of ECE treatment on structural strength and bond up to 400 days after the end of the treatment. Some of the treated specimens contained fused silica (ASR reactive). They underlined no adverse effect according to test to failure results.

Ueda et al. [66] studied the concrete expansion up to 300 days after the end of the treatment (using electrolytes containing lithium) and its impact in case of reactive aggregates presence. They found that concrete expansion rate was suppressed when compared with that of the non-treated cases. The more effective treatment to suppress ASR expansion was the one using a $LiNO_3$ electrolyte at 40°C.

Bouteiller et al. [49] immersed the treated specimens in sea water to study the tratement durability and reported no difference between steel potential value 2 months and 17 months after the treatment. They also noticed that the free chlorides concentration remained stable at the rebar vicinity. Carmona et al. [67] and Tang et al. [36] tested chloride penetration sensibility after treatment. Carmona found that chloride contamination was 17.4% lower

when the specimens were treated after regular Cl^- spray applications. For their part, Shan et al. [76] used an electrolyte containing $Ca(OH)_2$ and Na_2O_3Si in order to increase mortar densification thanks to SiO_3^{2-} and $Ca(OH)_2$ interaction during the treatment. They reported an extended corrosion initiation time of rebar after treatment due to the reduction of harmful pore number and mortar porosity (by 7.76 and 1.54% respectively).

Finally, Stoop et al. [46] studied the chloride ions redistribution within the cover over a 1 year period and then developed a model to predict redistribution and thus risks of corrosion re-initiation over 10 years.

7. Field results

The first trials of electrochemical removal of chlorides from concrete bridge decks go back to 1973-1976s [14, 15]. The trial conducted in Ohio required a bridge deck that contained substantial quantity of chlorides but was free of visual spalling concrete. The electrochemical treatment was performed with high DC voltages (≥100V) for approximately 24h. The technique was declared feasible and efficient, based on potential mappings and linear polarization readings (before treatment, 24h, 1 week, 1 month and 3 months after treatment) and chloride analyses (with an average chloride removal ranging from 51% to 73% for the concrete immediately adjacent to the reinforcing steel). In 1976, Tonganoxie bridge deck in Kansas was used as a candidate for electrochemical chloride removal (electro-osmotic treatment) after some preliminary experimental studies [15]. The applied voltage from 100 V.D.C. (initially) up to 220 V.D.C. (end of treatment) allowed currents from 9 to 5.5 amps. The reason for lower current while applying higher voltage at the end of the treatment was explained by a decrease of chloride ions and therefore an increase in resistivity. The efficiency of chloride removal was greater at the beginning of the treatment compared to the end of the treatment. After 2 million Coulombs, the extraction efficiency was about 40% for a depth cover of 2.54 cm. However these severe treatment conditions lead to an increase of concrete permeability and in order to remedy to this, the authors recommended a monomer impregnation conducted under electrical conditions. Their conclusions were that the electro-osmotic removal of chloride ions could be efficient on field but that the potential alteration of the cementitious matrix was to be investigated.

In the 1990s, different field trials in Canada (Ontario Ministry of Transport) [104], in the United States [20, 21, 75] and in Europe [30, 32, 38] were conducted using lower voltages (<40 – 50 V DC) in order to avoid concrete heating, cracks and potential negative effects.

Under the Strategic Highway Research Program, Bennett wrote a chloride removal implementation guide [22].
The chloride extractions reported were from 27 to 95%. The main encountered difficulties were the replacement of the anode when steel was used (consumed before the end of the treatment) but mainly the implementation of the treatment (treatment system design, electrolyte renewal...) and the representativeness of characterized samples.
Between 1993 and 1996 on-field trials were performed applying galvanostatic polarisation [30, 32, 35, 37, 38, 105]. Most of them used water or $Ca(OH)_2$ as electrolyte and Armstrong et al. [38] added inhibitors.

Buenfeld et al. [35] reported that dissolving corrosion product impacted bond strength which could have serious implication to certain structure in the case of reinforcing steel corroded prior to construction or concrete already damaged by corrosion products expension.

During these field experiments the eventual carbonation of the concrete structure was not studied. Chatterji [80] wrote about the principle of simultaneous chloride removal and realkalization of old concrete structure but did not take into account the carbonation parameter in the reported experiment.

Today, new researches about the ECE are lead in China [106].

8. Technical specification

Currently, there is no standard for ECE either in the United States or in Europe. In the US, implementation guide and the technical committee T11 works. In Europe, the technical specification [13] written in 2003 presents an ECE general procedure. It is applicable to atmospherically exposed parts of structures with ordinary and/or post-tensioned rebar. After review of records and prior to the treatment application, investigations should be carried out to determine the suitability of the structure for ECE and to provide information about the structure design. The inspection of the environment and defects of the structure is necessary to better understand degradation causes and to anticipate possible impacts on ECE efficiency. The following should be studied: Chloride content (%mass of cement), carbonation depth , concrete cover thickness; reinforcement location, continuity and size; alkali aggregate reaction risks. Concrete has to be repaired to achieve a clean, physically sound concrete surface adapted for ECE treatment. The specification lists material needed and describes installation procedures. Each anode zone should be designed to provide

uniform current density to the reinforcing steel. Typically one anode zone should not have a size exceeding 30 m² of concrete surface or a current output exceeding 100 amperes. The impressed current power supply shall be limited to 50V DC. The DC outputs shall be constant current. The current density shall not exceed 10 A/m² of reinforcement surface for a longer period of time.

The electrical continuity should be tested, the process monitored with an automatic security switch-off, the electrolyte protected against composition changes, etc. More specifically, voltage, current, reference potential and time of treatment shall be followed at intervals of maximum 1 hour or continuously. Chloride extraction should also be followed to get knowledge about the removal efficiency.

At the end of the treatment an aesthetic or protective coating (to impede further chloride penetration) can be applied to the concrete surface. This surface coating should not prevent future corrosion assessment.

A report shall be issued giving information about the treatment process and results.

Although the general conditions of the ECE treatment have been well established they have not been related to the efficiency of the treatment (lack of performance criteria) and the post treatment behaviour of the treated reinforced concrete structures is not well known.

9. Modelling

Hansson et al. [28], assuming a uniform conductivity, calculated thanks to two dimensional simulations (finite difference calculations) the electric field distribution and current distribution within the concrete. This method depends on the saturation and the quality of the concrete (homogeneity, non-carbonated...) as well as on the chloride repartition into the concrete cover (considered homogeneous). Moreover in this model calculations are based on a system under constant applied potential assuming that all ions are influenced by the same electrical field and migrate independently. They found that demarcation after ECE treatment between dechlorinated zones and zones still containing an important quantity of chlorides depends on reinforcement configuration as well as the duration of treatment needed and that ECE is more efficient when geometry between two layers of reinforcement is the same. Garcès et al. [52] tested the influence of multiple mats and concluded that their experimental results were consistent with the model results of Hansson et al. [28].

Hassanein et al. [107] developed a model to predict the chloride extraction during a galvanostatic ECE treatment, which they approximated by a two step process. The first stage corresponds to the rapid free chloride ions removal and the second depends on the rate of

release of bound chloride ions. In their experiments they found that during the first 4 weeks of treatment a significant amount of chloride was removed and very little during the next 4 weeks. The rate of release of bound chloride was determined using the difference of chloride concentration between 4 and 8 weeks of treatment assuming that they were either all initially bound or that part of them was free (an intermediate value was chosen for their model). Several other input parameters were also used concerning chloride ions (diffusion coefficient, initial concentration, % initially bound...), concrete (pore solution fraction, density, cover thickness...) and the electric field. They validated this model based on 12 cases and obtained a good accuracy despite the use of estimated values for many parameters.

The migration of chlorides during extraction was modelled by means of Nernst-Planck by several authors. Yu et al. [108] presented a computer simulation of multicomponent ionic migration which did not take into account the binding and desorption effects leading to qualitative but not quantitative description of experimental features. Andrade et al. [109] presented different mathematical models available depending on the treatment conditions. They first compared mathematical solutions given in literature in case of constant initial chloride concentration to define the chloride concentration gradient along the ECE treatment under potentiostatic (easier mathematical calculation) or galvanostatic conditions. They then suggested a new computer program able to calculate the treatment duration in case of an initial gradient of chloride concentration based on diffusion coefficient determination (function of electrolyte conductivity) and second Fick's law. Only potentiostatic treatment was considered. Andrade et al. [109] finally showed that mathematical modelling can be performed but at the time of their study few data were available to validate their proposal. In 2007, Toumi et al. [98] also used the Nernst-Planck equation with as input data the concrete porosity density and pore solution composition, and the chloride binding isotherm and diffusion coefficients. They found good accordance between the model and experimental results and underlined that the binding isotherm plays an important role in the prediction of chloride removal. For their part, Sa'id-Shawqi et al. [110] used the Nernst-Planck and Laplace (potential and current distributions determination) equations in the case of a potentiostatic treatment to predict the amount of extracted chloride and the remaining chloride profile. They considered only free chlorides removal from concrete. Despite some differences between experimental and modelling data, in particular for high initial chloride contents they highlighted that the chloride transport number decreases with increasing treatment time or chloride concentration and assessed that the quantity of free chloride removed from behind the rebars can increase with treatment duration.

Li et al. [111, 112] for their part, investigated the effect of ionic concentrations on diffusion and migration of ions in a concentrated pores solution when a constant current is applied. They highlighted that the higher the current density applied or the concentration of the species the more the effect of "activity coefficient" (chemical potential change arising from ion-ion and ion-solvent interaction) on ionic diffusion and migration are affected. Then they presented a finite element modelling and performed numerical investigations in order to show the effects of current density applied, treatment duration, diffusion coefficient of different ions, ionic binding, boundary conditions and medium porosity. They ensured that even if removal of chloride ions increases with both applied current density and time, a long-time treatment is likely to be less effective in decontaminating the zone at the interface steel/concrete and would be counterproductive as they found that during the treatment the potential gradient decreases near the steel but increases near the anode. They also highlighted the influence of chloride binding on chloride removal. The same authors (Wang et al. [27]) presented a two-dimensional computer model involving consideration of electrostatic coupling of ions but also other factors (ionic adsorption , porosity and tortuosity of pore structure). Based on their results, they underlined that, when possible, the use of two anodes on both opposite sides of the structure improves the removal of chloride in the region behind the steel. This is in accordance with results obtained during experimental studies [40, 78]. Castellote et al. [99], studied the establishment of an optimum duration of treatment beyond which no more chloride are extracted extracted, due to the decrease of chloride transfer concomitant to the increase of hydroxyl ions at the steel vinicity. This theoretical optimum was defined as a function of the electrical charge passed, thanks to an empirical equation, taking into account the chloride diffusion coefficient decrease during the treatment. The authors also predicted chloride profiles after treatment depending on the current applied.

In recent works conducted in the University of Plymouth [90, 113, 114] the Poisson's equation was used to determinate the electrostatic potential instead of the electro-neutrality condition assumed in the previous works. However, Poisson's equation is theoretically applicable when no electrical field is applied. In the case of the treatment application, the electrolysis of water assures the electroneutrality.

In the study [90] the concrete was treated as a heterogeneous composite structure with two phases (aggregates assumed to be impermeable and mortar). The finite element model was developed in the case of a potentiostatic treatment and gave information about four ionic species (Cl^-, Na^+, OH^-, K^+) migration during the treatment. Their numerical results highlighted the variation and influence of ionic species migration speed, distribution, total amount... They also found that local diffusion could have a significant influence on the development of migration speed. In the study [113], the concrete was presented as a three constituents

composite (mortar matrix, aggregates and interfacial zone between them). The two-dimensional model was also used to study the impact of different configurations of multiple reinforcing bars as cathodes on the current flow pattern and chloride concentration evolution. They underlined that the choice of the cathode in ECE treatment is very important; a single well localised cathode (rebar) provided a better extraction than the same coupled with another rebar (closer to the anode). As in numerous experimental and numerical studies they highlighted that the amount of chloride removed increased with the applied current density and treatment time but that the daily removal rate decreased with the treatment duration. Finally, they found that the two opposite effects on chloride extraction provided by aggregates presence (increase of current and change in porosity and tortuosity) approximately cancelled each other. Liu et al. [115] also studied different parameters (aggregates and interfacial zone influence, rebar position effect...) using a finite element modelling based on inverse parameterization of chloride diffusion coefficients. They notably found that Na^+ and OH^- were mainly located around the rebar at the end of the treatment while K^+ was largely distributed between the rebar and the anode. In addition they studied the influence of cracks and found that the extraction was slower when cracks were perpendicular to the electric field, in this case aggregates were not taken into account. These recent kinds of modelling were developed in order to study complicated geometries and many physical parameters but they were not always experimentally verified.

10. Conclusion

This state of the art about electrochemical chloride extraction highlighted that an important amount of laboratory experiments were performed in order to have a better understanding about this treatment's mechanisms. Nevertheless the analytical techniques used and the applied treatment specificities are not always transposable on field. Moreover fewer reports have been published about field results.

This could explain that specification about ECE remains general and that no performance criteria have been defined.

Some recommandations can be made based on this state of the art:

- treatment process should be expressed in A/m² of rebar surface and in total charge so that the polarisation process also includes the duration,
- nature (free, total) of titrated chloride should be precised,
- on field, an improvement in the ECE design and in the monitoring depending on the structure characteristics is needed.

It is however possible to state that chloride extraction efficiency has been proved by quantitative measurements. Although, it is more difficult to conclude about rebar repassivation since qualitative studies, often electrochemical measurements, are not sufficient to assess with enough accuracy the corrosion state of the rebar.

The study of the reinforcement repassivation should be deepened. In the present study, Raman microspectrometry was used to follow in situ the corrosion products transformations during the treatment and their stability.

Chapitre 2. Programme expérimental

Chapitre 2. Programme expérimental

Ce deuxième chapitre introduit dans une première partie le protocole expérimental choisi. Puis, en deuxième partie, les corps d'épreuve en micro-béton armé sont décrits et les protocoles de fabrication et de vieillissements artificiels sont présentés. Dans une troisième partie, le traitement électrochimique de déchloruration (ECE) et le monitoring associé sont explicités. La quatrième partie concerne la durabilité. Enfin, la cinquième partie présente les techniques d'études qui ont servi à évaluer (1) l'état de corrosion des armatures et (2) l'efficacité, l'impact et la durabilité du traitement de déchloruration, à l'aide, d'une part, de caractérisations électrochimiques et, d'autre part, de caractérisations analytiques (dosage des ions chlorure, détermination du pH, caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB)). Cette partie décrit également l'étude réalisée en microspectrométrie Raman sur des cellules spécifiquement développées pour l'observation *in situ*. Les autres techniques de caractérisations utilisées afin d'apporter des informations complémentaires concernant l'impact du traitement sur l'enrobage de micro-béton sont brièvement présentées.

1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental retenu pour cette étude est présenté sur la Figure 9. Il comporte trois phases :

- la phase 1 comprend les étapes de fabrication et de vieillissements artificiels d'éprouvettes en micro-béton armé, permettant d'étudier les processus de corrosion, dans le cas d'une double contamination (micro-béton à la fois carbonaté et chloruré) en fonction du ciment et du mode de vieillissement ;
- la phase 2 correspond au traitement ECE et au monitoring associé, et vise à démontrer l'efficacité du traitement dans le cas d'une double contamination (carbonatation et présence d'ions chlorure à l'interface acier/béton), en fonction de la durée de traitement. Les éventuelles modifications ayant lieu dans l'enrobage et pouvant entrainer une altération du micro-béton et de l'adhérence à l'interface acier/micro-béton sont également étudiées ;
- la phase 3 est dédiée à l'étude de la durabilité du traitement à moyen terme (4 à 10 mois après traitement selon les éprouvettes).

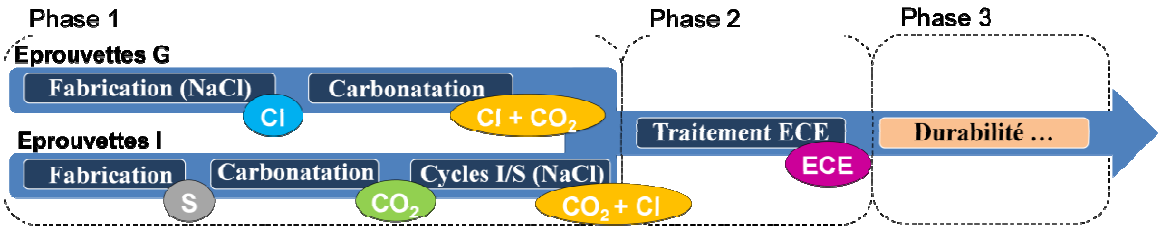


Figure 9 : Les différentes phases du protocole expérimental.

A l'issu de chaque étape des phases 1 et 2 du protocole une campagne de caractérisation a été effectuée : l'échéance est appelée S (éprouvettes saines), Cl (éprouvettes chlorurées), CO_2 (éprouvettes carbonatées), CO_2+Cl (éprouvettes chlorurées et carbonatées) ou ECE (éprouvettes après traitement) selon l'étape (Figure 9). Ces campagnes ont pour objectifs :

- de suivre l'évolution de l'état de corrosion de l'armature à l'aide de caractérisations électrochimiques, ainsi que celle des produits de corrosion (nature, répartition…) par analyse au microscope électronique à balayage (MEB) et suivi *in situ* au microspectromètre Raman ;
- d'évaluer l'efficacité du traitement en termes d'extraction des ions chlorure par un dosage potentiométrique dans le micro-béton et dans l'électrolyte utilisé pour le traitement ;
- d'identifier d'éventuelles transformations de la matrice cimentaire au cours des différentes phases du protocole et les potentiels impacts négatifs du traitement, grâce aux analyses par MEB/EDS et à des analyses complémentaires (ATG, DRX, porosité accessible à l'eau, module dynamique de déformation longitudinale).

Concernant le suivi de la durabilité du traitement, les éprouvettes ont été caractérisées en électrochimie à deux échéances (partie 4 de ce chapitre). Des observations au MEB ont également été effectuées sur certaines éprouvettes dont les spécificités seront précisées par la suite.

Le Tableau 1 présente la nomenclature des quatre formulations d'éprouvettes de micro-béton de l'étude. Deux modes d'apport d'ions chlorure ont été considérés : au gâchage noté **"G"** (représentatif de béton fabriqués avec des matériaux pollués par des ions chlorure comme du sable marins ; ou avec certains accélérateurs de prise) et par des cycles d'immersion/séchage noté "**I**" (représentatif des contaminations liées aux conditions environnementales du béton armé comme un environnement marin ou l'utilisation de sels de déverglaçage). Deux ciments ont été étudiés : un ciment Portland CEM I noté ciment "**1**" (le plus étudié dans la littérature) et un ciment avec des laitiers de haut fourneaux CEM III/A

noté ciment "**3**" (fréquemment rencontré dans le domaine des monuments historiques mais également de plus en plus en construction d'ouvrages d'art).

Par ailleurs, les caractéristiques géométriques et le nombre d'éprouvettes ont été pensés pour permettre, d'une part, l'utilisation de l'ensemble des outils d'analyse envisagés sur une même éprouvette et, d'autre part, un retrait régulier d'éprouvettes pour les caractérisations destructives. La dénomination des éprouvettes comprend ainsi en premier caractère la lettre correspondant au mode de contamination par les ions chlorure et en deuxième caractère le chiffre correspondant au ciment utilisé. Chaque éprouvette est ensuite numérotée par ordre de coulage.

Tableau 1 : Nomenclature des formulations de micro-béton et nombre d'éprouvettes fabriquées.

Formulation	Apport d'ions chlorure	Ciment	Nombre d'éprouvettes	Code couleur
G1	gâchage	CEM I	70	bleu
I1	cycles d'immersion/séchage	CEM I	90	vert
G3	gâchage	CEM III/A	70	orange
I3	cycles d'immersion/séchage	CEM III/A	90	rouge

2. Corps d'épreuve

Les caractéristiques des éprouvettes en micro-béton armé sont inspirées de celles utilisées dans la thèse de YY.Tong [116] et adaptées aux besoins de cette étude.

2.1. Formulation du micro-béton

La formulation du micro-béton, présentée dans le Tableau 2, doit permettre d'obtenir une porosité suffisante pour faciliter le transport des espèces chimiques à travers l'enrobage notamment lors du vieillissement par carbonatation puis par pénétration des ions chlorure lors des cycles immersion/séchage ainsi que lors des différents essais (mesures électrochimiques, suivi au micro-spectromètre Raman). Le rapport eau sur ciment (E/C) est de 0,65 et le dosage en ciment égal à 387 kg/m^3. D'autre part, la distribution granulaire est choisie de manière à rester proche de la distribution granulaire d'un béton ordinaire à une échelle réduite. Pour les deux formulations notées G, 5% de NaCl par rapport à la masse de ciment est ajouté à l'eau de gâchage.

Tableau 2 : Formulation du micro-béton.

Granulats Palvadeau (kg/m^3)					Ciment (kg/m^3)	Eau (kg/m^3)	Rapport E/C
0/0,315	0,315/1	0,5/1	1/4	2/4	387	251,55	0,65
159	295	192	686	229			

2.1.1. Ciments

Pour cette étude deux ciments ont été choisis.

- Un ciment CEM I (52,5 N CP2 ; Holcim usine Lumbres) contenant plus de 95% de clinker. Ce type de ciment est couramment rencontré dans la littérature, les résultats obtenus pourront donc être comparés à ceux d'autres études. Les éprouvettes sont appelées (I ou G) "**1**".
- Un ciment CEM III/A (52,5 L PM ES CP1 NF ; Lafarge usine Le Havre) contenant 40% de laitiers. Ce type de ciment est régulièrement rencontré dans le domaine des monuments historiques (nombreux sites d'intervention du LRMH). Par ailleurs, l'utilisation de ce type de ciment est de plus en plus envisagée pour la construction des nouveaux ouvrages d'art de part son moindre impact environnemental (moins de CO_2 produit). Les résultats obtenus permettront d'améliorer les connaissances sur le comportement de ce ciment. Les éprouvettes sont appelées (I ou G) "**3**".

Les résultats de l'analyse détaillée de ces ciments sont présentés en 0-1 et 0-2.

2.1.2. Granulats

Les granulats utilisés proviennent des sablières de Palvadeau. Les courbes granulométriques des cinq classes granulaires utilisées (0/0,315 ; 0,315/1 ; 0,5/1 ; 1/4; 2/4) sont présentées en 0-3. Ces granulats siliceux ne sont pas sensibles aux réactions alcali-granulat (RAG).

2.1.3. Armatures

Afin de simplifier l'exploitation des résultats obtenus lors de cette étude, une armature de type rond lisse S 235JR a été sélectionnée (0,17% de carbone maximum)[2)]. Concernant le diamètre des armatures, afin de s'adapter aux petites dimensions des éprouvettes, celui-ci a été fixé à 5 mm. Cette dimension n'existant pas dans le commerce et afin de s'assurer de l'homogénéité du diamètre des armatures, des barres de 8 mm de diamètre ont été rectifiées à 5 mm. La surface utile de travail a été choisie égale à 10 cm² et délimitée par l'application d'une peinture de cataphorèse (pâte cationique CP458A et résine Powercron 693 de la société PPG Industrial Coatings) puis recouverte d'une gaine thermo-rétractable permettant

[2)] Tolérances en qualité S 235 JR selon NF EN 10025, tolérances de formes et de dimensions selon NF EN 10060, aptitude à la galvanisation selon norme NFA 35503

d'assurer une protection mécanique contre les rayures que pourraient engendrer les granulats lors du coulage des micro-bétons.

2.2. Fabrication des corps d'épreuve en micro-béton armé

La fabrication de l'ensemble des éprouvettes a été effectuée à l'Ifsttar. Pour la fabrication des 320 éprouvettes cylindriques en micro-béton armé, une attention particulière a été portée sur la préparation des armatures et leur positionnement dans les moules ainsi que sur la porosité et l'homogénéité du micro-béton. De plus, des éprouvettes cylindriques non armées ont été confectionnées pour le suivi du vieillissement artificiel par carbonatation. Enfin, des prismes de dimensions 4x4x16 cm ont également été coulés afin de réaliser les caractérisations mécaniques usuelles.

2.2.1. Dimensions des éprouvettes

Les dimensions des éprouvettes sont présentées sur la Figure 10. Celles-ci ont été choisies de manière à pouvoir effectuer l'ensemble des caractérisations sur une même éprouvette et ainsi augmenter la fiabilité de la complémentarité des résultats analytiques. Pour cette étude, la géométrie cylindrique est optimale pour les caractérisations électrochimiques et permet de s'affranchir des effets de bords. Par ailleurs, la hauteur des éprouvettes ne doit pas être trop importante afin d'éviter le phénomène de ségrégation et d'assurer une homogénéité de l'enrobage lors du coulage. Le diamètre doit être adapté aux chambres et cellules utilisées pour les différentes analyses et permettre une pénétration des agents agressifs suffisamment rapide au regard de la durée de la thèse. Ainsi, une hauteur de 10 cm et un diamètre de 4 cm ont été choisis. Le diamètre de 4 cm permet notamment l'utilisation d'une polisseuse automatique (taille des porte-échantillons) apportant un polissage plus précis et une planéité plus fiable (particulièrement important pour les observations au microspectromètre Raman). Enfin, le positionnement de l'armature et la délimitation de la surface de travail ont été choisies avec une épaisseur d'enrobage comparable sur les côtés (1,75 cm ; armature centrée), en haut (1,7 cm) et en bas de l'éprouvette (1,9 cm) de manière à ce que les agents agressifs aient une distance similaire à parcourir pour atteindre la surface active de l'armature.

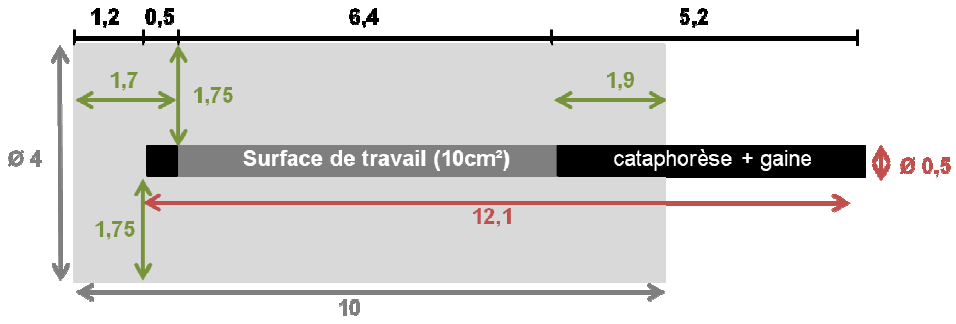


Figure 10 : Schéma d'une éprouvette (dimensions en cm).

2.2.2. Préparation des armatures

La préparation des armatures doit permettre d'obtenir une délimitation de la surface de travail de 10 cm² sur une hauteur précise (6,4 cm), et localisée de manière fiable dans l'enrobage. Ainsi, un protocole de préparation a été établi afin d'optimiser la précision et la reproductibilité entre chaque armature tel que décrit ci-après :

- découpe des aciers en éléments de 12,2 cm à la scie à métaux ;
- rectification au tour à l'aide d'une plaquette carbure pour la planéité et à l'aide d'une lime pour les angles sur l'extrémité qui est dans le mortier. Cela permet d'assurer une surface plane et perpendiculaire à l'axe de l'armature et de reprendre les angles et ainsi d'optimiser le résultat de la cataphorèse ;
- délimitation de la surface de travail à l'aide de ruban adhésif (Figure 11-a) et application successive de la cataphorèse sur chacune des deux extrémités à 220 V et au courant minimum (0,02 A) pendant une minute. Le ruban adhésif est ensuite retiré et les armatures placées à l'étuve à 180°C pendant une heure ;
- rectification au tour à l'aide d'une plaquette carbure sur l'extrémité de l'armature qui est située à l'extérieur du mortier. Cela permet de reprendre la hauteur de l'armature (12,1 cm ± 0,02 cm), d'enlever la couche de cataphorèse pour permettre un contact électrique et assurer une surface plane et perpendiculaire à l'axe de l'armature (bon positionnement lors du coulage) (Figure 11-b) ;
- positionnement d'une gaine thermo rétractable sur les zones d'application de la cataphorèse afin d'éviter que celles-ci ne soient rayées lors du coulage créant ainsi de potentielles zones préférentielles de corrosion (Figure 11-c).

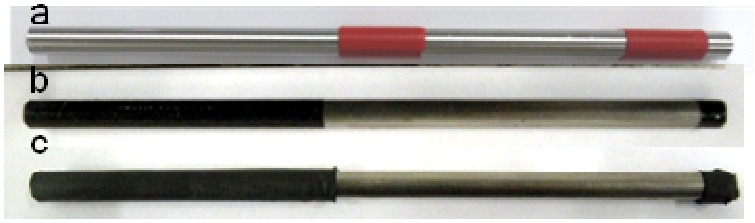


Figure 11 : Préparation des armatures -a- avant cataphorèse ; -b- après 1h à l'étuve et –c- après positionnement de la gaine thermo rétractable.

2.2.3. Coulage des éprouvettes

L'ensemble des étapes pour le coulage des éprouvettes est illustré sur la Figure 12. Les éprouvettes ont été coulées par 10 à la verticale dans des moules (Spinnler) positionnés sur des socles percés permettant de maintenir l'armature centrée dans le moule cylindrique avec une hauteur d'armature sortante fixée à 3,3 cm (Figure 12-a).

Pour réaliser 30 éprouvettes (et 3 prismes 4x4x16 cm ou 6 éprouvettes non armées selon les gâchées), les matières premières sont introduites dans un malaxeur à mortier de 5 L (Figure 12-b), avec un démarrage avec la cuve humide comme suit :

- granulats + malaxage pendant 2 min ; vitesse moyenne ;
- ciment + malaxage pendant 2 min ; vitesse moyenne ;
- eau versée pendant les 30 premières secondes d'un malaxage de 2 min ; vitesse moyenne ;
- malaxage à grande vitesse pendant 1 min.

Le micro-béton obtenu est ensuite introduit dans les moules à l'aide d'une main écope dans l'ordre de numérotation des éprouvettes. Chaque socle est vibré 12 s à une fréquence de 900 Hz à la table vibrante[3)] (Figure 12-c). La surface est ensuite talochée à l'aide d'une truelle et recouverte d'un parafilm pendant 24 h.

Les éprouvettes sont démoulées à 24 h puis immergées dans l'eau pour une cure de 28 jours pour le ciment CEM I et 90 jours pour le ciment CEM III/A de manière à s'assurer que les réactions d'hydratation du micro-béton aient eu lieu (réactions hydrauliques plus lentes dans les CEM III/A). Après la cure, un fil électrique est soudé en extrémité d'armature pour le suivi en électrochimie.

3) La méthode de vibration est choisie après deux essais de faisabilité testant différentes techniques puis différents temps de vibration afin d'obtenir une porosité suffisante et un enrobage homogène.

Figure 12 : –a- Préparation des moules et du positionnement des armatures avant coulage ; -b- Malaxeur 5 L utilisé ; -c- Table vibrante utilisée ; -d- Eprouvettes et prismes coulés en une gâchée.

2.2.4. Propriétés mécaniques

La résistance en flexion et la résistance en compression des quatre formulations (Tableau 3) ont été déterminées sur les prismes 4x4x16 cm après cure selon la norme EN 196-1. L'appareil utilisé est une presse à mortier de 300 kN (Controls, référence Pilot4). Trois prismes 4x4x16 cm sont d'abord caractérisés en flexion (3 mesures) puis en compression (6 mesures). Bien que le rapport eau sur ciment soit plutôt élevé (0,65), le micro-béton présente des caractéristiques mécaniques en compression représentatives d'un béton « moyen » (de 31 à 52 MPa) ce qui peut s'expliquer par le squelette granulaire choisi et une teneur en ciment importante. Les caractéristiques mécaniques sont légèrement plus élevées pour les prismes fabriqués avec le ciment CEM III. Concernant l'impact de l'apport d'ions chlorure au gâchage, il est difficile de conclure car la tendance est différente pour les micro-bétons fabriqués avec les ciments CEM I et CEM III. Par ailleurs, la dispersion des résultats en

compression pour la formulation I3 est relativement importante (écart type de 6 MPa sur une moyenne de 47 MPa) ce qui empêche de conclure.

Tableau 3 : Caractérisation mécanique en flexion et en compression des 4 formulations (éprouvettes 4x4x16 cm).

Formulation	Masse (g)	Resistance en flexion moyenne (MPa)	Ecart type (MPa)	Résistance en compression moyenne (MPa)	Ecart type (MPa)
G1	549,8	5	0,4	31	3
I1	575,4	6	0,4	42	1
G3	586,5	8	0,4	52	2
I3	583,8	8	0,6	47	6

2.3. Vieillissements artificiels

Dans le cadre de cette étude, deux vieillissements artificiels ont été effectués. Pour les éprouvettes G, les ions chlorure ont été introduits au gâchage puis, après cure, une carbonatation artificielle a été réalisée. Pour les éprouvettes I, l'apport en ions chlorure par cycles d'immersion/séchage a été effectué après la carbonatation artificielle. Dans cette partie, l'essai de carbonatation artificielle est présenté puis les deux modes d'apport en ions chlorure sont différenciés.

2.3.1. Carbonatation

Après la cure, les éprouvettes subissent une carbonatation artificielle [117]. Un préconditionnement d'un mois à 45°C et 60%HR est réalisé dans une enceinte climatique. Cette étape est suivie d'une période en chambre de carbonatation à 20°C, 60%HR avec un flux continu de CO_2 par branchement d'une bouteille Gourmet N50 (50% CO_2, 50% N_2) (Figure 13). Ces conditions, bien que remises en question car entrainant des transformations de phases moins similaires à une carbonatation naturelle (0,04% de CO_2 dans l'air) qu'avec une concentration plus faible (3%) [89], doivent permettre une carbonatation totale de l'enrobage suffisamment rapide pour le bon déroulement de l'ensemble de l'étude. Le suivi du front de carbonatation est effectué après découpe d'éprouvettes non armées par des tests à la phénolphtaléine (cf. partie 5.4 de ce chapitre) et permet de déterminer la durée de maintien en chambre de carbonatation. Lorsque la totalité de l'épaisseur d'enrobage des éprouvettes non armées, prélevées en différentes zones de l'enceinte, est carbonatée, les éprouvettes sont maintenues 2 semaines supplémentaires dans la chambre, puis le vieillissement par carbonatation est arrêté.

Figure 13 : Chambre pour le vieillissement de carbonatation artificielle avec les sondes de suivi de température et d'humidité relative (un relevé de teneur en CO_2 est également réalisé).

2.3.2. Modes d'apport d'ions chlorure

Dans cette étude, deux modes de contamination par les ions chlorure ont été étudiés :

- la présence d'ions chlorure au gâchage qui est rencontrée lorsque des matériaux chlorurés ont été utilisés pour la fabrication (sable de plage, eau de mer…) ou lorsqu'un adjuvant chloruré de type $CaCl_2$ a été utilisé (aujourd'hui interdit) ;
- la présence d'ions chlorure dans l'environnement du béton armé qui vont pénétrer depuis l'extérieur du parement vers l'interface acier/micro-béton. C'est le cas rencontré le plus communément dans les zones maritimes ou bien lorsque des sels de déverglaçage sont utilisés (zones montagneuses ou urbaines en climat froid).

Pour les formulations G1 et G3, les éprouvettes sont contaminées par les ions chlorure lors du gâchage (5% de NaCl par rapport à la masse de ciment sont ajoutés à l'eau de gâchage, soit environ 3% de Cl par rapport à la masse de ciment) puis elles sont carbonatées.

Pour les formulations I1 et I3, l'apport d'ions chlorure est réalisé, après le vieillissement artificiel de carbonatation, par cycles d'immersion/séchage. Une automatisation des cycles d'immersion/séchage avec une immersion de 5 jours dans une solution à 35 g/L de NaCl et un séchage de 2 jours à l'air a été développée (Figure 14).

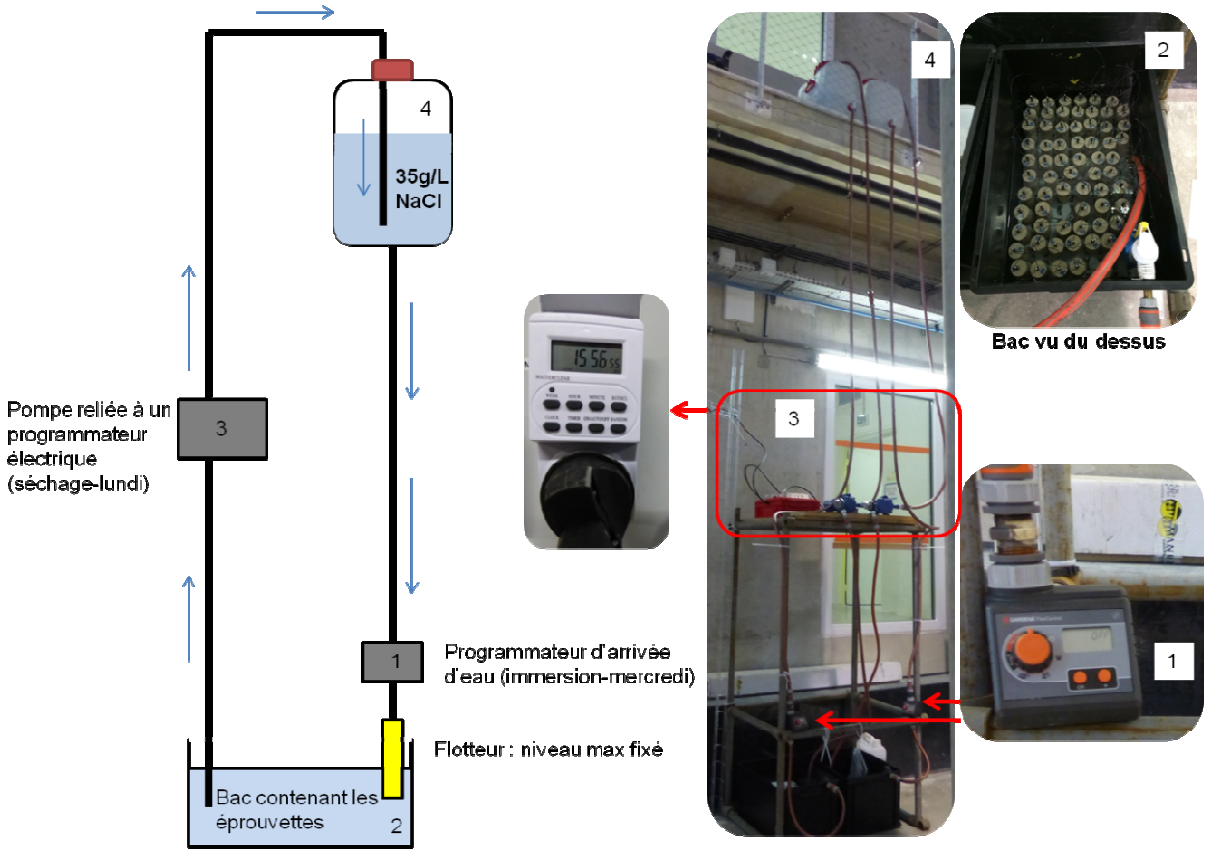


Figure 14 : Montage pour les cycles d'immersion/séchage.

Deux montages ont été réalisés en parallèle afin de pouvoir effectuer les cycles d'immersion/séchage sur les éprouvettes I1 et I3 de manière simultanée. Le principe du montage est le suivant :

- l'ensemble des éprouvettes de même formulation est positionné à la verticale (armature vers le haut) dans des bacs de taille adaptée au nombre d'éprouvettes. Elles reposent sur deux épaisseurs de caillebotis en plastique permettant d'éviter que le bas des éprouvettes reste immergé dans la faible épaisseur de solution non évacuée lors de la période de séchage. Un robinet flotteur permet de fixer la hauteur maximum du niveau de la solution à mi-armature lors de la période d'immersion ;
- les bidons de stockage de la solution de NaCl (35 g/L) sont choisis de 60 L (pour environ 25 L contenu dans les bacs) afin de pouvoir négliger les effets de l'évaporation et de la pénétration des ions chlorure dans les éprouvettes sur la concentration de la solution (dosage effectués sur la solution d'immersion pour vérification) ;
- un programmateur d'arrivée d'eau permet de fixer la fréquence de l'arrivée de la solution stockée dans des bidons de 60 L dans les bacs ainsi que la durée d'ouverture nécessaire au remplissage. La hauteur des bidons de stockage doit permettre d'obtenir une pression suffisante au niveau des programmateurs pour leur bon fonctionnement ;

- des pompes, résistantes à l'eau salée et au pompage à vide (pompes de bateau), sont utilisées pour évacuer l'eau des bacs. Celles-ci sont branchées à un programmateur électrique permettant de fixer la fréquence et la durée du pompage ;
- un géotextile est positionné sur les bacs afin d'éviter la pollution de la solution par des poussières extérieures.

L'objectif est l'obtention d'une teneur en ions chlorure libre à l'interface acier/micro-béton (masse d'ions chlorure par rapport à la masse de ciment) supérieure ou égale à 0,4% (valeur seuil théorique, EN 206 [118]). Une durée limite de six mois de cycles est fixée (en adéquation avec une durée de thèse de trois ans).
Afin de suivre le front de pénétration des ions chlorure, une éprouvette est prélevée tous les trois cycles et fendue en deux dans sa longueur (essai brésilien). Un essai colorimétrique [119] est réalisé à l'aide d'une solution d'$AgNO_3$ (0,1 N) pulvérisée en surface de rupture longitudinale (Figure 15).

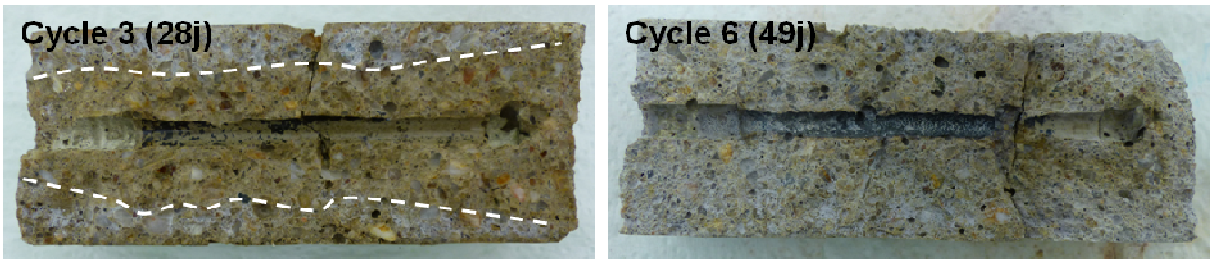


Figure 15 : Suivi du front de pénétration des ions chlorure des éprouvettes I1 par colorimétrie ($AgNO_3$ 0,1N).

Lorsque la présence d'ions chlorure est mise en évidence jusqu'à l'empreinte de l'armature (couleur blanchâtre due à la précipitation d'AgCl, à 49 jours Figure 15), 3 cycles supplémentaires sont effectués puis 3 éprouvettes sont prélevées pour un dosage des ions chlorure par potentiométrie. Si la concentration en ions chlorure mesurée est supérieure à 0,4% par rapport à la masse de ciment, les cycles d'immersion/séchage sont arrêtés après deux cycles supplémentaires (temps nécessaire aux dosages).
Les éprouvettes I1 et I3 ont nécessité 11 cycles d'immersion-séchage (85 jours) pour atteindre l'objectif fixé.

3. Traitement électrochimique cathodique

La réparation des structures en béton armé dégradées par corrosion est généralement réalisée à l'aide de ragréages ponctuels ou "patch-repair" (extraction du béton d'origine contaminé et mise en œuvre d'un béton de réparation sain). Cette technique de réparation bien que couramment utilisée présente néanmoins deux défauts majeurs mis en évidence lors du programme europeen Conrepnet [11] : la décohesion des deux bétons (d'origine et de réparation) dans un délai voisin de 2 années et l'effet de pile (entre zones non traitées et zones réparées) dans un délai d'une dizaine d'années.

Des traitements électrochimiques cathodiques tels que la réalcalinisation [13] et la déchloruration [120] ont été développés pour réparer de manière ciblée des structures pour lesquelles soit le béton d'enrobage est carbonaté jusqu'au niveau de l'armature soit la présence des ions chlorure atteind le premier lit d'armatures.

Dans le cadre de cette étude, le micro-béton armé étant doublement contaminé (carbonation et chlorures), le traitement cathodique utilisé repose sur les deux textes en vigueur avec un choix des paramètres de traitement qui peut être commun (par exemple la densité de courant de corrosion) mais en ciblant la spécificité de la déchloruration (critères d'extraction en ions chlorure quantitatifs (analyse chimique) plutôt que critère qualitatif de réalcalinisation à l'aide de la phénolphtaléine). Par extrapolation, dans ce manuscrit, le traitement électrochimique cathodique utilisé a été nommé ECE.

3.1. Paramètres ECE

Les paramètres du traitement électrochimique de déchloruration (ECE) sont choisis d'après la spécification technique CEN TS 14038-2 [13], les résultats de l'étude bibliographique, ainsi qu'en fonction des besoins particuliers à cette étude (choix d'un électrolyte adapté aux caractérisations) :

- l'armature est la cathode ;
- la contre-électrode constituée d'une grille de titane platinée est utilisée comme anode ;
- une densité de courant de 1 A/m² d'acier est appliquée (soit 1 mA pour les 10 cm² de surface utile d'armature) ;
- une durée de traitement de 56 jours est fixée. Des durées intermédiaires de 3, 7, 14 et 28 jours sont choisies [40, 50, 51, 53] pour les suivis de l'évolution de l'extraction des ions chlorure et de l'évolution du pH ;
- l'électrolyte est une solution de disodium de tetraborate décahydraté ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) à 25 g/L qui sert de tampon de pH (≈9,5). Cet électrolyte, conducteur ionique, permet

également d'améliorer les résultats obtenus en électrochimie notamment pour les mesures de résistance dans le cas d'un béton carbonaté. L'eau, plus couramment et facilement utilisée sur le terrain, mais moins conductrice et risquant de s'acidifier au cours du traitement, est également utilisée afin d'identifier une éventuelle influence de l'électrolyte sur l'efficacité du traitement.

Dans le but d'éviter une saturation en ions chlorure de l'électrolyte, celui-ci est renouvelé à 7, 14 et 28 jours pour le disodium de tetraborate et à 14 et 28 jours pour l'eau.

3.2. Montage ECE en série et monitoring

Les Figure 16 et Figure 17 illustrent le montage en série du traitement électrochimique d'extraction des ions chlorure (ECE) et le monitoring associé.

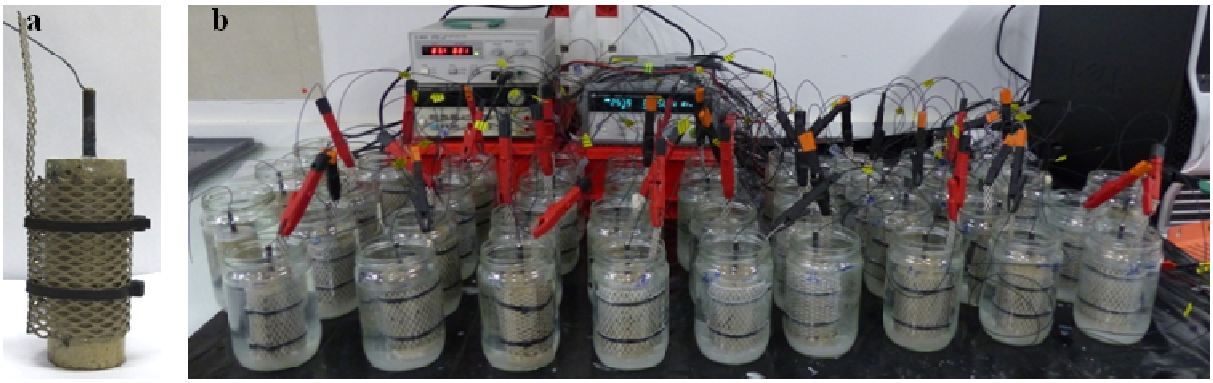


Figure 16 : -a- Positionnement de la contre-électrode et -b- Mise en œuvre du traitement ECE pour les éprouvettes G1.

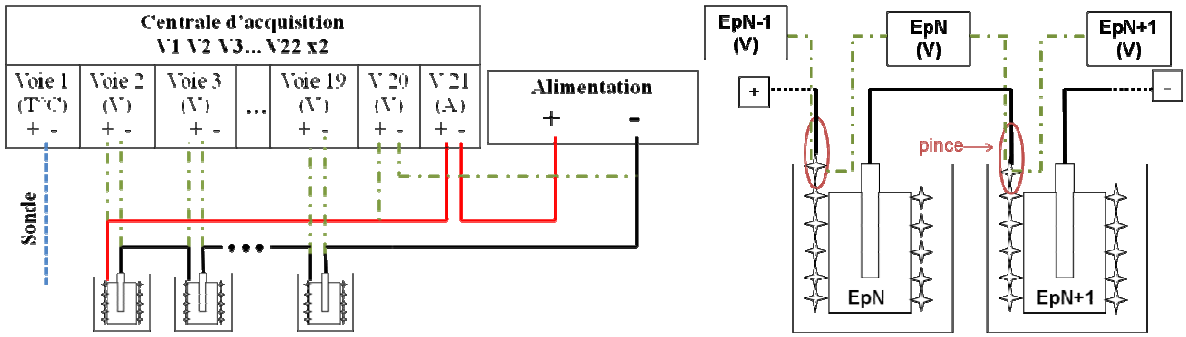


Figure 17 : Montage en série utilisé pour le traitement ECE (à gauche) et monitoring associé (à droite).

Chaque éprouvette, entourée d'une contre électrode (Figure 16-a), est immergée dans environ 440 mL d'électrolyte, contenu dans un récipient en verre. Le branchement des éprouvettes est réalisé en série et les connexions avec les pôles positifs et négatifs de

l'alimentation Agilent E3612A (0-120 V 0-0,25 A) sont indiquées sur la Figure 17. Afin d'étudier la lixiviation des ions chorure dans l'électrolyte, des éprouvettes non polarisées sont également immergées dans le disodium de tétraborate décahydraté, ou dans l'eau.

Le monitoring est réalisé à l'aide d'une centrale d'acquisition Keysight 34972A (logiciel BenchLink Data Logger 3) qui permet d'enregistrer en fonction du temps :

- le courant imposé (également lu sur la face avant de l'alimentation) ;
- la tension globale du montage en série ;
- la tension individuelle de chaque éprouvette ;
- et la température du laboratoire ;

Le nombre d'éprouvettes dédiées au traitement ECE (éprouvettes polarisées notées "P") et le nombre d'éprouvettes non polarisées (éprouvettes notées "NP") dépendent des éprouvettes disponibles selon la formulation considérée, ainsi que des résultats obtenus et des questions soulevées lors des traitements précédents. Un récapitulatif par formulation est présenté dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Répartition du nombre d'éprouvette polarisées (P) et non polarisées (NP) pour les différentes durées du traitement ECE en fonction de la formulation et de l'électrolyte ($Na_2B_4O_7$ 10 H_2O si non précisé).

		Nombre d'éprouvettes prélevées				
	Initialement	**3 jours**	**7 jours**	**14 jours**	**28 jours**	**56 jours**
G1	37 P, 1 NP	3 P	3 P	3 P	3 P, 1 NP	25 P, 1 NP
	eau 1 NP					*eau 1 NP*
I1	29 P, 6 NP	3 P	3 P	6 P, 2 NP	7 P, 2 NP	10 P, 2 NP
	eau 6 P, 4 NP				*eau 3 P, 2 NP*	*eau 3 P, 2 NP*
G3	29 P, 6 NP	3 P	3 P	6 P, 2 NP	7 P, 2 NP	10 P, 2 NP
	eau 6 P, 4 NP				*eau 3 P, 2 NP*	*eau 3 P, 2 NP*
I3	29 P, 6 NP	3 P	3 P	6 P, 2 NP	7 P, 2 NP	10 P, 2 NP
	eau 9 P, 6 NP			*eau 3 P, 2 NP*	*eau 3 P, 2 NP*	*eau 3 P, 2 NP*

4. Durabilité du traitement ECE

Après les 56 jours de traitement ECE, les éprouvettes sont dans un premier temps gardées dans le laboratoire (20°C et 60%HR) pendant 15 semaines au cours desquelles sont effectuées les caractérisations électrochimiques nécessaires au suivi de la dépolarisation des armatures. Le Tableau 5 présente le nombre d'éprouvettes caractérisées.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif du nombre d'éprouvettes traitées 56 jours caractérisées en électrochimie juste après arrêt du traitement (noté 0), et 5, 10 et 15 semaines après arrêt du traitement.

Durée de dépolarisation (semaines)	Nombre d'éprouvettes caractérisées			
	G1	I1	G3	I3
0	3	10	9	10
5	20	8	8	8
10	20	5	4	5
15	20	5	5	5

Les éprouvettes P et NP sont ensuite placées dans des conditions contrôlées en enceinte climatique à 20°C, avec des cycles[4)] d'humidité relative de 2 semaines à 60%HR, et 1 semaine à 92%HR dans le but d'activer la corrosion. Des éprouvettes non traitées par ECE, jusqu'alors conservées dans un dessiccateur sont également entreposées dans l'enceinte climatique à des fins de comparaison. Il s'agit des éprouvettes représentatives des différentes étapes (3 éprouvettes par étape) de la phase 1, à savoir après fabrication, après carbonatation et après apport d'ions chlorure pour les éprouvettes I (S, Cl, CO_2 et CO_2+Cl Figure 9).

L'étude de la durabilité porte sur une période de 4 à 10 mois suivant la formulation. Le nombre d'éprouvettes suivies en durabilité, ainsi que le temps écoulé entre l'étape à laquelle l'éprouvette est sortie du processus expérimental et la caractérisation électrochimique sont indiqués dans le Tableau 6.

Dix semaines avant la deuxième échéance de caractérisation en électrochimie une éprouvette P 56j et une éprouvette NP eau 56j sont prélevées, pour chacune des formulations. Elles sont utilisées pour effectuer des caractérisations destructives afin d'étudier l'évolution de la corrosion ainsi que du pH de l'enrobage, dans le cas d'une éprouvette traitée par polarisation cathodique dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (conditions considérées optimales), comparée à celle d'une éprouvette immergée sans polarisation dans l'eau (conditions considérées minimales).

[4)] La durée de ces cycles est choisie suite à un suivi en prise de masse puis perte de masse (stabilisation de la masse des éprouvettes, différence de masse <0.05% à minimum 24h d'écart entre les pesées).

Tableau 6 : Nombre d'éprouvettes suivies en durabilité par étape. Le temps total écoulé avant la caractérisation électrochimique est indiqué ainsi que la période en enceinte climatique avec cycle d'humidité relative qu'il comprend.

Eprouvettes			Temps 1 écoulé après l'étape (jours)		Temps 2 écoulé après l'étape (jours)	
Formulation	**Etape**	**Nombre**	**Total**	**Dont durabilité**	**Total**	**Dont durabilité**
G1	Cl	3	486	137	653	304
	CO_2 + Cl	3	322	137	489	304
	P 7j	1	312	137	479	304
	P 14j	1	305	137	472	304
	P 28j	1	291	137	458	304
	P / NP / NP eau 56j	17 / 1 / 1	263	137	430	304
I1	S	3	479	66	646	233
	CO_2	3	352	66	519	233
	CO_2 + Cl	3	255	66	422	233
	P 3j	1	245	66	412	233
	P 7j	1	241	66	408	233
	P / NP 14j	4 / 1	234	66	401	233
	P / P eau / NP / NP eau 28j	5 / 2 / 1 / 1	220	66	387	233
	P / P eau /NP / NP eau 56j	5 / 1 / 1 / 1	192	66	359	233
G3	Cl	3	382	45	549	212
	CO_2 + Cl	3	224	45	391	212
	P 3j	1	217	45	384	212
	P 7j	1	213	45	380	212
	P / NP 14j	5 / 1	206	45	373	212
	P / P eau / NP / NP eau 28j	5 / 1 /1 /1	192	45	359	212
	P / P eau / NP / NP eau 56j	5 / 1 / 1 / 1	164	45	331	212
I3	S	3	-	-	544	149
	CO_2	3	-	-	437	149
	CO_2 + Cl	3	-	-	335	149
	P 3j	1	-	-	325	149
	P 7j	1	-	-	321	149
	P / P eau / NP / NP eau 14j	4 / 1 /1 / 1	-	-	314	149
	P / P eau / NP / NP eau 28j	5 / 1 / 1 / 1	-	-	300	149
	P / P eau / NP / NP eau 56j	5 / 1 / 1 / 1	-	-	272	149

Caractéristiques des éprouvettes : (P) polarisées ou (NP) non polarisées dans l'électrolyte $Na_2B_4O_7.10\ H_2O$ si non précisé.

5. Caractérisations des éprouvettes au cours du suivi

Afin d'évaluer le processus de corrosion de l'armature dans un béton doublement contaminé par de la carbonatation et des ions chlorure, puis d'évaluer l'efficacité du traitement de déchloruration et enfin de suivre sa durabilité, différentes caractérisations sont menées à l'issu des trois phases du protocole expérimental (Figure 9).

Les caractérisations destructives sont réalisées sur une même éprouvette afin d'augmenter la fiabilité de la complémentarité des résultats (abstraction de l'hétérogénéité inter-éprouvettes). Pour cela, l'éprouvette est découpée en trois parties (a, b et c) sous eau à l'aide d'une scie Axitom, comme illustré sur la Figure 18. Une carotteuse est ensuite utilisée pour séparer la partie b en deux zones correspondant à une profondeur d'enrobage dite externe (b_{ext} : 0-0,75 cm) et une profondeur d'enrobage dite interne (b_{int} : 0,75-1,75 cm autour de l'armature) (Figure 18).

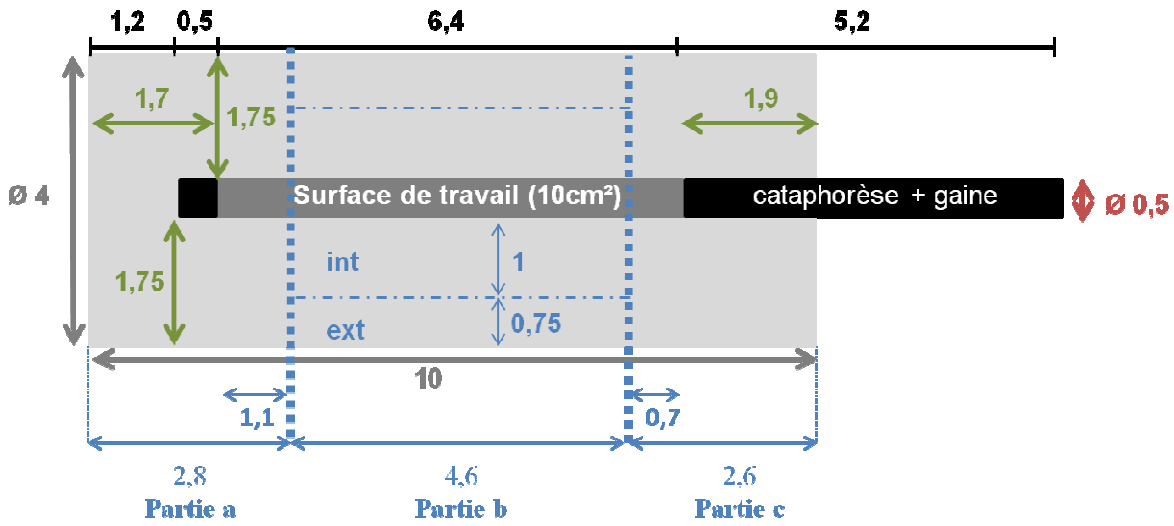


Figure 18 : Plan de découpe d'une éprouvette en quatre parties a, b_{int}, b_{ext} et c utilisées pour les différentes caractérisations (dimensions en cm).

Pour chacune des phases 1 et 2 du protocole présenté sur la Figure 9 (fabrication, vieillissements puis traitement ECE), des éprouvettes représentatives (éliminations des ectrêmes) sont prélevées après la caractérisation électrochimique non destructive de l'ensemble des éprouvettes :

- 3 sont conservées dans un dessiccateur (éprouvettes témoins de l'étape) puis intégrées au suivi de la durabilité ;
- 3 sont utilisées pour les mesures de porosité accessible à l'eau ;
- 3 servent à : caractériser le module dynamique de déformation longitudinale (éprouvette entière), étudier la microstructure du micro-béton par MEB/EDS ainsi que par analyses

thermiques et DRX (partie b_{int}), déterminer la teneur en ions chlorure (parties b_{ext} et b_{int}) et l'évolution du pH (pendant le traitement, partie c) et enfin étudier l'interface acier/micro-béton par MEB/EDS (partie a), et microspectrométrie Raman (après vieillissement, partie c) ;

- 3 sont conservées pour un éventuel suivi supplémentaire en microspectrométrie Raman (sauf après traitement).

Des mesures de porosimétrie au mercure étaient également prévues dans le but d'identifier plus précisément d'éventuelles modifications de la microstructure du micro-béton après traitement. Des tests ont été effectués sur des échantillons prélevés dans la zone en contact avec l'armature sur les éprouvettes à caractériser (b_{int}, après fabrication). La difficulté d'interprétation des résultats obtenus sur du micro-béton ainsi que l'importance du temps évalué nécessaire à la détermination d'un protocole adapté ont amené à écarter cette analyse dans le cadre de cette étude.

Les éprouvettes appelées « éprouvettes à caractériser », sont utilisées pour effectuer les principales analyses destructives prévues lors des campagnes de caractérisation, notées S, Cl, CO_2, CO_2+Cl et ECE sur la Figure 9.

Concernant les éprouvettes prélevées aux échéances intermédiaires du traitement ECE (3, 7, 14 et 28 jours, Tableau 4), elles sont d'abord toutes caractérisées de manière non destructive en électrochimie, puis 2 des éprouvettes polarisées et 1 des éprouvettes non polarisées, sont utilisées pour le dosage des ions chlorure (parties b_{int} et b_{ext}) ainsi que le suivi de l'évolution du pH à l'interface acier/micro-béton (partie a). Le reste des éprouvettes prélevées sert, dans un premier temps, au suivi de dépolarisation (éprouvettes P), puis permet d'étudier l'évolution de l'état de corrosion en électrochimie au cours du temps (étude de la durabilité du traitement).

Enfin, concernant le suivi de la durabilité, l'ensemble des éprouvettes est caractérisé en électrochimie à deux échéances (Tableau 6). Une éprouvette polarisée P 56j et une éprouvette non polarisée NP eau 56j sont prélevées dix semaines avant la deuxième échéance pour des observations par MEB couplées à l'EDS.

5.1. Caractérisations électrochimiques

L'ensemble des caractérisations électrochimiques est réalisé à l'Ifsttar (Marne la Vallée).
Elles sont non destructives et permettent de déterminer l'état de corrosion des armatures tout au long de l'étude en déroulant le protocole expérimental (Figure 9) :

- après fabrication (S) ;
- après les étapes intermédiaires de vieillissements artificiels (Cl, CO_2) ;
- avant le traitement ECE (Cl +CO_2) ;
- après le traitement ECE (ECE) ;
- pendant l'étude de durabilité (Durab 1 et 2).

Les résultats des caractérisations électrochimiques, en tant que suivi statistique de l'ensemble des éprouvettes, permettent de sélectionner les 12 éprouvettes prélevées après chaque étape (élimination des extrêmes).

5.1.1. Préparation des échantillons

Les mesures électrochimiques sont réalisées sur l'éprouvette entière.
Pour les caractérisations de chacune des étapes des phases 1 et 2 (Figure 9), l'ensemble des éprouvettes ayant subit l'étape à caractériser sont immergées la veille dans une solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (25 g/L). Dans le cas particulier des éprouvettes qui doivent être chlorurées par immersion/séchage, les éprouvettes prélevées après carbonatation sont choisies aléatoirement et sont les seules à être caractérisées en électrochimie. Cela permet de commencer les cycles d'immersion/séchage juste après la carbonatation sur le reste des éprouvettes. Les éprouvettes subissant les cycles d'immersion/séchage sont ainsi initialement sèches (60%HR), ce qui permet d'optimiser la pénétration des ions chlorure dès le premier cycle.
Le nombre d'éprouvettes caractérisées en électrochimie à chacune des étapes et pour chaque formulation est indiqué dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Nombre d'éprouvettes caractérisées en électrochimie à chaque étape du suivi en fonction de la formulation.

		Etape				
		Phase 1				**Phase 2**
		S	**Cl**	**CO_2**	**CO_2+Cl**	**ECE (56j)**
Nombre d'éprouvettes caractérisées	**G1**		70		57	19
	I1	90		12	57	5
	G3		70		57	5
	I3	90		9	60	5

Pour le suivi de la durabilité du traitement (phase 3 de la Figure 9), les mesures sont réalisées sur les éprouvettes lorsqu'elles ont séjourné 2 à 3 jours à 92%HR. Elles sont immergées dans de l'eau courante (qui sert d'électrolyte) 30 min avant de réaliser la mesure, puis elles sont replacées en enceinte climatique.

5.1.2. Méthodologie

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans un laboratoire climatisé (21°C et 60%HR), à l'aide d'un potentiostat Bio-Logic (modèle VMP2/Z) équipé de 5 voies de mesures et du logiciel associé Ec-lab version 10.12. Le schéma du montage électrochimique présenté Figure 19-b, comprend trois électrodes :

- l'électrode de travail (WE) qui est l'armature ;
- l'électrode de référence (Ref) qui est une électrode au calomel saturée KCl (Eo=242 mV par rapport à l'électrode normale à Hydrogène) ;
- la contre électrode (CE) qui est une grille de titane platiné (4 µm).

L'électrolyte choisi est le disodium de tetraborate decahydraté (25 g/L) afin d'améliorer les résultats des caractérisations électrochimiques (meilleure conductivité ionique). Par contre, dans l'étude de la durabilité pour rester dans les conditions environnementales du suivi, de l'eau est utilisée.

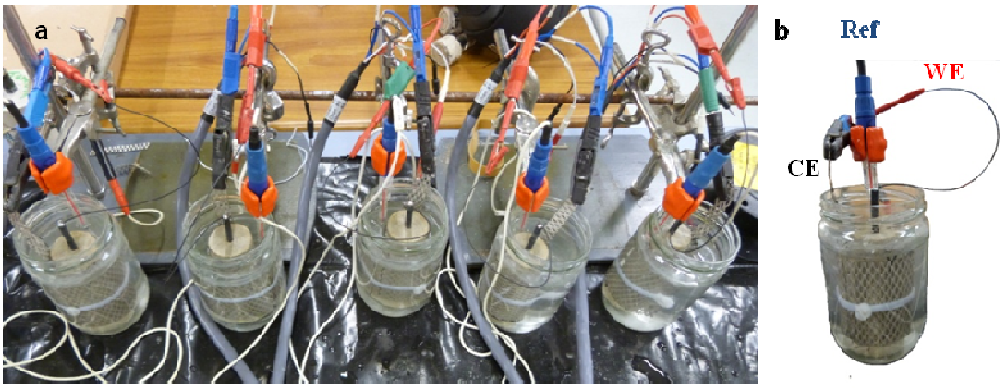


Figure 19 : Montage pour la caractérisation électrochimique,-a- caractérisation sur un potentiostat à 5 voies –b- détails du branchement à 3 électrodes : contre électrode (CE), électrode de travail (armature, WE) et électrode de référence (Ref).

Afin de calculer la densité de courant de corrosion, trois grandeurs sont d'abord mesurées :

- le **potentiel libre ou potentiel de corrosion** ($\mathbf{E_{Corr}}$, en V). Il correspond à la différence de potentiel entre l'armature et l'électrode de référence lorsqu'aucun courant ne circule. Il est obtenu à l'aide de la courbe E=f(t) pour une durée de 600 s (Figure 20), durée pour laquelle la valeur de E_{Corr} est considérée comme stabilisée (variation du potentiel inférieure à 5 mV sur les 200 dernières secondes) ;

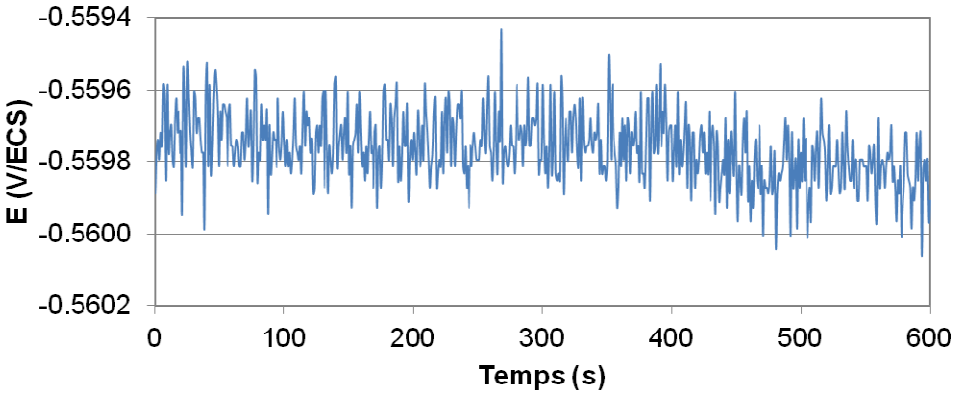


Figure 20 : Exemple de courbe de potentiel de corrosion E=f(t) (G1-01-CO_2).

- la **résistance de l'électrolyte et de l'enrobage** (**Re,** en ohm), déduite du diagramme de Nyquist (-Zim = f(Z réel)), obtenu par la technique d'impédance. Les conditions opératoires sont une tension sinusoïdale de 10 mV pic à pic au potentiel de corrosion et un balayage en fréquence de 100 kHz à 100 µHz (5 points par décade, en arrêtant le spectre à 10 mHz environ). Les mesures présentent toutes un arc capacitif à très haute fréquence ne pouvant être attribué qu'aux propriétés diélectriques du béton (où à la configuration de mesure). Selon le modèle de Randles, dans la partie *Haute Fréquence*, la valeur de Re sera égale à celle de la partie réelle correspondant au minimum de la partie imaginaire (Figure 21) ;

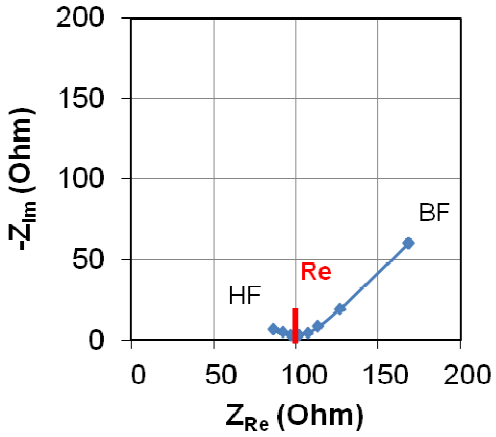


Figure 21 : Exemple de courbe d'impédance Nyquist (G1-01-CO_2).

- la **pente** (**1/(Re+Rp**), Rp=résistance de polarisation), déduite de la courbe intensité = f (potentiel). Elle est obtenue par la technique de la résistance de polarisation linéaire (voltamétrie cyclique). La sollicitation correspond à un balayage en tension de ± 10 mV autour de la valeur de E_{Corr} avec une vitesse égale à 0,0832 mV/s et la pente est déterminée entre + 0 mV (240 s) et + 10 mV (360 s) (Figure 22) ;

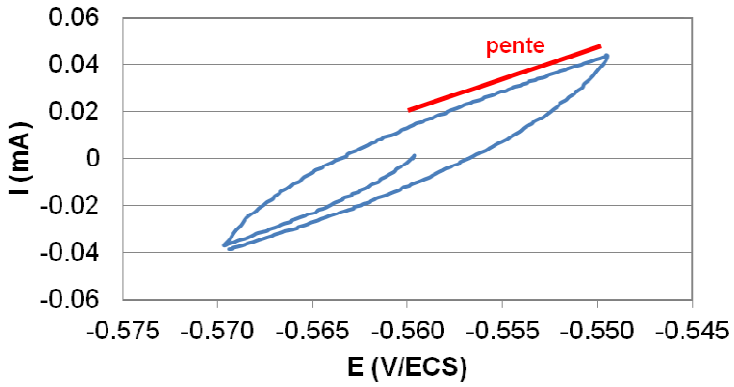


Figure 22 : Exemple de courbe de résistance de polarisation linéaire I=f(E) (G1-01-CO_2).

La durée nécessaire à l'acquisition des trois mesures pour une éprouvette est d'environ 25 minutes.

La densité de courant de corrosion J_{Corr} est alors calculée selon l'équation de Stern et Geary [121] :

$$i_{corr} = B/(Rp.S) \text{ exprimée en } \mu A/cm^2 \qquad \textit{Equation 7}$$

Dans la littérature [122], la constante B est égale à 26 ou 52 mV pour un état de corrosion actif ou passif. Pour calculer la densité de courant de corrosion qui est une valeur quantitative instantanée, la constante B a été prise égale à 26 mV (erreur maximum de 2) quel que soit l'état de corrosion de l'armature. S est la surface d'étude en cm^2.

Ces mesures permettent de donner des informations sur l'état de corrosion des armatures.
La norme ASTM876 [92], propose des seuils de probabilité de corrosion de l'armature, en fonction du potentiel de corrosion mesuré (Tableau 8). Cependant, la fiabilité de cette interprétation est limitée à des conditions spécifiques. Il est par exemple indiqué dans la norme qu'elle ne doit pas être utilisée dans le cas d'un béton carbonaté jusqu'à l'interface. Par ailleurs d'autres paramètres tels que l'humidité, la nature du ciment ou encore la nature des produits de corrosion, peuvent influencer les résultats [123, 124]. Cette interprétation est donc donnée à titre indicatif et doit être considérée avec précaution. Par ailleurs, les valeurs du potentiel de corrosion comme du courant de corrosion dépendent de la quantité de surface corrodée. Dans le cas de cette étude, la surface considérée est la surface totale de l'armature exposée. Or dans le cas d'une corrosion par piquration, seule une partie de la surface corrode, contrairement à la corrosion par carbonatation, le potentiel de corrosion est donc moins électronégatif que s'il était mesuré uniquement dans les zones de corrosion et les courants de corrosion sont sous estimés.

Tableau 8 : Probabilité de corrosion de l'armature en fonction du potentiel de corrosion mesuré [92].

Potentiel de corrosion (V/ECS, 242mV/ENH)	Probabilité de corrosion
-0,276 >	> 90%
- 0,276 ≤ - ≤ - 0,126	incertaine
> - 0,126	<10%

D'après les travaux de la RILEM [93], les valeurs du courant de corrosion peuvent être reliées à un niveau de corrosion de l'armature dans un béton (Tableau 9). Ces valeurs dépendent également des conditions de mesures mais aussi de la nature du ciment.

Tableau 9 : Courants de corrosion et niveaux de corrosion associés selon la RILEM [93].

Courant de corrosion (µA/cm²)	Niveau de corrosion
> 1	Elevé
0,5 ≤ - ≤ 1	Modéré
0,1 ≤ - ≤ 0,5	Faible
< 0,1	Négligeable

5.2. Caractérisations au Microscope Electronique à Balayage

L'ensemble des caractérisations effectuées en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées au LRMH (Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques) à Champs-sur-Marne.

Afin, notamment de comparer la nature et la répartition des produits de corrosion présents à l'interface acier/micro-béton aux différentes étapes du suivi (vieillissement, traitement, durabilité), un microscope électronique à balayage JEOL 5600LV équipé d'un micro-analyseur X à dispersion d'énergie Oxford Link Pentaflet est utilisé. Ce dispositif permet l'observation d'échantillons à des grandissements de 35 à 100 000, l'analyse élémentaire qualitative ainsi que l'acquisition de cartes de répartitions multi-éléments.

5.2.1. Principe

Le faisceau d'électrons qui constitue la sonde électronique est généré par émission thermoïonique à partir d'un filament de tungstène chauffé à 2500°C. Un détecteur permet de collecter les électrons secondaires issus de l'interaction du faisceau incident avec le matériau. L'imagerie liée à la détection de ce signal permet de visualiser la topographie du matériau. Un détecteur d'électrons rétrodiffusés permet de visualiser les zones de composition différente (notamment les différentes natures de produits de corrosion). L'analyse élémentaire est menée grâce un détecteur EDS, qui permet de détecter les photons X et, grâce au système électronique d'acquisition, reconstitue le spectre d'émission

de l'échantillon. L'émission des photons X (caractéristiques des éléments présents) se produit dans une « poire d'interaction » de l'ordre du micromètre dont la taille varie selon la nature de l'élément (plus l'atome est lourd, plus la « poire » est aplatie). L'analyse permet donc de cibler des zones précises mais selon le grossissement, la nature des éléments et l'épaisseur de la zone caractérisée, des difficultés d'analyse peuvent être rencontrées.

5.2.2. Préparation des échantillons

Deux types de préparations sont définis pour une même éprouvette afin d'optimiser les informations relevées sur :

- le faciès de corrosion à l'interface acier/micro-béton et la composition des différentes phases en présence ;
- la morphologie de la matrice de micro-béton, des éventuelles néoformations cristallisées dans les pores et des produits de corrosion à l'interface acier/micro-béton.

Ainsi, pour le suivi topographique en électrons secondaires (SEI), les observations sont effectuées sur « fractures ». Celles-ci correspondent à des échantillons comportant la zone d'empreinte des armatures et sont sélectionnées dans la zone b en contact avec l'armature (Figure 18) après fracturation. Ces fractures doivent permettre l'étude de la morphologie des produits de corrosion à l'interface acier/micro-béton (Figure 23-a), ainsi que l'analyse topographique de l'enrobage sur le premier centimètre (Figure 23-b), et l'observation d'éventuelles néoformations dans l'enrobage. Un dépôt de carbone permettant une meilleure conductivité est effectué sur les fractures à l'aide d'un métalliseur à tresse (Desk V de chez Denton Vacuum).

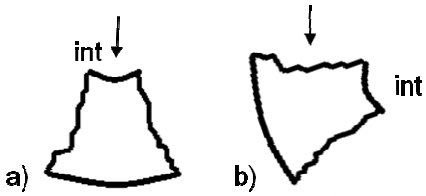


Figure 23 : Echantillons observés en électrons secondaires au MEB -a- à l'interface acier/micro-béton et -b- à l'intérieur de l'enrobage.

Pour les observations au MEB en électrons rétrodiffusés (BEIC), des sections polies sont préparées dans la partie a, représentée sur la Figure 18. Une carotte de 39 mm de diamètre est d'abord effectuée afin de réduire le diamètre de l'échantillon et permettre l'utilisation de moules utilisés pour l'inclusion dans une résine. La résine utilisée est une résine epoxy (kit Epofix, STRUERS) avec ajout d'un colorant rouge permettant la différentiation des pores et fissures. Le résinage se fait sous vide à l'aide d'une machine CITOVAC pour une meilleure

imprégnation. La surface est ensuite polie jusqu'à 1 µm à l'éthanol (3 min par drap de polissage 500, 1200, 2000, 4000 et 3 µm et 1 min à 1 µm).

5.3. Dosage des ions chlorure

Les dosages des ions chlorures totaux et libres ont été réalisés à l'Ifsttar.

Les dosages des ions chlorure sont effectués lors de chacune des campagnes de caractérisation (phase 1 et 2 Figure 9), notamment avant et après le traitement ECE. La teneur en ions chlorure de l'électrolyte de traitement est également mesurée au cours du temps (7, 14, 28, 56 jours).

La teneur en ions chlorure totaux permet de quantifier la quantité totale d'ions chlorure contenue dans le micro-béton. La teneur en ions chlorure libres permet de connaitre la quantité d'ions disponibles pour intervenir dans les processus de corrosion. La différence entre les deux teneurs correspond aux ions chlorure liés dans la matrice cimentaire (adsorbés physiquement ou chimiquement, tels que les sels de Friedel (chloroaluminates de calcium $Ca_2Al(OH)_6(Cl, OH) \cdot 2\ H_2O$) par exemple). Il est important de connaître l'ensemble de ces valeurs car les chlorures liés sont susceptibles d'être libérés au court du temps en fonction de l'évolution des équilibres chimiques, et d'intervenir dans les processus de corrosion.

5.3.1. Principe

Les ions chlorures libres et totaux sont dosés par potentiométrie à l'aide de nitrate d'argent ($AgNO_3$ 0,1 N) en milieu acide selon la réaction :

$$Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} \qquad \textit{Equation 8}$$

Un appareil Titralab et le logiciel Tiamo 1.3 sont utilisés pour une automatisation des dosages et pour la détermination du volume équivalent.

5.3.2. Préparation des échantillons pour le dosage des ions chlorure dans le micro-béton

La partie b de l'éprouvette de la Figure 18 est utilisée pour doser les ions chlorure selon deux profondeurs d'enrobage : partie interne près de l'acier et partie externe de l'enrobage (Figure 24).

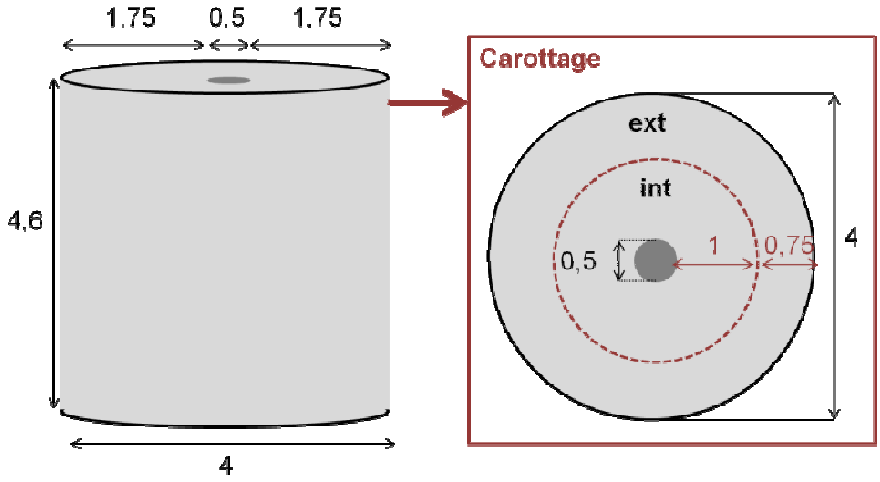


Figure 24 : Carottage de la partie b des éprouvettes pour le dosage des ions chlorure en deux profondeurs (dimensions en cm).

Après le prélèvement des échantillons nécessaires aux analyses MEB/EDS, le micro-béton en parties « interne » et « externe » est broyé jusqu'à 315 µm. Les masses de poudre obtenues par profondeur sont d'environ 35 g. La poudre est ensuite conservée dans un flacon à double fermeture jusqu'au dosage.

Les ions chlorure totaux et libres sont dosés en utilisant les modes opératoires recommandés par la RILEM [96, 97]. Cinq grammes de poudre sont nécessaires pour chacun des dosages des ions chlorure libres avec une dissolution dans l'eau, et des chlorures totaux avec une dissolution dans une solution d'acide nitrique à 65%.

5.3.3. Dosage des ions chlorure dans l'électrolyte

La concentration des ions chlorure dans l'électrolyte de traitement est également déterminée afin de la corréler à la teneur en ions chlorure extraits du micro-béton.

Avant dosage, environ 2 mL d'acide nitrique est ajouté à la solution. Un premier dosage sur un prélèvement de 50 mL est effectué à l'aide d'une solution de nitrate d'argent 0,01 N. En fonction du résultat obtenu, si le volume équivalent (V_{eq}) est trop important (30 mL> V_{eq} >10 mL), un prélèvement de 10 mL est effectué pour l'ensemble des dosages, sur les solutions prélevées dans les mêmes conditions de traitement. Si le volume équivalent est supérieur à 30 mL, une solution de nitrate d'argent de 0,1 N est utilisée pour les dosages.

5.4. Mesures de pH

Les mesures de pH sont effectuées par colorimétrie sur surfaces sciées, à l'aide d'une solution de phénolphtaléine à 0,5% dans l'éthanol. La zone de virage de la phénolphtaléine correspond à un pH de 8,2 à 10 (si pH supérieur : rose ; si pH inférieur : incolore). De la thymolphtaléine a également été ponctuellement utilisée pour sa zone de virage pour un pH un peu plus basique (9,3 à 10,5; coloration bleue quand basique). Cette méthode donne une information qualitative sur le pH du micro-béton.

5.5. Caractérisations « *in situ* » au microspectromètre Raman

L'ensemble des caractérisations par microspectrométrie Raman ont été réalisées au LISE (Laboratoire des Interfaces et des Systèmes Electrochimiques) à l'Université Paris 6. L'appareil utilisé est un LABRAM de la société Jobin-Yvon Horiba, couplé à un microscope confocal Olympus BX40.
La microspectrométrie Raman est particulièrement intéressante dans le cadre de cette étude car elle permet une caractérisation *in situ* des produits de corrosion en milieu aqueux aussi bien dans les processus de corrosion qu'au cours du traitement électrochimique cathodique.

5.5.1. Principe

La microspectrométrie Raman permet une analyse localisée (5 à 10 µm de résolution spatiale) des composés poly-atomiques organiques ou inorganiques, à la surface et dans les couches proches de la surface, de solides cristallisés ou amorphes, liquides ou gazeux. Elle permet de connaitre la composition chimique ainsi que la structure moléculaire des composés.

Le principe de la microspectrométrie Raman est résumé dans ce qui suit à partir des travaux de Raman et al. [125] et Smekal [126].
Quand un échantillon est soumis à une onde électromagnétique monochromatique, une partie du faisceau incident est transmise, une autre est réfléchie, une troisième est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique).
L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- une composante de même longueur d'onde que celle du faisceau incident, correspondant à une diffusion élastique ou diffusion Rayleigh ;
- des composantes de longueurs d'onde différentes de celle du faisceau incident, correspondant à une diffusion inélastique ou diffusion Raman.

Dans le cadre de l'interprétation quantique des phénomènes vibratoires de la matière, une fraction des photons incidents aura tendance à porter le système vibrationnel des molécules à un état excité. Cet état, le plus souvent virtuel, est d'énergie plus faible qu'une réelle transition électronique. Le retour à l'état vibrationnel se fait par diffusion de photons. Lorsque les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents, la diffusion correspond à l'effet Rayleigh. Sinon, la diffusion correspond à l'effet Raman Stokes ou Anti-Stokes selon la fréquence des photons diffusés. La Figure 25 présente les phénomènes de diffusion Rayleigh et Raman caractérisés par des niveaux d'énergie de vibration moléculaire. Selon la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann, sur la répartition en niveaux d'énergie d'un ensemble moléculaire à une température donnée, les molécules à l'état fondamental sont plus nombreuses qu'aux états vibrationnels excités. Les raies Stokes sont donc plus intenses que les raies Anti-Stokes.

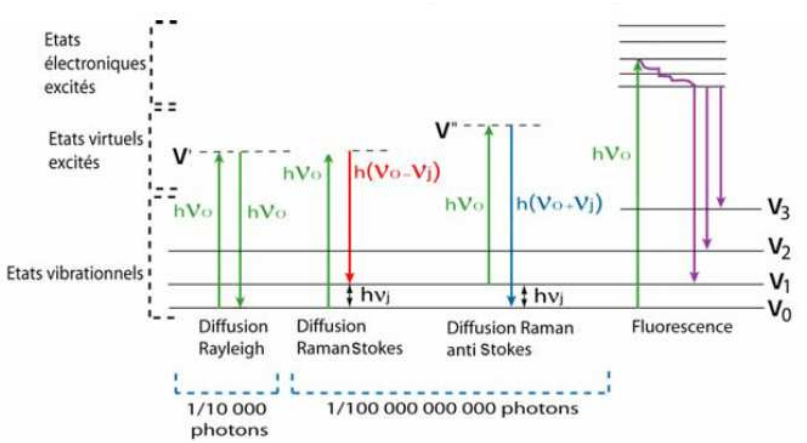


Figure 25 : phénomènes de diffusion et de fluorescence caractérisés à l'aide des niveaux d'énergie de vibration moléculaire.

Les raies Raman ne sont pas repérées par leur nombre d'onde absolu ($\bar{\upsilon} = \bar{\upsilon}_0 \pm \bar{\upsilon}_j$) en cm^{-1}, proportionnel à la fréquence tel que $\bar{\upsilon} = \upsilon/c = 1/\lambda$, mais par le nombre d'onde relatif $\bar{\upsilon}_j$ caractéristique de la molécule et indépendant du choix de la source monochromatique. Le tracé de l'évolution de l'intensité de la lumière diffusée, en fonction de la différence du nombre d'onde $\Delta\bar{\upsilon}$ entre les raies Raman Stokes et la raie Rayleigh, correspond à un spectre Raman conventionnel (Figure 26). En pratique, on n'utilise que les raies Stokes.

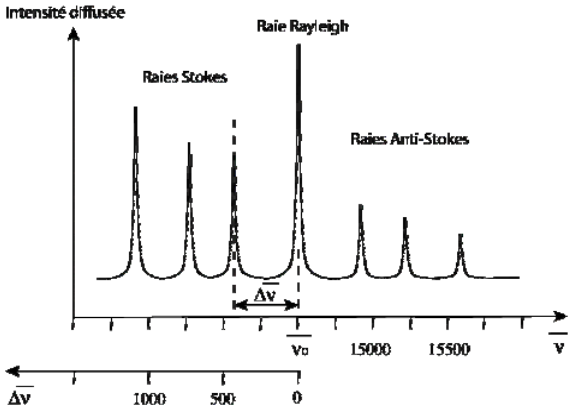


Figure 26 : Représentation schématique d'un spectre Raman.

Le grand intérêt de la spectroscopie Raman est la possibilité de mesures *in situ* sous polarisation en solution aqueuse. Elle permet de travailler avec la lumière visible (eau et verre transparent sous lumière visible) puisque le signal Raman est indépendant de la source excitatrice. Les métaux n'ont pas de spectre Raman susceptible d'interférer avec le signal Raman des produits de corrosion [127] et l'eau diffuse très peu en Raman. De plus, en prenant certaines précautions, l'analyse Raman est non destructive.

Cependant la spectrométrie Raman présente deux inconvénients majeurs :

- la faiblesse du signal Raman (1 photon Raman pour 10^6 photons Rayleigh) : on peut l'intensifier en augmentant le temps d'acquisition et/ou la puissance du laser monochromatique, mais il faut éviter la dégradation de l'échantillon par échauffement ;
- l'effet de fluorescence qui n'est pas un phénomène de diffusion, mais d'émission et qui peut être beaucoup plus intense que l'effet Raman au point de l'occulter totalement.

5.5.2. Préparation des éprouvettes pour le suivi *in situ* au microspectromètre Raman

La partie c des éprouvettes (Figure 18) est utilisée pour effectuer le suivi « *in situ* » au microspectromètre Raman des réactions ayant lieu à l'interface acier/micro-béton. Le protocole de préparation de ces éprouvettes spécifiques est décrit ci après :

- découpe de la partie c ;
- creusement de deux anneaux d'une profondeur d'environ 5 mm de chaque côté de l'éprouvette à l'aide d'une carotteuse. Du côté de l'armature son diamètre est de 22 mm. Du côté de la surface de découpe le diamètre du cercle creusé est de 27 mm ;
- conservation dans une enceinte contenant du silicagel ;
- avant le début des essais : polissage de la surface à l'éthanol jusqu'à 4000 à la polisseuse automatique puis séchage à 45°C environ 24h afin d'éviter une corrosion prématurée due à la présence d'eau résiduelle ;

- collage d'un cylindre de verre à la colle Araldite (Epoxy à 2 composants à prise rapide) dans le cercle creusé du côté de l'armature (remplissage par une résine époxy pour renforcement). Ce tube permet de fixer la cellule en verre spécialement conçue pour le suivi *in situ*. En effet, la cellule se fixe autour du tube qui est positionnable sur la platine du microscope utilisé pour les analyses et permet l'immersion des échantillons durant les analyses ;
- collage d'une lame de verre du côté de la surface étudiée afin d'isoler la zone de réaction d'un contact direct avec l'environnement extérieur. Une colle « souple et résistante » (SADER, Vibrations et Hautes températures) est utilisée afin de diminuer les risques de fissuration dus au dégagement d'hydrogène (Figure 27). Celle-ci est appliquée dans le cercle creusé de manière à ce qu'il n'y ait pas d'espace entre la lame et la surface lié à l'épaisseur de la colle.

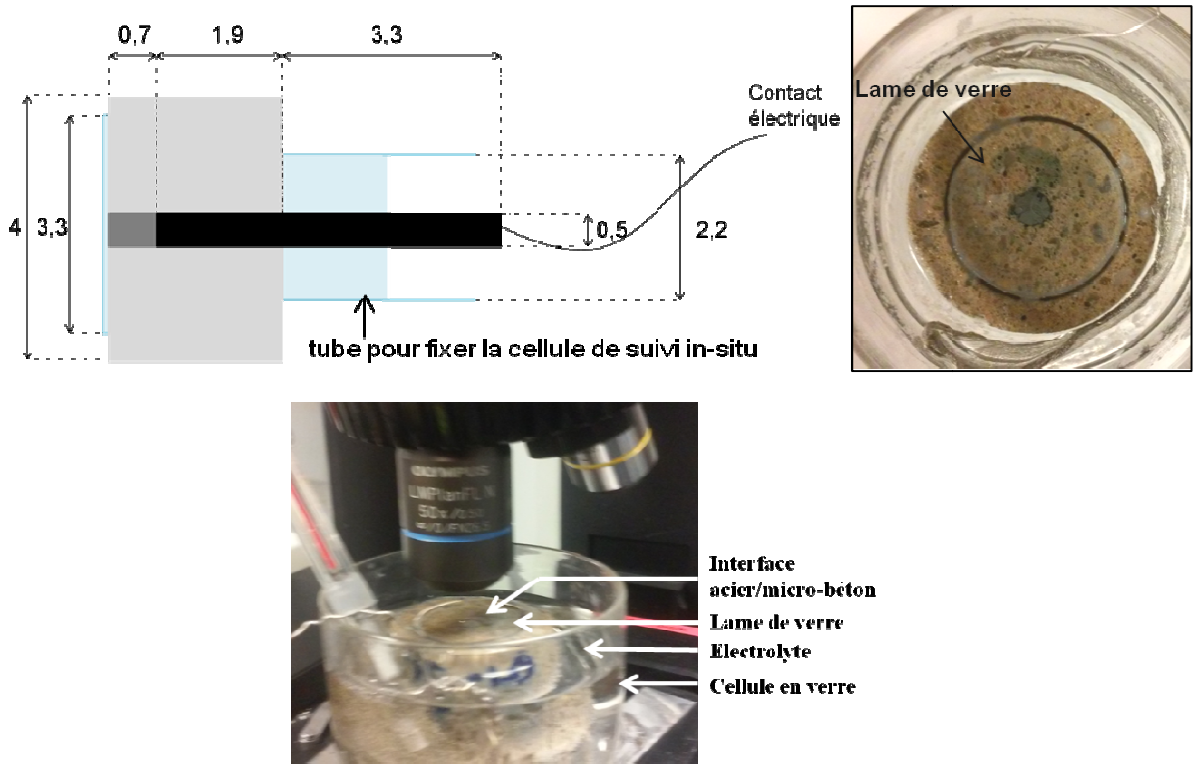


Figure 27 : Schéma d'une éprouvette pour le suivi "in situ" au microspectromètre Raman (dimensions en cm) et photos de cellules de suivi au Raman.

Parallèlement au suivi *in situ*, des caractérisations ont été effectuées sur les parties a avant et après traitement. Les éprouvettes ont été fendues et l'armature et l'empreinte de l'armature analysées séparément. Dans les deux cas l'épaisseur de corrosion n'était pas suffisante pour obtenir des spectres exploitables. Les analyses ont donc été effectuées sur les mêmes surfaces polies que celles caractérisées par MEB/EDS avant et après traitement.

5.5.3. Configurations de travail

La configuration de travail associée à l'équipement nécessaire est la suivante :

- une lumière monochromatique intense – Laser intégré Hélium Néon rouge (13 mW) permettant de travailler à 632.817 nm (domaine du visible). Le faisceau est focalisé sur l'échantillon par une optique appropriée. Un jeu de filtres neutres permet de limiter la puissance du faisceau incident ;
- un microscope confocal OLYMPUS BX40. Le rayonnement diffusé est collecté à 180° (rétrodiffusion), favorisant le rapport d'intensité pour les échantillons absorbants. Les objectifs utilisés pour visualiser l'échantillon et collecter la lumière diffusée sur la zone à analyser sont de grossissement x50 (mode *in situ*, mode ex-situ : produits de corrosion en relief), donnant une résolution spatiale de 5 µm. Une caméra vidéo couleur permet l'observation de la surface de l'échantillon en lumière blanche par réflexion ;
- un filtre optique coupe bande (filtre notch). Il sert à filtrer le signal diffusé correspondant à la longueur d'onde de la radiation excitatrice (diffusion Rayleigh). Les raies Raman sont détectables à partir de 150 cm^{-1} ;
- un système d'analyse dispersive – Spectromètre à simple étage de distance focale 300 mm et un détecteur CCD (Charge Coupled Devices) Wright Instruments LTD multicanaux refroidi par effet Peltier (1024x256 pixels) ;
- l'acquisition et l'exploitation des spectres sont effectuées avec le logiciel Labspec. La résolution spectrale est d'environ 3 cm^{-1} ;
- un microscope digital portable Dino Lite et le logiciel associé (DinoCapture 2.0) sont utilisés pour photographier l'armature et localiser les zones caractérisées et suivies au cours de l'étape de corrosion, puis de traitement, et enfin après arrêt du traitement ECE.

La Figure 28 présente le matériel et l'installation utilisés pour le suivi au microspéctromètre Raman :

- l'image de l'armature obtenue à l'aide du microscope portable (1), permet de noter et de retrouver les zones de travail visualisées grâce au microscope confocal couplé au spectromètre Raman LABRAM (2) ;
- le traitement est lancé lorsqu'une corrosion active est identifiée grâce au logiciel d'acquisition (3) ;
- afin d'analyser les transformations ayant lieu au court du traitement, l'éprouvette est polarisée sur la platine du microscope couplé au LABRAM (4) grâce à l'utilisation d'une cellule en verre dédiée (4bis) ;
- après le premier jour de suivi *in situ* les éprouvettes sont maintenues en traitement sur un potentiostat 5 voies (Biologic VSP300) (5). Des analyses au microspectromètre

Raman sont régulièrement effectuées pendant maximum 1h sans polarisation, ou avec remise en place des branchements (4 et 4bis).

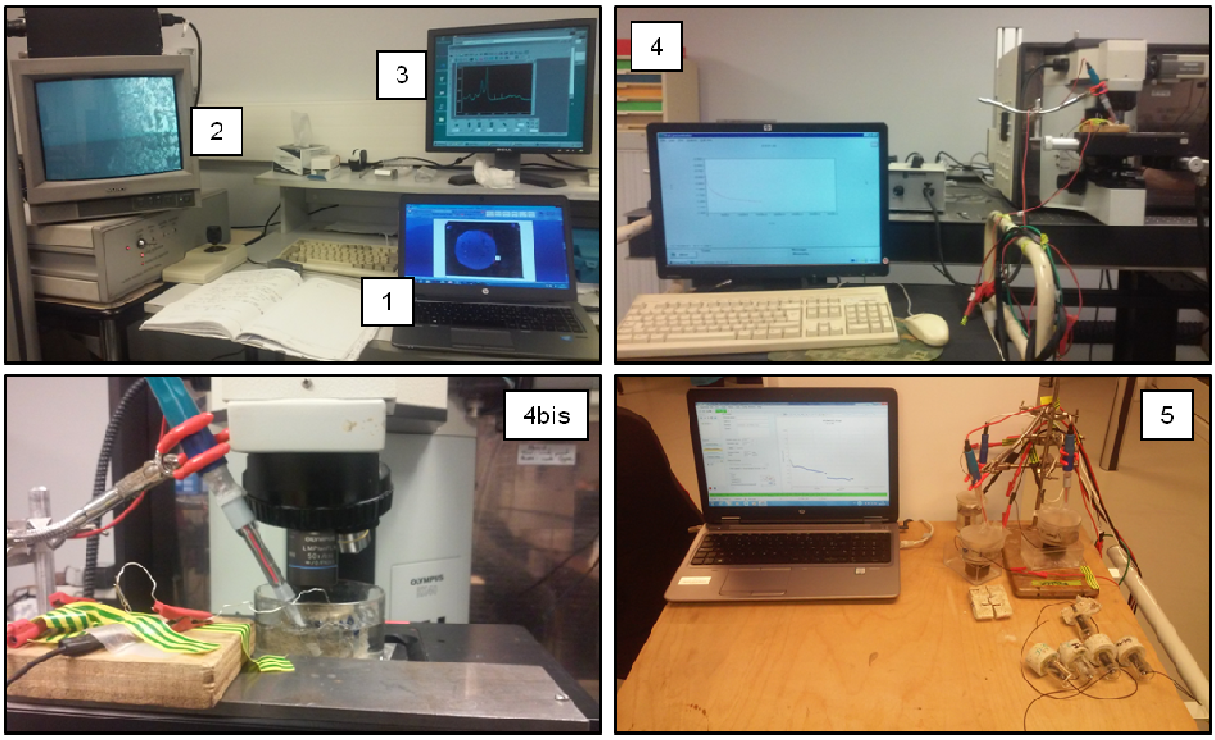


Figure 28 : Photographies des équipements utilisés pour le suivi in situ au microspectromètre Raman.

Le Tableau 10 présente les phases stables susceptibles d'être rencontrées. Des spectres micro-Raman de référence de différents composés du système Fer/O_2/H_2O avec ou sans chlorures sont présentés en Annexe 2. L'existence des phases instables est également discutée en Annexe 2.

Tableau 10 : Phases stables issues de la corrosion du fer [128]

Phase		Formule	Degré d'oxydation	Densité (g/cm^3)	Remarques
Oxydes	Hématite	α-Fe_2O_3	III	5,18-5,30	
	Magnétite	Fe_3O_4	II / III	5,17-5,19	conducteur / assez stable / oxydation en maghémite
	Maghémite	γ-Fe_2O_3	III	4,87-4,90	conducteur
Oxyhydroxydes	Goethite	α-FeOOH	III	4,3	isolant électrique / phase la plus stable
	Lépidocrocite	γ-FeOOH	III	3	peut contenir du Cl / isolant électrique
	Akaganéite	β-FeOOH	III	3,56	contient du Cl / se forme à la place de la goethite en présence de Cl

5.6. Caractérisations complémentaires

Des caractérisations complémentaires ont été effectuées principalement dans le but d'identifier d'éventuels impacts négatifs du traitement sur le micro-béton. Elles ont été réalisées en collaboration avec d'autres laboratoires de l'Ifsttar (EMMS[5)], CPDM[6)]).

5.6.1. Porosité accessible à l'eau

Les mesures de porosité accessible à l'eau, c'est-à-dire de volume maximal de vides qu'il est possible de remplir d'eau, sont effectuées sur des éprouvettes dédiées à cette mesure. En effet, celles-ci nécessitant un séchage à 105°C, des modifications de la microstructure peuvent se produire faussant les résultats des autres caractérisations. La procédure est basée sur celle proposée par le groupe AFPC-AFREM (AFPC-AFREM 1997) avec dans le cas de cette étude une durée d'immersion de 48h.

Pour les mesures de porosité accessible à l'eau différentes masses sont relevées :

- pesée initiale. Elle permet le calcul du degré de saturation du micro-béton après cure ;
- pesées hydrostatique et à l'air de l'échantillon saturé après 4h sous vide, suivies de 40h en immersion sous vide (P=30 mbar) ;
- pesée de l'échantillon après séchage à 105°C. La valeur est retenue lorsque la masse varie de moins de 0,05% à 24h d'intervalle minimum.

Ces différentes valeurs permettent de calculer la masse volumique apparente du micro-béton (Eq 9), son degré de saturation initial (Eq 10) ainsi que sa porosité accessible à l'eau (Eq 11).

$$\boldsymbol{MV_{apparente}} = \frac{\mathbf{M_{sèche}}}{\mathbf{M_{saturée/air} - M_{saturée/eau}}} * \boldsymbol{\rho_{eau}} \qquad \textit{Equation 9}$$

$$\boldsymbol{S_r} = \frac{\mathbf{M_{initiale} - M_{sèche}}}{\mathbf{M_{saturée/air} - M_{sèche}}} \qquad \textit{Equation 10}$$

$$\boldsymbol{p} = \frac{\mathbf{M_{saturée/air} - M_{sèche}}}{\mathbf{M_{saturée/air} - M_{saturée/eau}}} \qquad \textit{Equation 11}$$

Trois éprouvettes sont caractérisées après chaque étape des phases 1 et 2.

[5)] Expérimentation et modélisation des matériaux et des structures
[6)] Comportement physico-chimique et durabilité des matériaux

5.6.2. Module dynamique de déformation longitudinale

Toujours dans le but d'identifier d'éventuels impacts négatifs du traitement (modifications de la porosité, ouverture de fissures…), des mesures non destructives de module dynamique de déformation longitudinale sont effectuées avant découpe à l'aide d'un fréquencemètre, sur les éprouvettes sélectionnées pour les caractérisations destructives. Les éprouvettes sont immergées la veille afin de s'assurer que l'état de saturation des éprouvettes est homogène. Le fréquencemètre mesurant la fréquence de résonnance longitudinale est placé au dessus de l'armature sortante et l'impact à l'aide d'une bille en bois est effectué sur la surface opposée. Le contact entre le capteur et l'éprouvette est assuré par l'application de graisse silicone. Dix mesures sont effectuées par éprouvette. La fréquence de résonnance longitudinale est reliée à la géométrie et aux caractéristiques mécaniques de l'éprouvette par la relation de l'équation 6.

$$E_{dyn} = 4 * f_{longi} * L^2 * \rho * 10^{-9} \qquad \textit{Equation 12}$$

Avec :

- E_{dyn} : le module dynamique de déformation longitudinale [GPa] ;
- f_{longi} : la fréquence propre de résonnance longitudinale [s^{-1}] (mesurée par le fréquencemètre) ;
- L : la hauteur de l'éprouvette [m] ;
- ρ : la masse volumique du matériau de l'éprouvette [kg/m^3].

5.6.3. Analyses thermiques

Des analyses thermiques ont été effectuées sur des échantillons prélevés sur les 35 g de poudre préparés dans le centimètre d'enrobage intérieur de la partie b (Figure 18, 3 éprouvettes à caractériser). Les essais sont effectués sur une poudre, par formulation et par échéance, après avoir vérifié que les résultats obtenus sur 3 échantillons de poudre des 3 éprouvettes à caractériser pour une même échéance étaient similaires (G1-CO_2+Cl).

Les résultats doivent notamment permettre de comparer les observations localisées effectuées par MEB/EDS dans la matrice cimentaire aux composés présents caractérisés plus globalement par analyse thermique.

L'analyse thermique comprend l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD).

L'ATG permet le suivi des variations de la masse d'un échantillon soumis à des conditions d'environnement évolutives : la température, l'atmosphère réactionnelle (milieu réducteur ou oxydant). L'interprétation des résultats est facilitée par la courbe dérivée (DTG) qui permet de distinguer les différentes étapes des pertes enregistrées par la courbe ATG.

L'ATD permet la mesure des enthalpies des diverses réactions tout au long du chauffage dans le milieu réactionnel. La courbe ATD se caractérise par une suite de pics exothermiques ou endothermiques.

Les analyses thermogravimétriques et les analyses thermiques différentielles ont été effectuées avec un analyseur thermique simultané NETZSCH STA 409E avec les conditions opératoires ci-dessous :

- Prélèvement de poudre d'environ 160 mg, placé dans un creuset en platine taré et calciné ;
- chauffage de 25 °C à 1250 °C à 10 °C/min sous balayage d'air (80 ml/min).

La thermobalance est étalonnée sur tout le domaine de température compris entre 25 °C et 1250 °C, par analyse d'étalons certifiés afin de déterminer le coefficient de sensibilité, qui permet de calculer les enthalpies directement en J/g.

Les courbes obtenues permettent de déterminer la perte au feu total (PAF) entre la température ambiante et 1150 °C.

Les températures auxquelles sont enregistrées les pertes de masses sont caractéristiques des composés présents. Jusqu'à 550°C la perte de masse enregistrée correspond à une perte d'eau des composés et de 550 à 1100°C environ il s'agit d'une perte en CO_2. Autour de 550°C les deux phénomènes peuvent être à l'origine de la perte de masse, selon les résultats obtenus, une analyse ATG-MS est alors nécessaire pour différencier les composés. Enfin, au-delà de 1100°C les pertes de masses correspondent à des composés soufrés difficilement différenciables/identifiables.

La teneur en portlandite est calculée à partir de la perte en eau consécutive à sa décomposition suivant la formulation :

$$\% \text{ Portlandite} = \% H_2O \times M_{Ca(OH)2} / M_{eau} = \% H_2O \times 74{,}095 / 18{,}015$$

La teneur de portlandite est calculée en équivalent $CaCO_3$:

$$\% \text{ Portlandite (équivalent } CaCO_3) = \% \text{ Portlandite} \times M_{CaCO3} / M_{Ca(OH)2}$$

La teneur en carbonates de calcium est calculée à partir de la perte en CO_2 consécutive à sa décomposition suivant la formulation :

$$\% \text{ Carbonates de calcium} = \% CO_2 \times M_{CaCO3} / M_{CO2} = \% CO_2 \times 100{,}09 / 44{,}01$$

5.6.4. Diffraction des rayons X

Des analyses en diffraction des rayons X (DRX) sont également effectuées sur des échantillons prélevés sur les 35 g de poudre préparés dans le centimètre d'enrobage intérieur de la partie b (Figure 18, 3 éprouvettes à caractériser), toujours dans le but de compléter et vérifier l'identification des constituants principaux du micro-béton au cours de létude. La DRX permet en effet d'obtenir des diagrammes représentant les pics

caractéristiques des composés cristallisés présents. Cependant, certains composés du béton comme le quartz provenant des granulats émettent un signal intense pouvant masquer celui d'autres composés et rendant leur identification plus délicate.
Les analyses diffractométriques sont effectuées sur un diffractomètre PHILIPS PW3830 avec le rayonnement K_α du cobalt (40 KV et 30 mA) et au moyen d'un compteur proportionnel.

Les diagrammes obtenus sont traités sur une station de travail SUN à l'aide d'un ensemble de logiciels réalisés sous GKS à l'Ifsttar, à partir des programmes de GOEHNER et GARBAUSKAS et en utilisant la base de données JCPDS :

- lissage sur 11 points ;
- calcul et suppression du fond continu ;
- indexation des raies et normalisation des intensités ;
- recherche des phases possibles ;
- interprétation du diagramme par comparaison avec les phases possibles ;
- impression indexée et interprétée.

Chaque échantillon broyé est déposé dans une coupelle en aluminium et sa surface est lissée. La coupelle est ensuite introduite dans le goniomètre de l'appareil.
Le diagramme est enregistré entre 4 et 76 ° /2 Θ avec un pas de 0.02 ° /2 Θ et un temps de comptage de 2 secondes.

Chapitre 3. Processus de corrosion

Chapitre 3. Processus de corrosion

1. Introduction

Dans ce chapitre, sont présentés les résultats obtenus lors des campagnes de caractérisation effectuées à chacune des étapes de la phase 1 du programme expérimental (Figure 29). Ces campagnes de caractérisation visent à mettre en évidence d'éventuelles différences de comportement lors des processus de corrosion en fonction du ciment utilisé (CEM I ou CEM III/A), des différentes contaminations (présence d'ions chlorure : Cl ; ou carbonatation : CO_2) et des modes de contamination (chloruré au gâchage puis carbonaté : Cl+CO_2 ; ou carbonaté puis chloruré par cycles d'immersion/séchage : CO_2+Cl). Les caractérisations des éprouvettes saines (S) servent de référence.

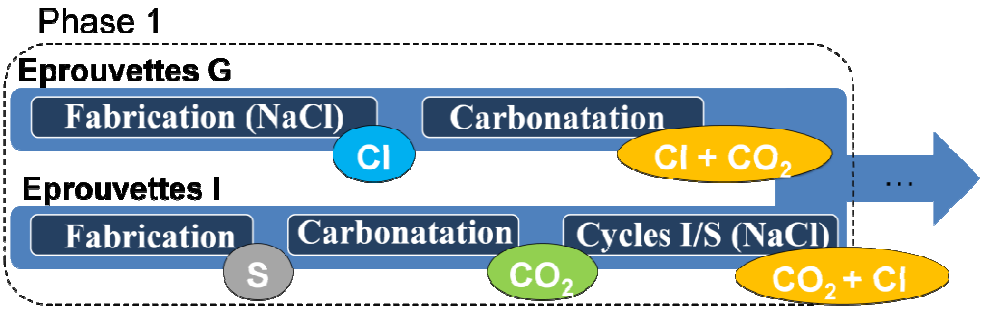


Figure 29 : Programme expérimental, étude de la phase 1.

Dans une première partie l'évolution de l'état de corrosion au cours de la phase 1 est étudiée à l'aide de caractérisations électrochimiques non destructives et d'autopsies sur fractures. Les faciès de corrosion et la nature des produits de corrosion sont ensuite caractérisés par microscopie électronique à balayage et microspectrométrie Raman. Enfin les caractéristiques et spécificités du micro-béton sont étudiées par microscopie électronique à balayage ainsi qu'à l'aide de techniques complémentaires (DRX, ATG, porosité accessible à l'eau, module dynamique de déformation longitudinale).

L'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude sont d'abord décrits, puis les principales informations extraites sont comparées avec les résultats de la littérature.

Les résultats obtenus à l'étape « avant traitement » (Cl+CO_2 ou CO_2+Cl) permettront de définir l'efficacité du traitement et d'identifier d'éventuels impacts néfastes par comparaison avec les résultats obtenus lors de la campagne de caractérisation effectuée après traitement.

2. Etat de corrosion des armatures dans le micro-béton

2.1. Caractérisations électrochimiques

La Figure 30 présente les résultats obtenus lors des caractérisations électrochimiques effectuées, à chaque étape de la phase 1 du protocole, sur l'ensemble des éprouvettes encore dans le processus expérimental. Le Tableau 11 récapitule les valeurs moyennes obtenues. Le potentiel de corrosion, le courant de corrosion et la résistance du micro-béton d'enrobage (micro-béton + solution interstitielle) sont ainsi représentés en fonction de la formulation (G1, I1, G3, I3) et de la contamination (S, Cl, CO_2, Cl+CO_2, CO_2+Cl) des éprouvettes.

Tout d'abord, la caractérisation des éprouvettes saines I1 et I3 (S) met en évidence l'impact de la nature du ciment avec un potentiel de corrosion beaucoup plus électronégatif dans le cas des armatures dans un micro-béton gâché avec du ciment CEM III/A (valeur moyenne sur 90 éprouvettes de -574 ± 16 mV), que dans celui où le ciment CEM I a été utilisé (-256 ± 60 mV). Ce comportement s'explique par la présence de sulfures dans le ciment CEM III/A qui consomment de l'oxygène, entrainant un potentiel de corrosion plus électronégatif [129-132]. Les courants de corrosion calculés sont pour les deux ciments caractéristiques d'un niveau de corrosion négligeable (inférieur au premier seuil de la RILEM, égal à 0,1 µA/cm² [93]) avec des valeurs inférieures à 0,01 µA/cm². La résistance du micro-béton d'enrobage est plus élevée dans le cas du ciment CEM III/A (745 ohms) que dans celui du ciment CEM I (180 ohms).

Dans le cas du micro-béton chloruré au gâchage, le potentiel de corrosion est fortement électronégatif pour les deux ciments, avec des valeurs moyennes respectivement de - 457 ± 84 mV et – 543 ± 39 mV pour les éprouvettes G1 et G3 ce qui s'explique par la présence de chlorures dans l'enrobage. Par contre, le courant de corrosion reste dans le domaine d'un niveau de corrosion négligeable, mais avec des valeurs plus élevées que dans le micro-béton sain : comprises entre 0,01 et 0,1 µA/cm² (0,02 en moyenne pour G1 et 0,06 pour G3). Enfin, concernant la résistance du micro-béton d'enrobage, la présence de chlorures ne semble pas impacter les résultats qui restent proches de ceux obtenus sur micro-béton sain, respectivement 195 et 970 ohm pour les éprouvettes G1 et G3. Une partie significative des chlorures pourraient être majoritairement liée et n'interviendrait pas dans la conductivité ionique du système enrobage + solution interstitielle.

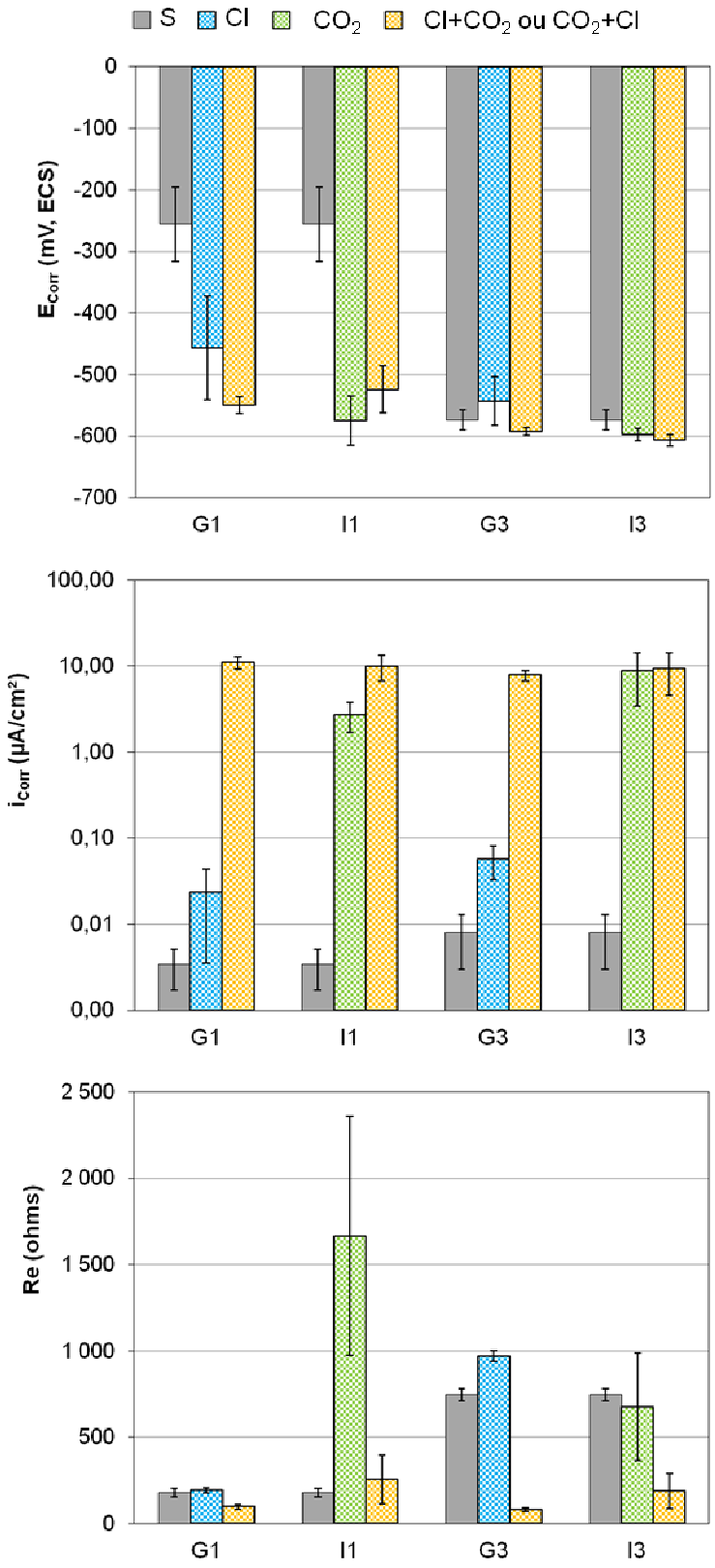


Figure 30 : Résultats des caractérisations électrochimiques effectuées sur éprouvettes saines (S), chlorurées (Cl), carbonatées (CO_2) et chlorurées et carbonatées (Cl+CO_2 ou CO_2+Cl); -a-potentiel de corrosion, -b- courant de corrosion et -c- résistance de l'enrobage.

Dans le cas des éprouvettes carbonatées (I1 et I3) les potentiels de corrosion mesurés sont de l'ordre de -600 mV pour les deux ciments et les courants de corrosion sont supérieurs à 1 µA/cm² (3 et 9 µA/cm² respectivement pour les éprouvettes I1 et I3) ce qui correspond à un niveau de corrosion élevé d'après les seuils de la RILEM. Les transformations ayant lieu lors de la carbonatation sont connues pour entrainer une réduction de la porosité ce qui est mis en évidence sur les éprouvettes I1 carbonatées avec une valeur moyenne de résistance qui est de 1666 ohm après carbonatation (augmentation d'un facteur 10). Dans le cas du micro-béton fabriqué avec le ciment CEM III/A la résistance moyenne n'évolue pas de manière significative ce qui s'explique par sa teneur en portlandite moins importante. En effet le volume molaire des carbonates est supérieur à celui de la portlandite mais inférieur à celui des C-S-H, présents en proportion plus importante avec les ciments CEM III/A.

Tableau 11 : Valeurs moyennes des potentiels de corrosion, courants de corrosion et résistance d'enrobage en fonction de la formulation et de la contamination.

	E_{Corr} (mV, ECS)				
	S	**Cl**	**CO_2**	**Cl+CO_2**	**CO_2+Cl**
G1	-	-457 ± 84	-	-550 ± 14	-
I1	-256 ± 60	-	-575 ± 40	-	-524 ± 38
G3	-	-543 ± 39	-	-593 ± 6	-
I3	-574 ± 16	-	-598 ± 10	-	-607 ± 9

	i_{Corr} (µA/cm²)				
	S	**Cl**	**CO_2**	**Cl+CO_2**	**CO_2+Cl**
G1	-	0,02 ± 0,02	-	10,99 ± 1,82	-
I1	0,00 ± 0,00	-	2,72 ± 1,02	-	9,94 ± 3,27
G3	-	0,06 ± 0,02	-	7,82 ± 1,07	-
I3	0,01 ± 0,00	-	8,80 ± 5,41	-	9,39 ± 4,87

	Re (ohms)				
	S	**Cl**	**CO_2**	**Cl+CO_2**	**CO_2+Cl**
G1	-	193 ± 16	-	97 ± 13	-
I1	177 ± 24	-	1 666 ± 694	-	255 ± 139
G3	-	971 ± 31	-	80 ± 12	-
I3	746 ± 35	-	675 ± 311	-	189 ± 101

Enfin, dans le cas des éprouvettes carbonatées et chlorurées, les résultats sont similaires quels que soient le ciment et le mode de contamination par les ions chlorure. Les potentiels de corrosion sont compris entre -500 et -600 mV et les courants de corrosion sont de l'ordre de 10 µA/cm². Les résistances mesurées sont également comparables, avec des valeurs de

l'ordre de 300 ohms, qui pourraient s'expliquer par la présence d'ions chlorure libres dans la solution interstitielle. Dans le cas des éprouvettes chlorurées au gâchage, les différences de résultats observées avant et après carbonatation pourraient s'expliquer par une libération des chlorures initialement liés. Il est important de souligner que les armatures polies de type rond lisse utilisées pour cette étude sont plus résistantes à l'initiation de la corrosion par piqûration que les armatures de type haute adhérance actuellement utilisées pour les constructions en béton armé.

L'évolution des caractéristiques électrochimiques des éprouvettes semblent en grande partie pouvoir s'expliquer par la nature des ions chlorure (liés ou libres) dans l'enrobage. Cette hypothèse sera vérifiée à l'aide des autres techniques d'analyses et discutée dans la partie 5 de ce chapitre.

La caractérisation électrochimique ne montre pas de différences de comportement induites par le type de ciment et le mode de contamination par les ions chlorure ou l'ordre de la contamination (apport d'ions chlorure puis carbonatation ou carbonatation puis apport d'ions chlorure) sur les éprouvettes à la fois carbonatées et chlorurées.
D'après les résultats des caractérisations électrochimiques, l'ensemble des armatures des éprouvettes présente un niveau de corrosion élevé avant le traitement électrochimique cathodique.

2.2. Autopsies

Suite aux caractérisations électrochimiques, les 3 éprouvettes prélevées pour les caractérisations destructives permettent dans un premier temps l'observation macroscopique de l'état de corrosion des armatures sur fractures. Ainsi la Figure 31 met en évidence l'absence (ou le niveau négligeable) de corrosion sur l'armature dans le cas des éprouvettes saines (S) et uniquement chlorurées au gâchage (Cl). Les armatures sont restées lisses et brillantes. Pour les éprouvettes uniquement carbonatées (CO_2) des zones de corrosion (foncées et mates) sont observées sur les armatures. Elles couvrent davantage les armatures sur deux des éprouvettes I3 que sur les trois éprouvettes I1 (50 à 70% de l'armature corrodée pour les éprouvettes I1 et environ 90% pour les éprouvettes I3). Cependant le comportement des éprouvettes I3 est hétérogène puisqu'une des éprouvettes n'est que faiblement corrodée. Cette hétérogénéité se retrouve sur les éprouvettes I3 à la fois carbonatées et chlorurées.
Concernant les éprouvettes carbonatées et chlorurées (CO_2+Cl), les armatures sont corrodées sur la majorité de la surface. Les produits de corrosion semblent moins couvrants

sur les éprouvettes G1. Par ailleurs, les produits de corrosion des éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM I sont de couleur rouille alors que ceux des éprouvettes fabriquées avec les ciments CEM III/A sont plutôt noirâtres. Ces différences de couleur sont observées juste après ouverture de l'éprouvette. Après exposition à l'air les produits de corrosion ont une couleur rouille pour les quatre formulations. D'après ces observations il est possible de faire l'hypothèse que la nature du ciment a une influence sur la nature des produits de corrosion. La couleur rouille pourrait correspondre à des oxyhydroxydes de fer et la couleur noirâtre s'expliquer par la présence de sulfures de fer. Ce point sera analysé plus précisément lors du suivi *in situ* au microspectromètre Raman (partie 3.2.2 de ce chapitre).

Les résultats de l'observation visuelle de l'état de corrosion des armatures selon la nature du ciment utilisé et le mode de contamination sont en concordance avec l'évolution des courants de corrosion obtenus lors des caractérisations électrochimiques non destructives.

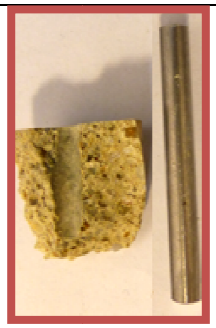
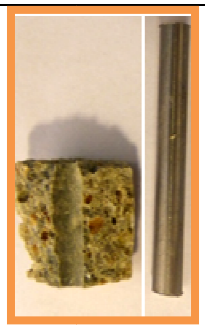
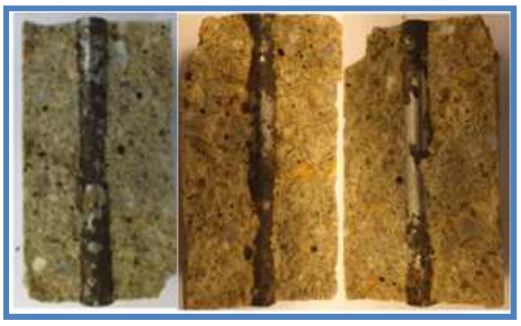
	CEM I (I1 ou G1)	CEM III/A (I3 ou G3)
Saines (S)		
Chlorurées (Cl)		
Carbonatées (CO_2)		
Double contamination ($Cl+CO_2$ ou CO_2+Cl)	 	

Figure 31 : Photographies de la partie b des éprouvettes, fracturée après chaque étape de la phase 1 du protocole – observation visuelle de l'état de corrosion de l'armature en fonction de la formulation (G1 : bleu ; I1 : vert ; G3 : orange ; I3 : rouge).

2.3. Dosage des ions chlorure

Les teneurs en ions chlorure totaux et libres dans l'enrobage ont été analysées à deux profondeurs de l'éprouvette appelées *ext* et *int* (Figure 32), pour chaque formulation et pour chacune des étapes de la phase 1. Les résultats sont présentés dans le Tableau 12 en pourcentage massique par rapport à la masse de ciment (les calculs des teneurs en ions chlorure liés ont été ajoutés). L'évolution des teneurs en ions chlorure présents dans la partie interne de l'enrobage au cours du vieillissement artificiel est présentée sur la Figure 33.

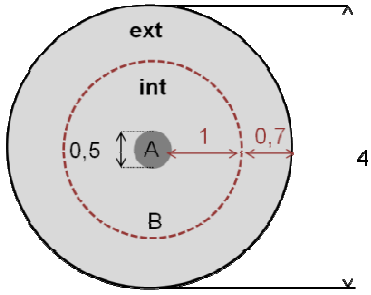


Figure 32 : Schéma de la découpe des éprouvettes pour le dosage des ions chlorure (dimensions en cm).

Tableau 12 : Evolution de la teneur en ions chlorure liés et libres dans les parties interne et externe dans le micro-béton d'enrobage au cours de la phase 1.

		G1			I1			G3			I3		
Cl (%masse ciment)		**S**	**Cl**	**Cl+CO_2**	**S**	**CO_2**	**CO_2+Cl**	**S**	**Cl**	**Cl+CO_2**	**S**	**CO_2**	**CO_2+Cl**
Totaux	**ext**	0,10	1,53	0,94	0,10	0,06	0,41	0,23	1,70	0,82	0,23	0,13	0,63
	int	0,09	2,09	1,52	0,09	0,08	0,91	0,24	2,63	2,07	0,24	0,25	1,04
Libres	**ext**	0,05	0,89	0,94	0,05	0,05	0,37	0,18	1,30	0,76	0,18	0,13	0,75
	int	0,05	1,21	1,35	0,05	0,08	0,87	0,21	1,97	2,10	0,21	0,33	1,09
Liés	**ext**	0,05	0,64	0,00	0,05	0,01	0,04	0,04	0,40	0,06	0,04	-0,01	-0,13
	int	0,04	0,88	0,17	0,04	0,00	0,04	0,03	0,66	-0,04	0,03	-0,08	-0,06

Dans les éprouvettes saines après fabrication (S), la teneur en ions chlorure totaux est plus importante avec le ciment CEM III/A (0.24%) qu'avec le ciment CEM I (0,09%). Ceci est cohérent du fait que le ciment CEM III/A comporte 0,35% de Cl^- (0). De plus, les teneurs en ions chlorure liés sont moins importantes pour les éprouvettes formulées avec le ciment CEM III/A (15%) comparativement au ciment CEM I (50%). Ce constat résulte vraisemblablement de la propriété des ciments aux laitiers de fixer moins d'ions chlorures que les ciments Portland. Enfin, l'absence de gradient de teneur en ions chlorure entre la partie interne et la partie externe pourrait s'expliquer par la faible teneur en ions chlorures ne favorisant pas leur diffusion lors de l'éventuelle lixiviation pendant la cure dans l'eau.

Pour les éprouvettes chlorurées au gâchage après fabrication (vieillissement G), la teneur en ions chlorure totaux attendue est égale à 3% par rapport à la masse de ciment d'après la formulation. Les résultats de la partie interne montrent que les teneurs en ions chlorure totaux sont respectivement de 2,63% pour les éprouvettes G3 et de 2,09% pour les éprouvettes G1. Comparativement dans la partie externe, la teneur en ions chlorures totaux est inférieure d'environ 30% (1,70% pour G3 et 1,53% pour G1) et ces valeurs peuvent s'expliquer par la lixiviation des ions chlorure qui a pu avoir lieu lors de la cure (immersion dans l'eau de 90 ou 28 jours respectivement pour les éprouvettes à base de ciment CEM III/A (G3) et de ciment CEM I (G1)). Les résultats montrent également que les éprouvettes G3 et G1 comportent respectivement 25 et 42% d'ions chlorures liés dans les parties interne et externe (même tendance que pour les éprouvettes saines). Ces comportements peuvent résulter du fait que lors de la fabrication, le ciment CEM III/A ne favorise pas la liaison des ions chlorure dans la matrice ou que lors de la cure une partie importante des ions chlorure initialement liés a été libérée mais que ceux-ci sont moins facilement extrait de l'enrobage (peut être à cause d'une tortuosité différente des éprouvettes G3 par rapport aux éprouvettes G1 [129]).

Après carbonatation des éprouvettes chlorurées au gâchage G1 et G3, (vieillissement $Cl+CO_2$), les concentrations en chlorures totaux dans la partie interne sont respectivement de 2,07 et 1,52% pour les éprouvettes G3 et G1 et de 0,82 et 0,94% dans la partie externe. Une lixiviation / diffusion des ions chlorure a pu avoir lieu lors des périodes d'immersion (un jour et demi) pour caractérisations électrochimiques. Les résultats mettent également en évidence une libération des ions chlorure liés. Pour les éprouvettes G3 la carbonatation semble avoir libéré la quasi-totalité des ions chlorure dans la partie externe comme dans la partie interne (une différence significative entre chlorures libres et totaux n'est constatée que sur une seule éprouvettes). Dans le cas des éprouvettes G1, la totalité des ions chlorure liés dans la partie externe de l'enrobage est libérée. Dans la partie interne une quantité non négligeable d'ions chlorure reste liée (0,17% par rapport à la masse de ciment) ce qui pourrait s'expliquer par une carbonatation pas tout à fait complète de l'enrobage.

Pour les éprouvettes carbonatées puis chlorurées[7)], I1 et I3, (vieillissement CO_2+Cl), les concentrations en ions chlorure totaux dans la partie interne, sont respectivement de 0,91 et 1,04% pour les éprouvettes I1 et I3. Dans la partie externe, elles sont respectivement de 0,41 et 0,63%. Ces résultats montrent une nouvelle fois l'importance du phénomène de lixiviation dans l'enrobage externe. D'autre part, ces résultats mettent en évidence qu'une

[7)] Les résultats après carbonatation ne sont pas discuté pour ces éprouvettes puisqu'aucun apport en ions chlorure n'a encore eu lieu depuis la fabrication, et que les concentrations sont trop faible pour qu'il y ait diffusion lors des périodes d'immersion pour analyses électrochimiques.

quantité négligeable d'ions chlorure semble pouvoir se lier dans la matrice carbonatée puisque seule la concentration en ions chlorure libres augmente de manière significative. Dans le cas des éprouvettes I3, un comportement particulier est constaté avec une quantité d'ions chlorure libres supérieure à celle des ions chlorure totaux en particulier dans la partie interne avec une différence significative de 0,13%. Ce comportement est commun à l'ensemble des éprouvettes et a également été observé lors du dosage intermédiaire des ions chlorure lors des cycles I/S. Il peut être dû à la nature du ciment (même comportement dans la partie interne des éprouvettes G3). Sachant, que le nitrate d'argent fait précipiter les ions chlorures et sulfures, la surestimation de la quantité de chlorures libres des éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A pourrait provenir de la présence de sulfures qui n'auraient pas été oxydés dans l'eau.

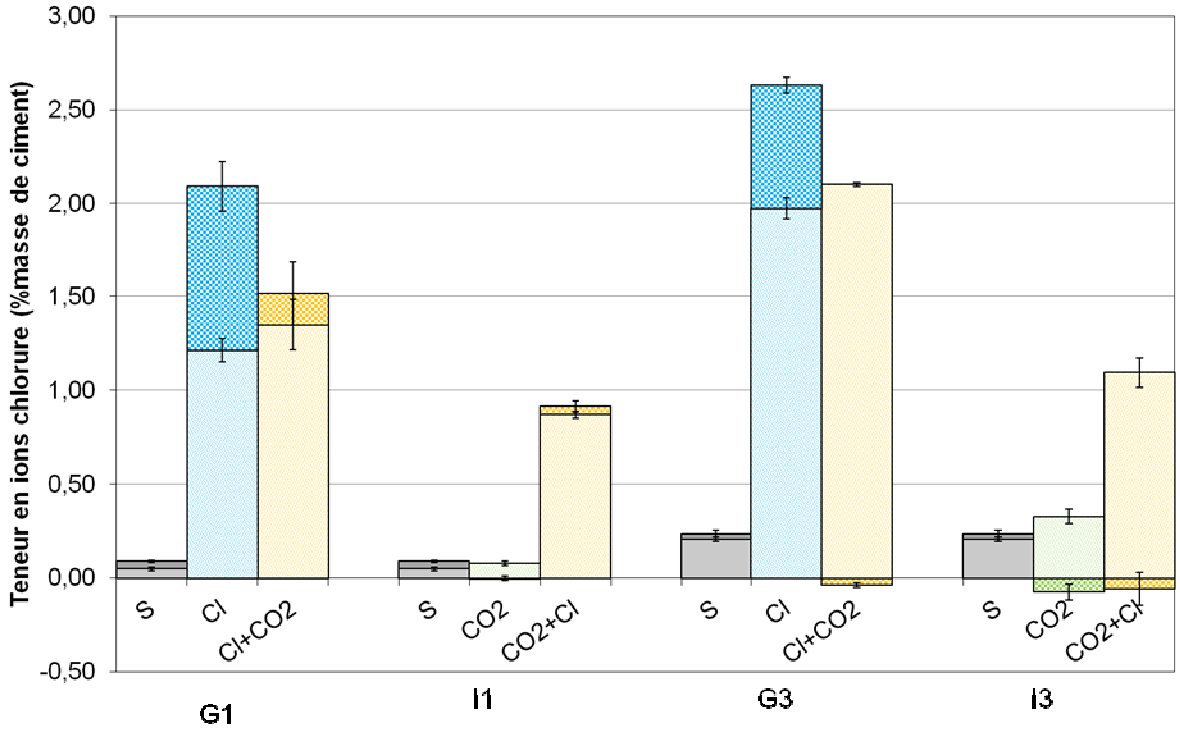


Figure 33: Evolution de la teneur en ions chlorure libres (clair) et totaux (foncé) dans la partie interne des éprouvettes.

Ces résultats permettent de définir les concentrations en ions chlorure avant traitement :

- pour les quatre formulations la majorité des ions chlorure sont libres et la concentration est plus importante dans la partie interne que dans la partie externe des éprouvettes ;
- pour un même ciment, les concentrations en ions chlorure sont plus importantes dans les éprouvettes chlorurées au gachâge. Elles semblent globalement plus importantes dans les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A.

3. Etude des produits de corrosion (faciès et nature) par microscopie électronique à balayage et spectroscopie Raman

3.1. Caractérisations au MEB couplé à l'EDS

3.1.1. Eprouvettes saines, chlorurées ou carbonatées

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) des surfaces polies permet de comparer les épaisseurs de produits de corrosion ainsi que leur composition élémentaire selon la formulation du micro-béton et la contamination des éprouvettes.

L'image Figure 34-a est représentative de l'interface des éprouvettes saines (S) I1 et I3. Sur ces éprouvettes aucune zone de corrosion n'est détectée, ce résultat est confirmé par l'observation de l'empreinte de l'armature sur fracture (Figure 35-a et Figure 35-b) pour laquelle aucun produit de corrosion n'est observé. Ces analyses sont en accord avec les résultats des caractérisations électrochimiques et autopsies.

Sur les éprouvettes chlorurées au gâchage G1 après fabrication (Cl), la majorité de l'interface est également saine mais quelques zones de corrosion sont observées comme présenté Figure 34-b avec un liseré d'une épaisseur d'environ 2 µm et très localement une zone de corrosion atteignant 20 µm (Figure 34-c). En revanche, aucune zone recouverte de produits de corrosion n'est observée dans l'empreinte du micro-béton. La différence entre ces deux observations peut s'expliquer par le caractère très réactif observé sur les surfaces polies des éprouvettes G1 une fois l'interface exposée à l'air et à l'humidité (déclenchement d'une corrosion localisée dans des sites réactifs en présence d'ions chlorure). Malgré les précautions particulières de préparation des surfaces polies (polissage à l'éthanol juste avant observation) il est donc difficile d'établir avec certitude si les zones de corrosion observées ce sont formées avant ou après ouverture de l'éprouvette. Sur les éprouvettes chlorurées au gâchage G3 après fabrication (Cl), l'interface observée sur surface polie est saine ainsi que l'empreinte de l'armature. Ces analyses sont également en accord avec les résultats des caractérisations électrochimiques et autopsies.

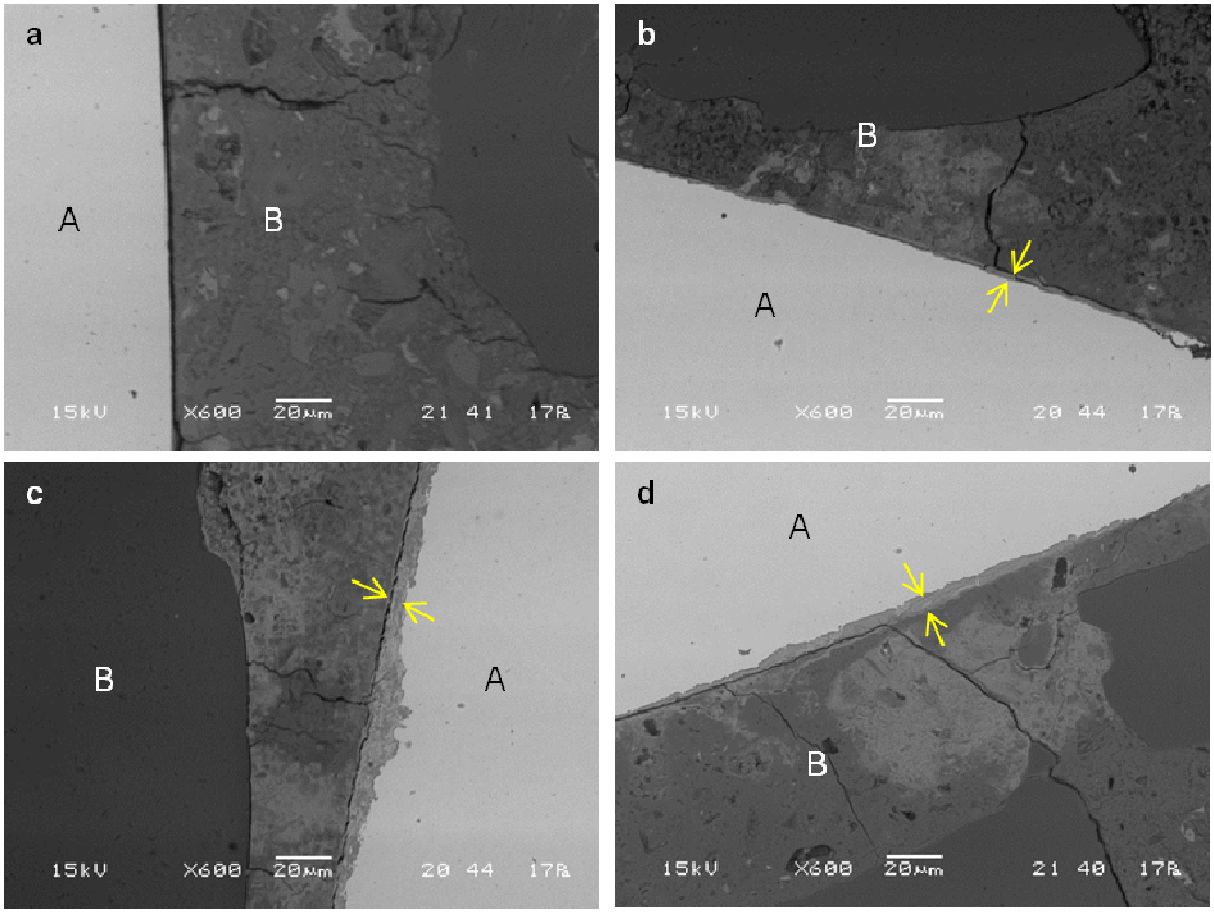


Figure 34 : Images MEB (BEIC) G=x600 des interfaces acier/béton (A/B) représentatives a- des interfaces saines (exemple sur une éprouvette I1 (S)), b et c- des zones de corrosion observées sur les éprouvettes G1 (Cl) et d- des zones de corrosion observées sur les éprouvettes I1 après carbonatation (CO_2).

Concernant les éprouvettes uniquement carbonatées (CO_2), I1et I3, un liseré de produit de corrosion variant de 1 à 10 µm d'épaisseur (jusqu'à 30 µm localement) est observé sur environ 25% de l'interface pour l'éprouvette I1 (Figure 34-d), en revanche l'ensemble de l'interface I3 est saine. Les observations effectuées dans les empreintes de l'armature mettent en évidence la présence de produits de corrosion en plusieurs zones de l'empreinte I1 mais également de l'empreinte I3. La différence de résultats entre l'observation de la surface polie et celle de l'empreinte pour les éprouvettes I3 peut s'expliquer par le caractère relativement localisé de l'observation sur la tranche de la surface polie (à une hauteur spécifique de l'armature) et également par les hétérogénéités de corrosion constatées lors des autopsies sur ces éprouvettes. Pour ces deux formulations, la morphologie des produits de corrosion observés (Figure 35-d et –e, et Figure 36), est sous forme de pelotes d'aiguilles.

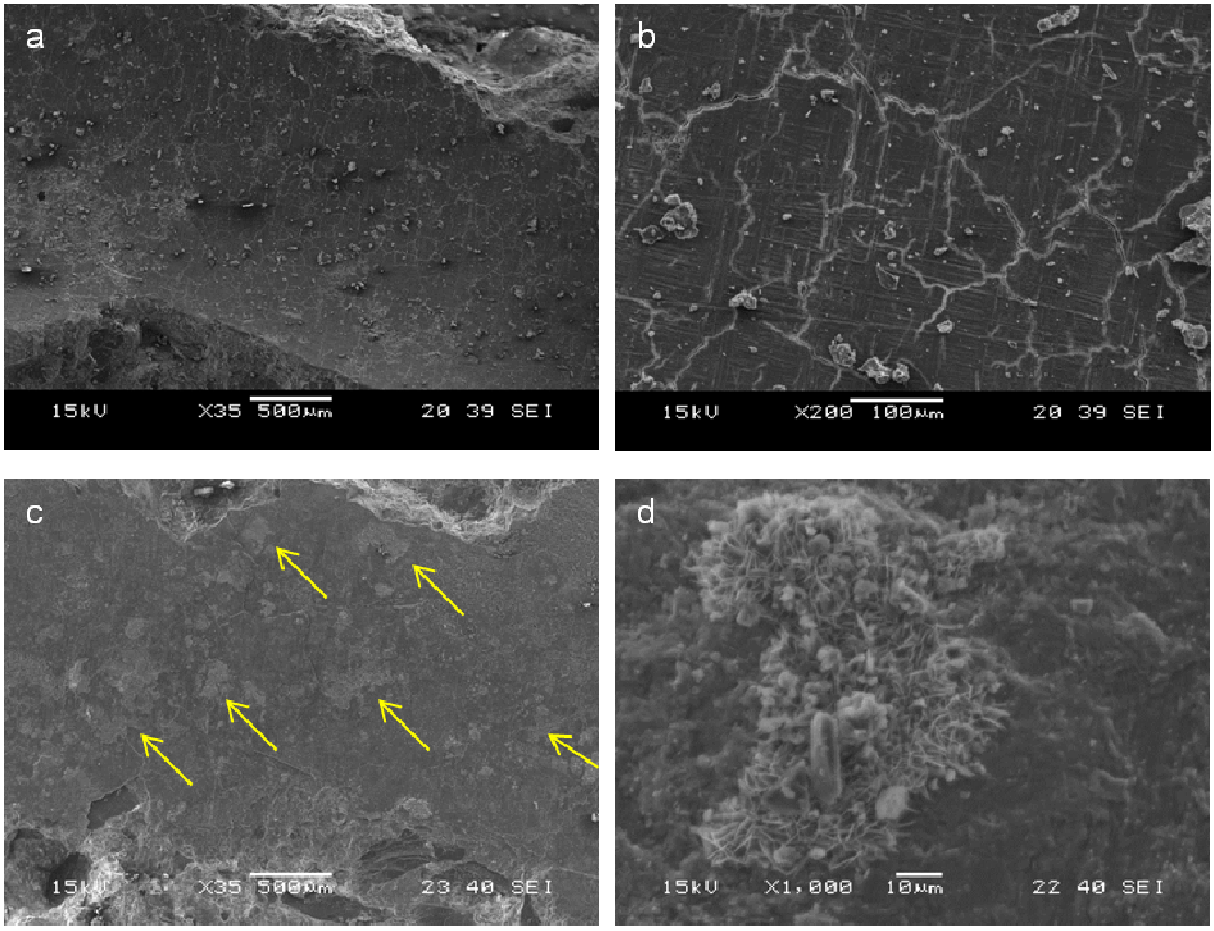


Figure 35 : Images MEB (SEI) représentatives des empreintes saines (exemple sur éprouvette I1 (S)) a-G= x35 et b- G=x200, ainsi que des empreintes comprenant des zones recouvertes de produits de corrosion c- G=x35 (exemple I1 (CO_2)) d-G=x1000 (exemple I1 (CO_2)).

La composition élémentaire des produits de corrosion observés sur les éprouvettes uniquement carbonatées est présentée sur la Figure 36. La forte teneur en fer permet de vérifier qu'il s'agit bien de produits de corrosion. Les éléments de la matrice majoritairement détectés dans ces produits de corrosion sont les éléments Ca et Si. Des traces d'autres éléments sont également régulièrement détectées de manière plus ou moins significative : Na, Al, Mg et S. Pour les éprouvettes I3, les traces de chlorures localement détectées peuvent s'expliquer par la présence de 0,35% de Cl^- dans le ciment CEM III/A (0-1).

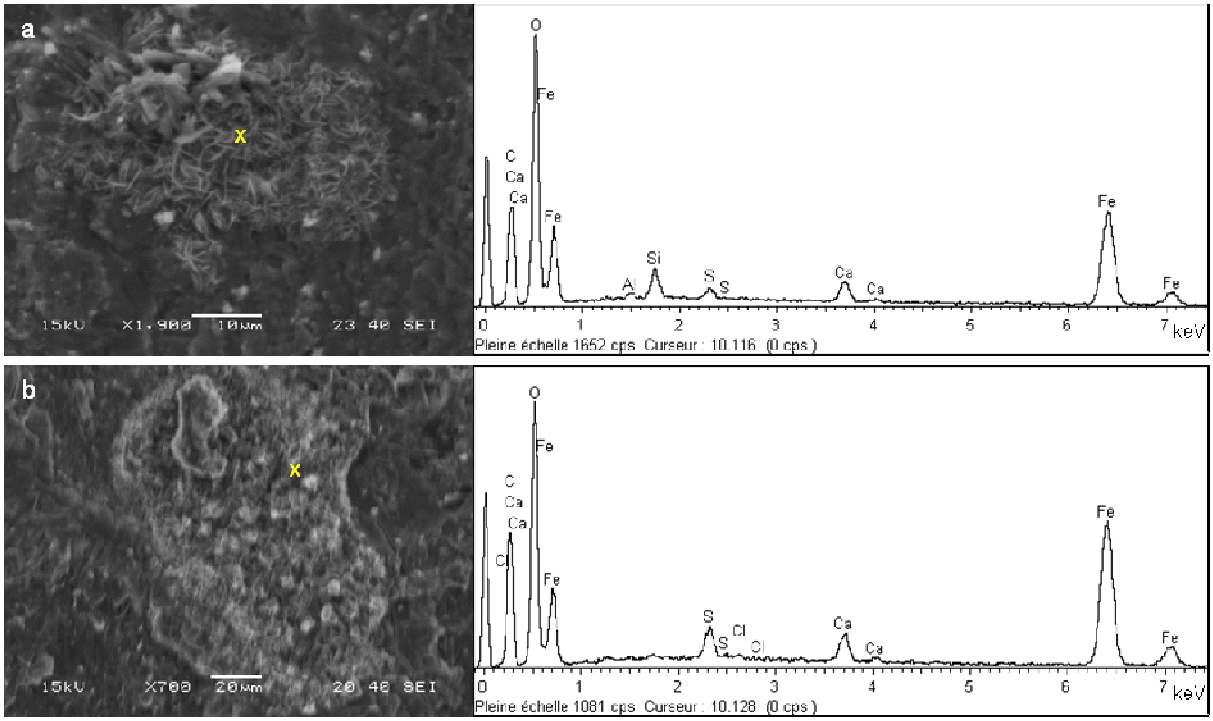


Figure 36 : Images MEB (SEI) des cristallisations de produits de corrosion après carbonatation et spectres EDS associés –a- G=x1900 sur une fracture I1 –b- G=x700 sur une fracture I3.

3.1.2. Eprouvettes chlorurées et carbonatées

Pour les éprouvettes chlorurées au gâchage puis carbonatées ($Cl+CO_2$), G1 et G3, la majorité de l'interface est corrodée (80-90%) avec une épaisseur moyenne de produits de corrosion de l'ordre de 10-20 µm pour les éprouvettes G1 et 5-15 µm pour les éprouvettes G3. Ces observations sont en accord avec celles faites sur fractures, pour lesquelles la majorité de l'empreinte est recouverte de produits de corrosion. Des images représentatives des liserés de corrosion observés et d'une empreinte sont présentées sur la Figure 37. Sur l'image Figure 37-b, la partie gauche de l'empreinte est représentative des deux formulations, la partie droite est particulière à l'éprouvette G1, et semble recouverte de produits de corrosion plus épais.

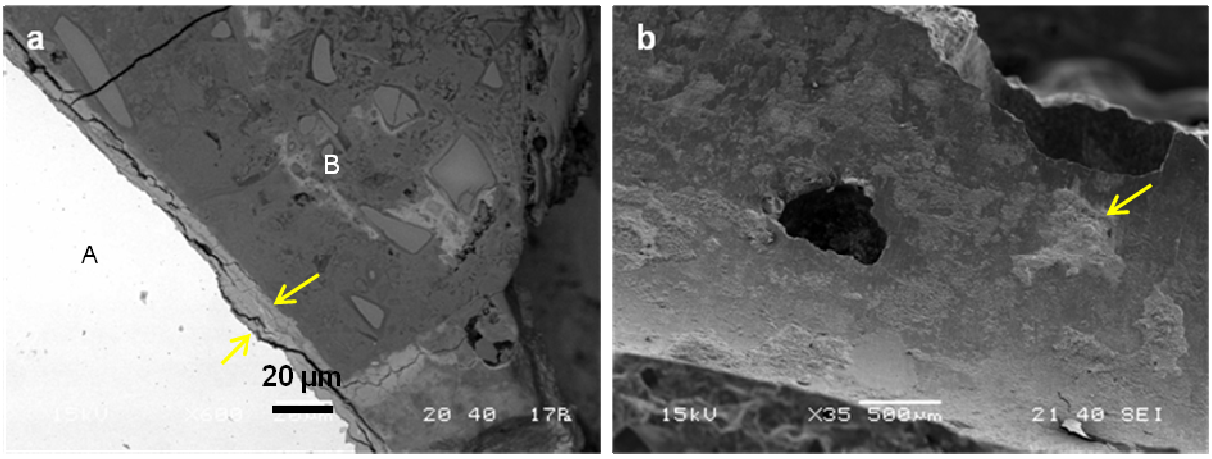


Figure 37 : Images MEB -a- G=x600 (BEIC) exemple de liseré de corrosion observé (ici éprouvette G3, Cl+CO_2) -b- G=x35 (SEI) exemple d'empreinte recouverte de produits de corrosion (ici éprouvette G1, Cl+CO_2).

Pour les éprouvettes carbonatées puis chlorurées (CO_2+Cl), I1 et I3, environ 30% de l'interface est corrodée. Ces résultats sont cohérents avec les observations de l'empreinte de l'armature sur fracture. Ces zones de corrosion sont majoritairement formées d'un liseré de 1-5 µm (Figure 38-a). Localement des épaisseurs de corrosion plus importantes sont observées avec un liseré d'une vingtaine de micromètres. Pour l'éprouvette I3, très localement, l'épaisseur de corrosion atteint environ 90 µm (Figure 38-b).

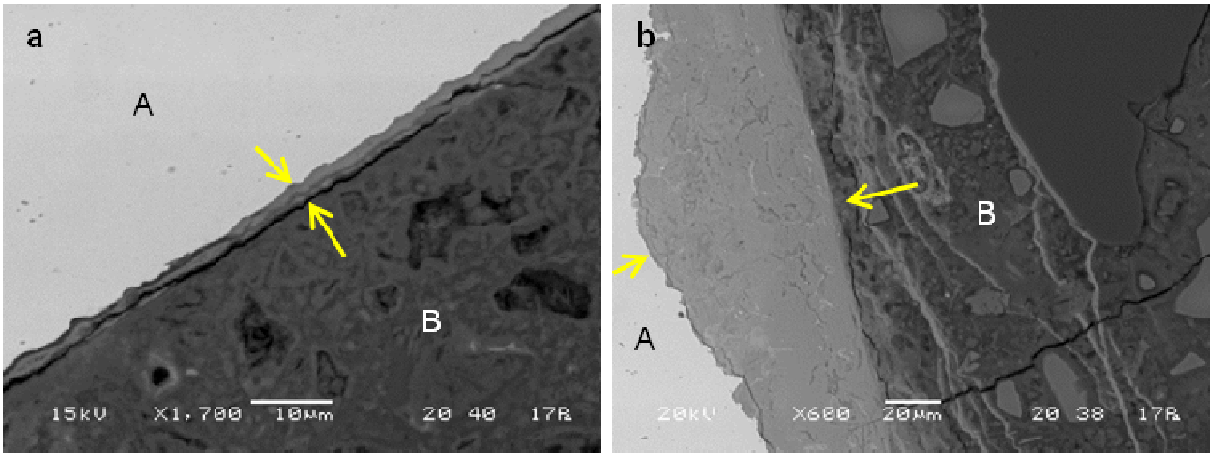


Figure 38 : Images MEB (BEIC) -a- G=x1700 représentative des liserés de corrosion observés (exemple I1, CO_2+Cl) -b- G=x 600 d'une zone de corrosion localement plus épaisse (exemple I3, CO_2+Cl).

Des zones de diffusion des produits de corrosion dans le micro-béton ont également été observées sur les surfaces polies sur trois des quatre formulations (section polie de l'éprouvette I3 non corrodée) sur des épaisseurs variant de 100 à 300 µm (vérification par analyse EDS). Un exemple est donné sur la Figure 39.

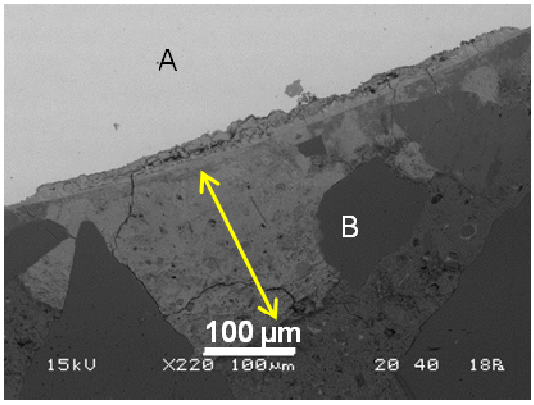


Figure 39 : Image MEB (BEIC) G=x220 d'une zone de migration des produits de corrosion dans la matrice (exemple G1).

La Figure 40 présente la composition élémentaire majoritaire ainsi que deux compositions particulières rencontrées localement sur les éprouvettes G1 (avec un liseré riche en chlorure) et G3 (avec des marbrures riches en soufre).

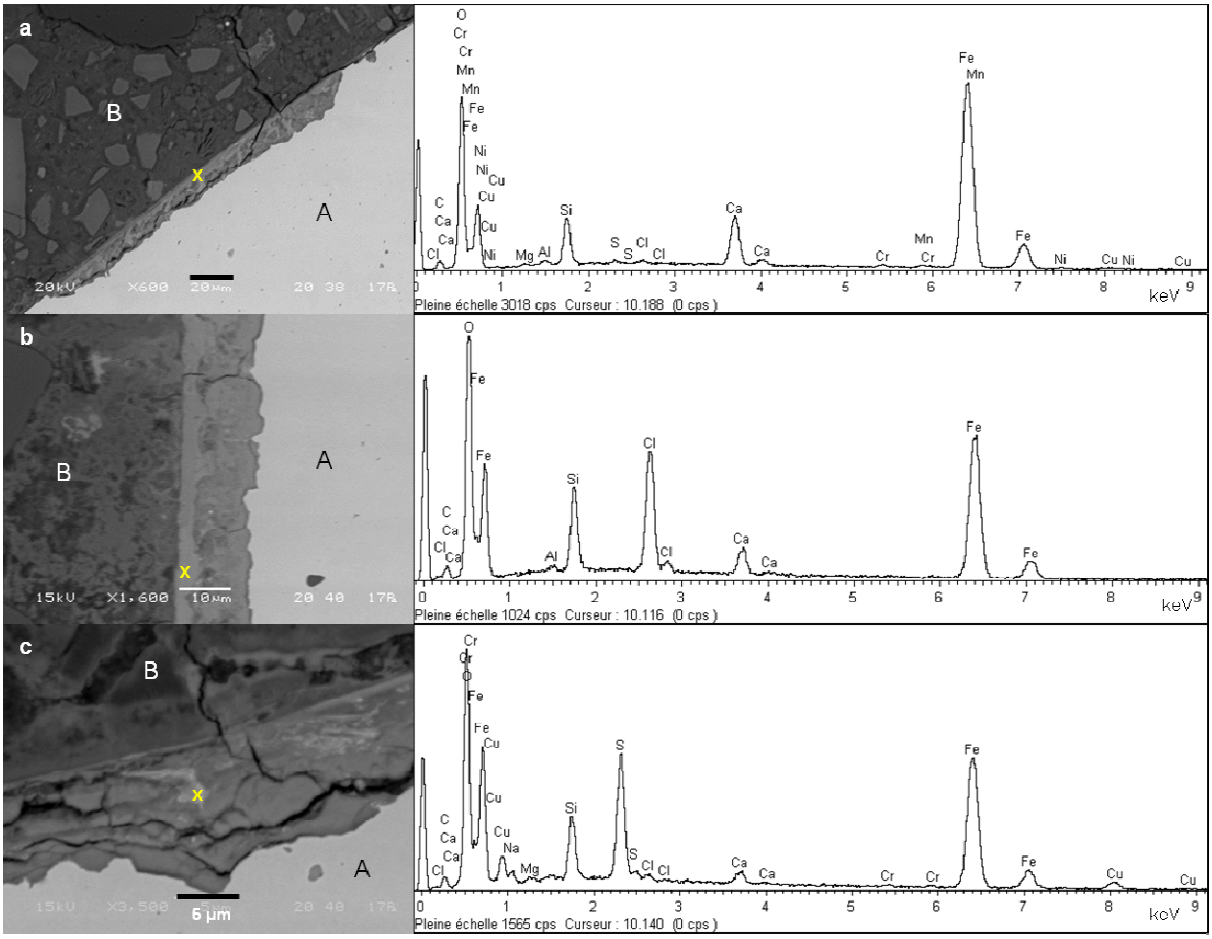


Figure 40 : Images MEB (BEIC) et spectres EDS associés -a- G=x600 d'une zone de composition représentative et commune aux quatre formulations (exemple I3) -b- G=x 1600 d'une zone de corrosion particulière comprenant un liseré riche en Cl (G1, Cl+CO_2) et -c- G=x3500 d'une zone particulière comportant des marbrures riches en S (G3, Cl+CO_2).

Enfin, lors des observations sur fractures, trois morphologies différentes sont distinguées dans l'empreinte. Un exemple des différentes morphologies pouvant être rencontrées est donné pour les éprouvettes G1 (Figure 41). La composition élémentaire majoritairement trouvée sur l'ensemble des empreintes analysées avant traitement est similaire à celle du spectre 1 de la Figure 41. Celle-ci met en évidence l'intervention des ions chlorure dans les processus de corrosion. L'intensité du signal du silicium et du calcium varie selon les zones d'acquisition. Les éléments S, Na, Mg et Al sont détectés lors de certaines analyses ponctuelles.

Sur les éprouvettes G1 une composition élémentaire particulière est identifiée dans des bâtonnets riches en soufre et contenant également du cuivre (composition de l'armature). Les deux images présentées en Figure 41-b et c ont été prises sur deux fractures d'éprouvettes différentes.

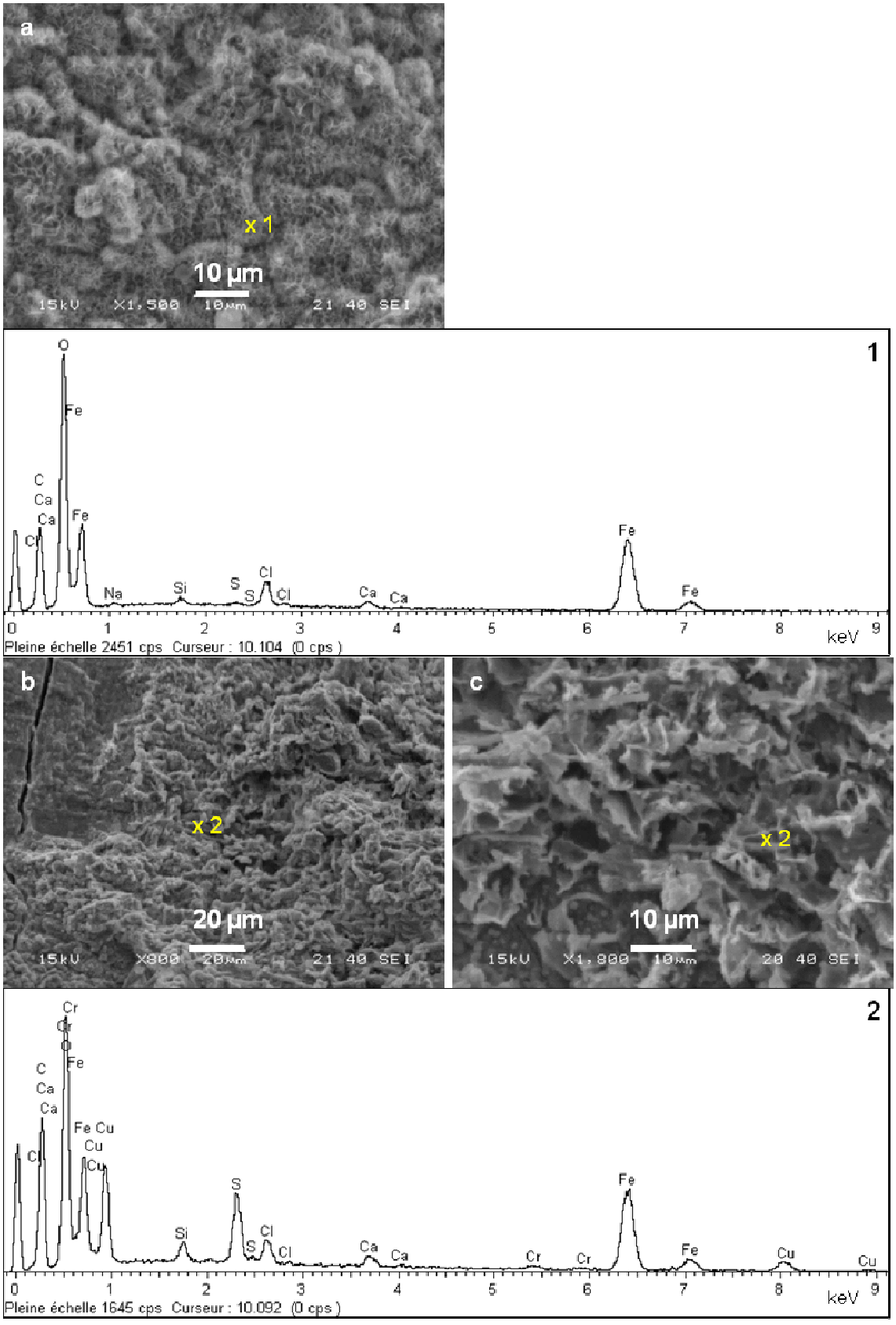


Figure 41 : Images MEB (SEI) de produits de corrosion trouvés dans l'empreinte de l'éprouvette G1 et spectres EDS associés -a- G=x1500 sous forme de pelotes d'aiguilles –b et c- G=x800 et G=x1 800 de deux zones sous deux formes de cristallisation différentes mais de composition comparable comprenant des bâtonnets riches en soufre.

Le Tableau 13, résume l'état de corrosion à l'interface acier/micro-béton sur les éprouvettes saines, chlorurées ou carbonatées ainsi que sur les éprouvettes doublement contaminées. Les valeurs sont données comme ordre de grandeur puisqu'estimées à partir d'observations visuelles globales. Pour l'éprouvette I3 carbonatée il aurait été intéressant d'observer une deuxième surface polie pour avoir un ordre de grandeur des épaisseurs de produits de corrosion dans le cas des éprouvettes I3 corrodées.

Tableau 13 : Tableau récapitulatif de l'évolution du pourcentage d'interface corrodé observé sur surface polie (SP) et fracture (F) ainsi que des épaisseurs de produits de corrosion au cours de la phase 1.

		Fracture	Surface polie			
		% armature corrodée	% armature corrodée	épaisseur moyenne (µm)	épaisseur max (µm)	épaisseur min (µm)
S	I1	0	0	0	0	0
	I3	0	0	0	0	0
Cl	G1	0	20	2	20	1
	G3	0	0	0	0	0
CO_2	I1	20	30	2	30	1
	I3	50	0	0	0	0
Cl + CO_2 / CO_2 + Cl	G1	70	90	15	20	5
	I1	70	40	5	20	1
	G3	60	80	10	20	5
	I3	40	40	5	90	1

3.2. Caractérisation au microspectromètre Raman

3.2.1. Analyse ex-situ

Des analyses des produits de corrosion à l'interface acier/micro-béton ont été effectuées au microspectromètre Raman sur les mêmes surfaces polies. La phase majoritairement rencontrée est la ferrihydrite (Figure 43-a) pour les quatre formulations. Elle est rencontrée « pure » (zones a sur les images de la Figure 42) ou mélangée à d'autres phases (zones b, d et f de la Figure 42). Concernant la mise en évidence de produits de corrosion se formant en milieu chloruré, de la lépidocrocite, mélangée à de la ferrihydrite est identifiée sur les éprouvettes G1, I1 et I3 (Figure 43-b en zone b des images de la Figure 42). De l'akaganéite est rencontrée localement sur les éprouvettes G1 et I3 ou sous forme de liseré en contact avec le béton sur les éprouvettes I1 (Figure 43-c en zone c sur les images de la Figure 42). Sur les éprouvettes I1 un mélange des phases akaganéite et ferrihydrite est rencontré entre les deux liserés (Figure 43-d en zone d sur les images de la Figure 42) ainsi qu'une importante fluorescence (Figure 44-e en zone e sur la Figure 42). Pour les éprouvettes G3

des phases particulières contenant du soufre sont identifiées (Figure 44-f et g). Enfin, le comportement particulier des éprouvettes I3 est encore mis en évidence avec une corrosion hétérogène malgré la carbonatation. Dans les piqûres de l'akaganéite ou un mélange de ferrihydrite et lépidocrocite sont rencontrés. Sur l'image de l'interface de l'éprouvette I3 présentant une couche de corrosion de l'ordre de 20µm (Figure 42), des liserés de composition différentes sont identifiés : goethite (Figure 44-h), ferrihydrite + lépidocrocite, ferrihydrite.

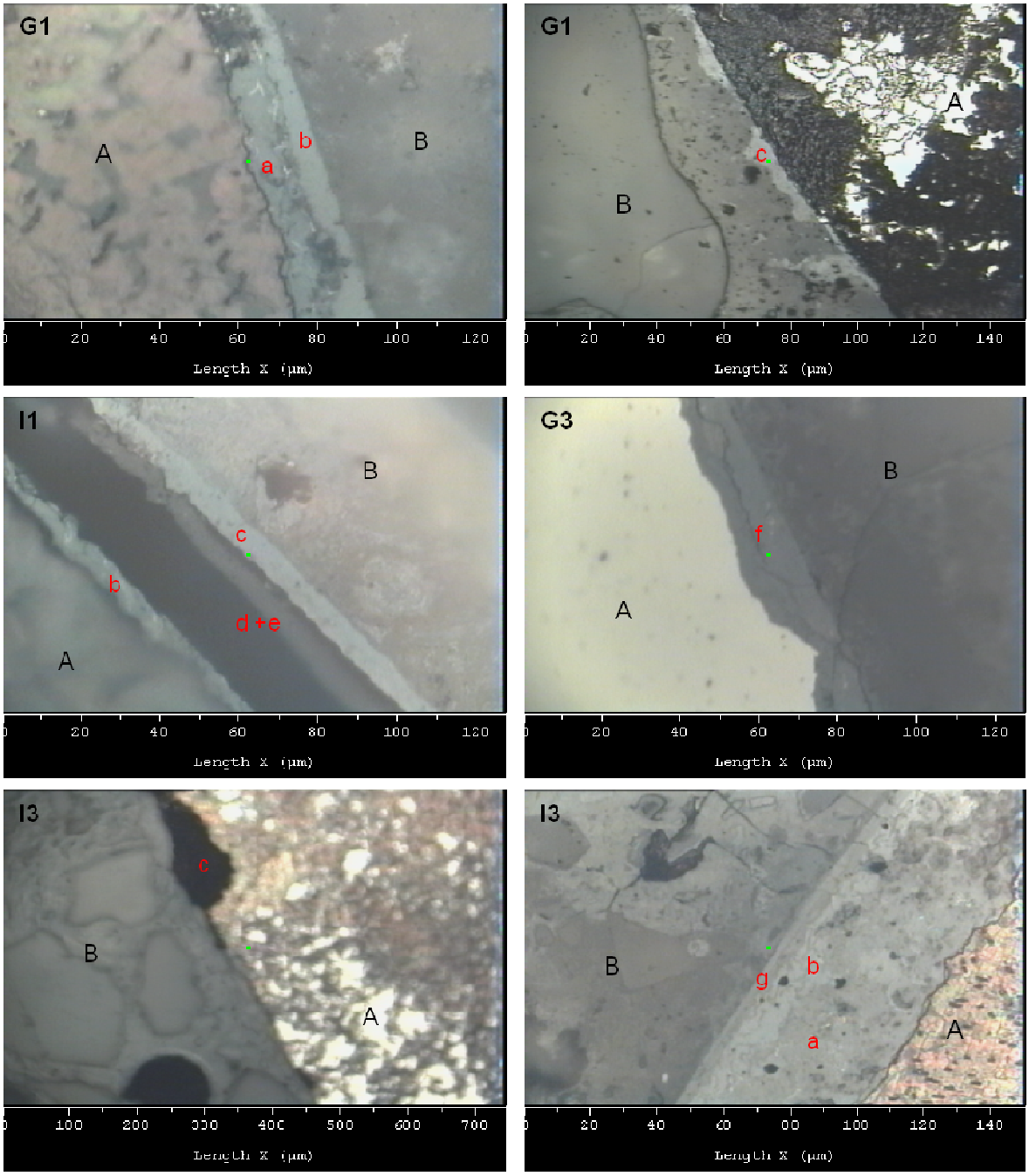


Figure 42 : Zones caractérisées au Raman sur surfaces polies sur les éprouvettes G1, I1, G3, I3.

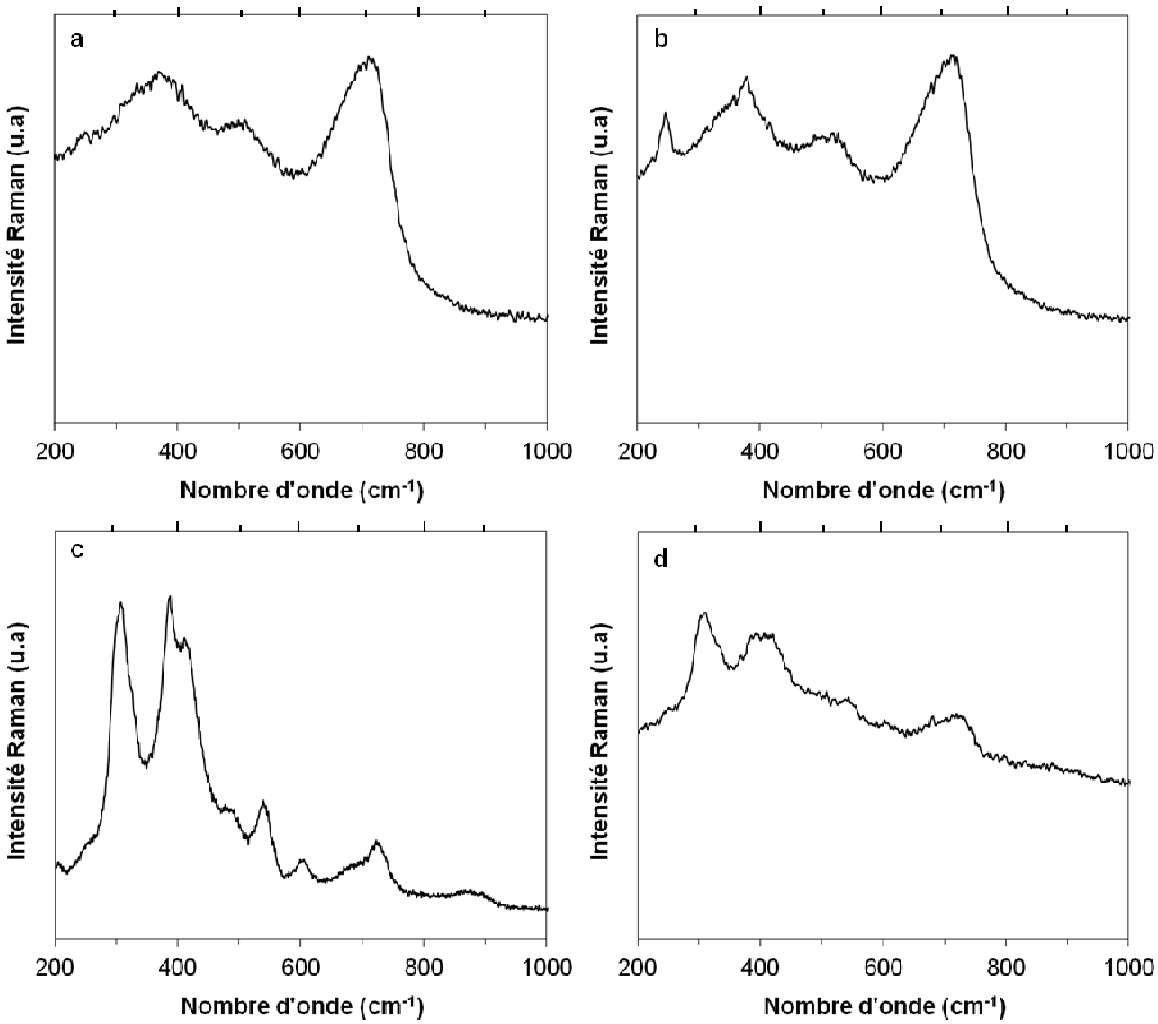


Figure 43 : Spectres Raman –a- de la ferrihydrite ($Fe_2O_3.nH_2O$), -b- d'un mélange de ferrihydrite et de lépidocrocite (γ-FeOOH) (spectre de la lépidocrocite pure en Annexe 2), -c- d'akaganéite (ß-FeOOH), -d- d'un mélange de ferrihydrite et d'akaganéite.

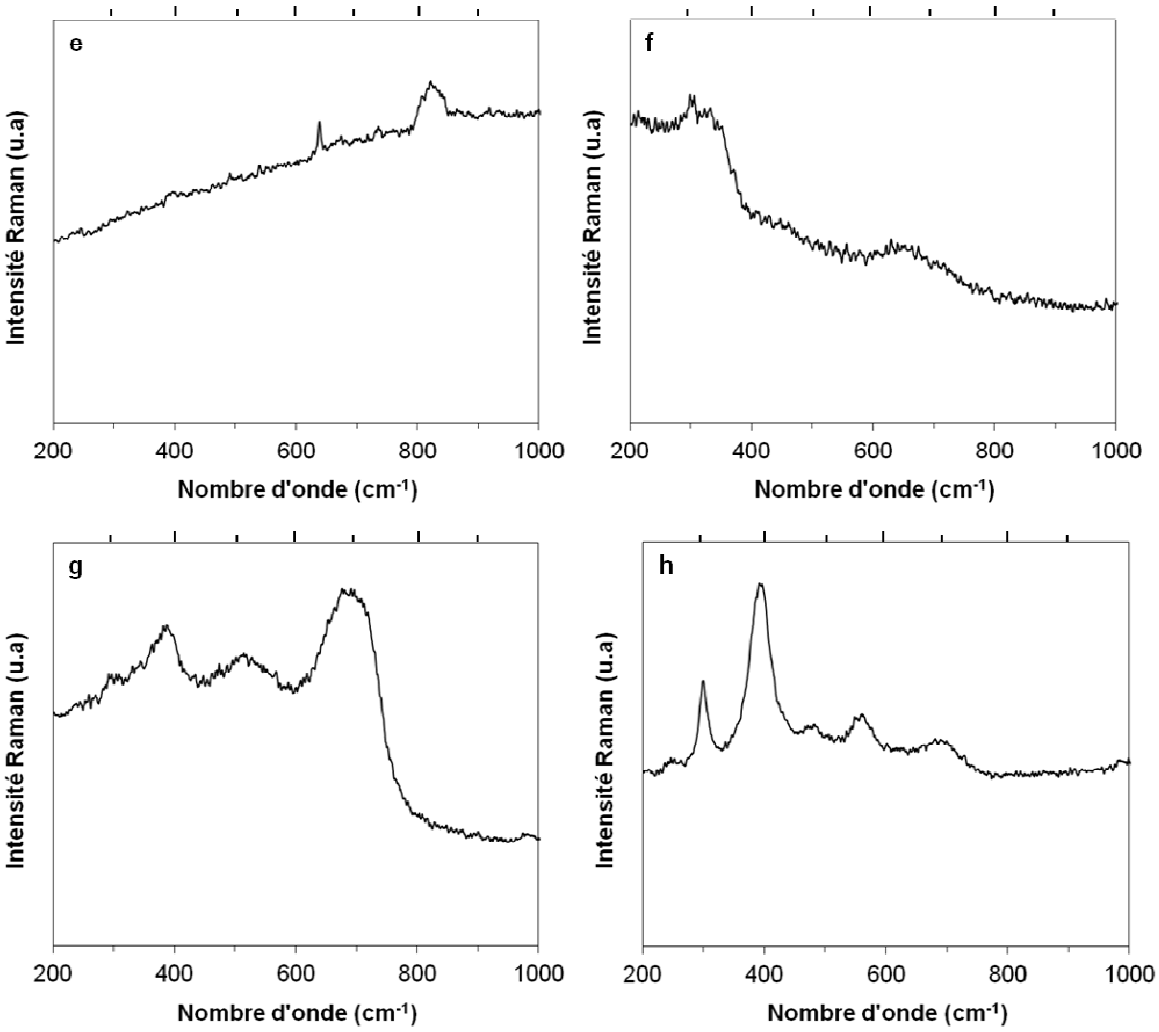


Figure 44 : Spectres Raman –a- obtenus dans une zone de fluorescence, -f- d'un mélange probable de ferrihydrite, de chalcocite (Cu_2S) et de chalcopyrite (CuFeS) (références base www.rruff.info), -g- d'un mélange probable de ferrihydrite à la chalcocite (Cu_2S) et la chalcopyrite (CuFeS), -h- de goethite (α-FeOOH).

Le Tableau 14 résume les résultats obtenus. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par analyses MEB couplées à l'EDS. La présence de ferrihydrite est signe de corrosion récente et/ou active. Les phases akaganéite et lépidocrocite se formant en présence de chlorures sont régulièrement rencontrés. Les sulfures présents dans certains produits de corrosion de l'éprouvette G3 proviennent des laitiers.

Tableau 14 : Résultats obtenus par microspectrométrie Raman sur surfaces polies.

	Produits de corrosion	Epaisseur	Remarque
G1	-ferrihydrite majoritaire -mélange de ferrihydrite et lépidocrocite - localement akaganéite	10 µm	Cl dans les produits de corrosion
I1	-akaganéite côté béton -ferrihydrite côté métal -entre les deux : mélange de ces deux phases et fluorescence	10 µm 5 µm 25 µm	Cl dans les produits de corrosion
G3	ferrihydrite et inclusions de Cu_2S chalcocite, CuFeS chalcopyrite	20 µm	S et Cu dans les produits de corrosion
I3	Akaganéite, goethite, ferrihydrite, mélange de ferrihydrite et de lépidocrocite	hétérogène	Cl dans les produits de corrosion

3.2.2. Analyse *in situ*

Avant isolation de l'interface acier/micro-béton d'un contact direct avec l'oxygène de l'air, pour le suivi *in situ*, les zones de corrosion initialement présentes sont caractérisées en microspectrométrie Raman. La phase majoritairement rencontrées sur les quatre formulations est la ferrihydrite, oxyde hydraté ($Fe_2O_3.nH_2O$), qui correspond à une oxydation de la rouille verte à l'air (Figure 45).

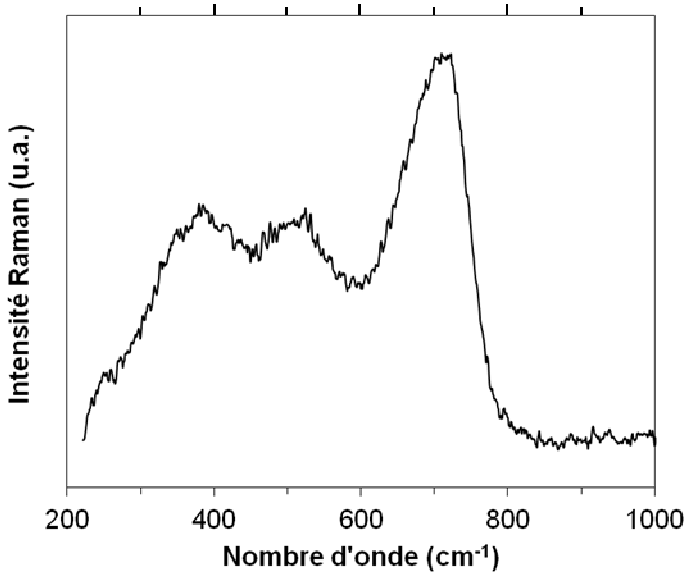


Figure 45 : Spectre Raman de la ferrihydrite ($Fe_2O_3.nH_2O$) détecté sur les éprouvettes avant isolation de l'interface acier/micro-béton d'un contact direct avec l'oxygène de l'air.

Après collage de la lame de verre et immersion des éprouvettes, une durée variant de 0,5 à 6 jours est nécessaire à l'observation de nouvelles zones de corrosion. Ces nouvelles zones de corrosion apparaissent sous forme de piqûres ou de halo autour des zones déjà corrodées et correspondent majoritairement à de la rouille verte quelle que soit la formulation (Figure 46). La rouille verte chlorurée se caractérise par l'écartement des deux bandes

principales à 435 et 505 cm^{-1} (plus proches que dans le cas d'une rouille verte carbonatée par exemple) et par la présence de bandes à 320 et 360 cm^{-1} (Annexe 2).

Ce résultat met en évidence l'intervention des ions chlorure dans les processus de corrosion et l'état de corrosion active des éprouvettes. Par ailleurs, il permet de confirmer la bonne isolation de l'interface d'un contact direct avec l'oxygène de l'air grâce à la lame de verre (pas d'oxydation de la rouille verte).

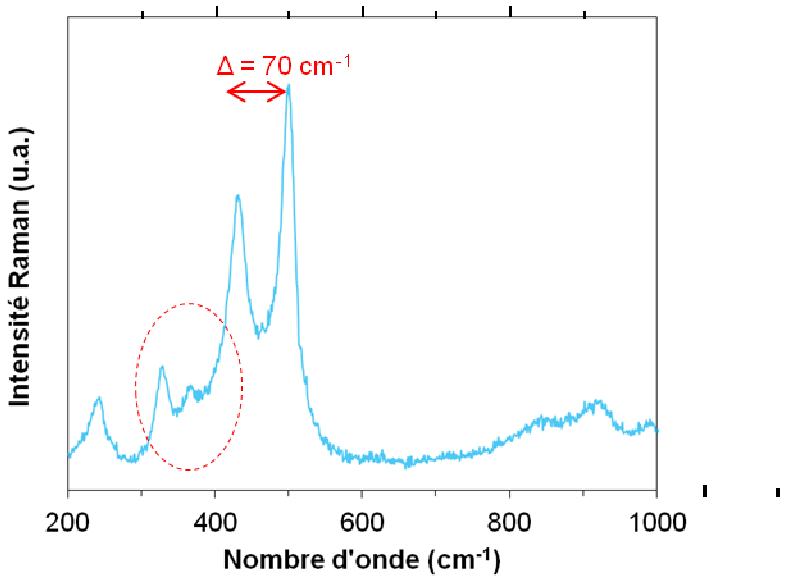


Figure 46 : Spectre Raman de la rouille verte chlorurée détectée sur les éprouvettes du suivi in situ après immersion.

En quelques zones d'acquisition, de la rouille verte qui semblerait plutôt carbonatée (Figure 47) est également détectée sur certaines éprouvettes (G1 notamment).

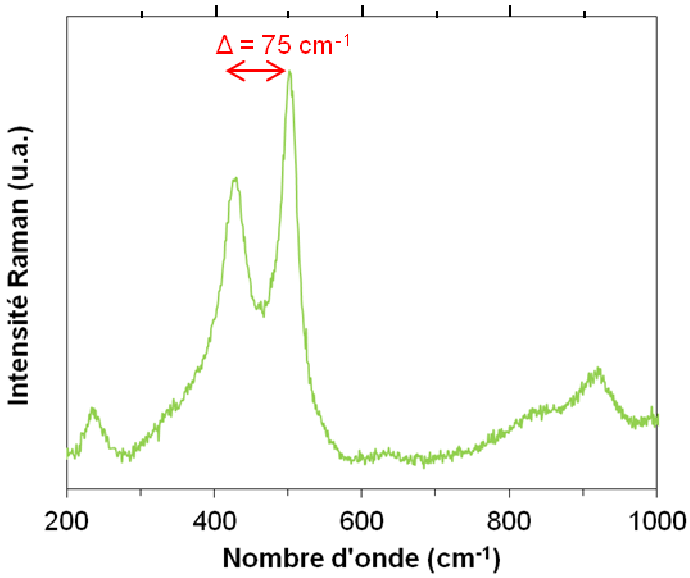


Figure 47 : Spectre Raman d'une rouille verte carbonatée obtenu sur une éprouvette G1 après immersion lors du suivi in situ.

Ce sont les piqûres composées de rouille verte chlorurées, synonyme d'une corrosion active, qui seront essentiellement étudiées lors du suivi *in situ* de l'évolution des phases de corrosion lors du traitement. Il est important de souligner que, contrairement à des spectres de référence très bien cristallisés dans des conditions contrôlées, l'interprétation des résultats lors du suivi *in situ* (avant le traitement électrochimique cathodique et durant le traitement) peut être plus délicate. En effet, dans le cas des spectres de référence, les bandes Raman sont fines et donc bien définies alors que lors du suivi *in situ*, les composés étudiés sont plus ou moins cristallisés avec des bandes plus larges. La différentiation des produits de corrosion notamment entre rouille verte carbonatée et rouille verte chlorurée est donc plus ou moins facile à établir selon les spectres obtenus. La Figure 48 donne un exemple des différents spectres qui peuvent être obtenus avec en vert un spectre typique d'une rouille verte carbonatée et en bleu celui d'une rouille verte chlorurée. Pour le spectre orange, l'écartement des deux bandes principales correspond davantage à une rouille verte carbonatée cependant une bande à 320 cm^{-1}, caractéristique d'une rouille verte chlorurée, semble être présente.

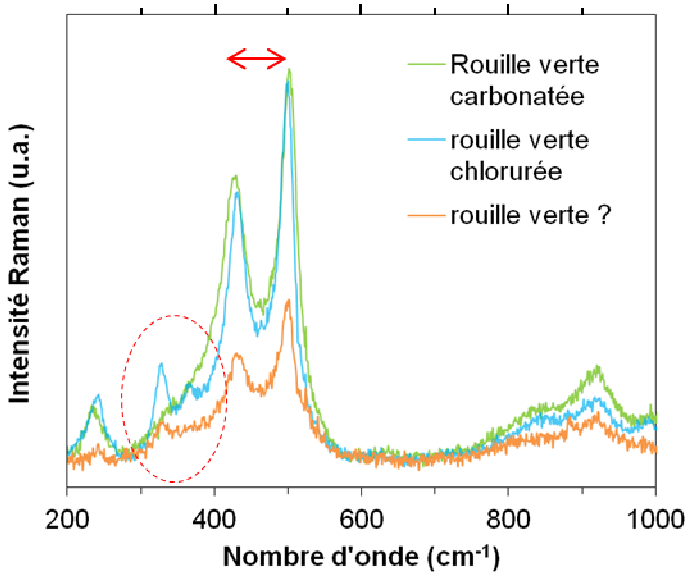


Figure 48 : Différents spectres de rouille verte détectés lors des suivis in situ (exemple sur une éprouvette G1, Cl+CO_2).

Pour les éprouvettes étudiées *in situ* le courant de corrosion initial (avant traitement) varie entre 10 et 50 µA/cm². Cet ordre de grandeur est égal ou supérieur aux valeurs déterminées par caractérisation électrochimique non destructive sur les éprouvettes entières (10 µA/cm²). Cette différence pourrait être attribuée à la surface active de l'armature sous la vitre lors de l'étude *in situ* puisque les densités de courant sont rapportées à la surface latérale du cylindre.

4. Caractérisation du micro-béton d'enrobage

Les objectifs principaux de l'étude du micro-béton sont :

- d'étudier l'évolution de la teneur en ions chlorure ;
- d'identifier les composés chlorurés présents ;
- de vérifier la carbonatation totale des éprouvettes ;
- d'étudier l'évolution d'éventuelles fissurations.

Dans le but :

- d'identifier les différences induites par le ciment ou par le mode de contamination ;
- de caractériser le micro-béton avant le traitement ECE afin d'identifier d'éventuels conséquences néfastes de celui-ci.

4.1. Propriétés macroscopiques du micro-béton

4.1.1. Porosité accessible à l'eau

La Figure 49 présente les résultats obtenus concernant l'évolution de la porosité accessible à l'eau des éprouvettes au cours de la phase 1 du programme expérimental (vieillissement artificiel). Les écarts types observés (3 éprouvettes) sont majoritairement inférieurs à 0,5% notamment après fabrication, ce qui permet dans un premier temps de vérifier l'homogénéité de la porosité entre éprouvettes de différentes gâchées, pour une même formulation.

Par ailleurs, les évolutions de porosité observées au cours de la phase 1, pour une même formulation, sont, d'une manière générale, relativement faibles. Cependant, des tendances se dégagent avec notamment des évolutions comparables pour un même mode de contamination (deux ciments différents).

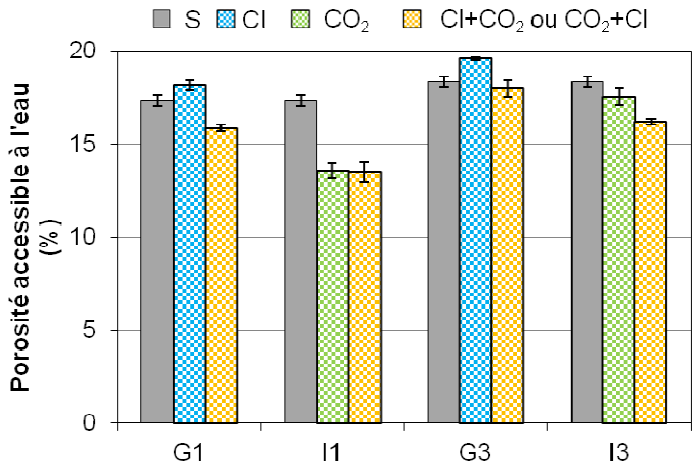


Figure 49 : Evolution de la porosité accessible à l'eau des quatre formulations au cours de la phase 1 (vieillissement artificiel).

En effet, après fabrication, les éprouvettes saines (S) I1 et I3 ont respectivement une porosité d'environ 17 et 18,5%. Les éprouvettes chlorurées G1 et G3 ont respectivement une porosité d'environ 18 et 19,5%. La nature du ciment ainsi que l'apport d'ions chlorure au gâchage semblent donc avoir un léger impact sur la porosité initiale des éprouvettes (porosité plus importante pour les éprouvettes fabriquées avec du ciment CEM III/A et lorsque les chlorures sont ajoutés au gâchage).

En revanche, concernant les éprouvettes uniquement carbonatées (CO_2) I1 et I3, l'impact de la carbonatation sur la porosité est plus important dans le cas du ciment CEM I (réduction de 3,5% contre 1% dans le cas du ciment CEM III/A) ce qui est en accord avec les résultats des caractérisations électrochimiques pour lesquelles la résistance Re augmente de manière

plus importante pour les éprouvettes I1 (diminution de la porosité due à la carbonatation de la portlandite). Dans le cas des éprouvettes initialement chlorurées (G1 et G3), la porosité diminue de 1,5-2% après carbonatation.

Enfin, l'apport d'ions chlorure après carbonatation semble avoir une légère influence dans le cas des éprouvettes I3 (réduction de 1,5% pouvant être due à des néoformations) alors que l'impact est négligeable pour les éprouvettes I1.

Avant traitement ECE, la porosité accessible à l'eau moyenne des éprouvettes est égale à 15,9, 13,5, 18,0 et 16,2% respectivement pour les éprouvettes G1, I1, G3 et I3.

4.1.2. Module dynamique de déformation longitudinale

La Figure 50 présente l'évolution du module dynamique de déformation longitudinale au cours de la phase 1 du programme expérimental (vieillissement artificiel).

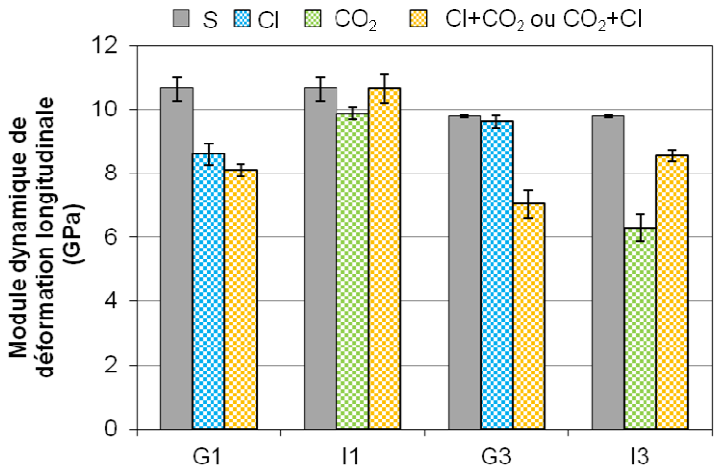


Figure 50 : Evolution du module dynamique de déformation longitudinale au cours de la phase 1 (vieillissement artificiel).

Après fabrication, les éprouvettes saines (S) I1 et I3 ont respectivement un module moyen de 10,6 et 9,8 GPa. Les éprouvettes chlorurées au gâchage G1 et G3 ont respectivement un module moyen de 8,6 et 9,6 GPa. L'apport d'ions chlorure au gâchage ne semble donc pas avoir d'impact significatif pour les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A, en revanche une différence de module est constatée dans le cas de l'utilisation du ciment CEM I. Concernant l'impact de la carbonatation celui-ci est notable sur les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A, G3 et I3, avec une diminution du module d'environ 2,5-3 GPa. L'apport d'ions chlorure par cycles d'immersion/séchage semblerait également avoir un impact. Celui-ci est plus important dans le cas des éprouvettes I3 (augmentation du module d'environ 2 GPa).

D'une manière générale, les mêmes comportements semblent être observés sur les CEM I et les CEM III/A avec une diminution du module après carbonatation et une augmentation de celui-ci lors de l'apport d'ions chlorure par immersion/séchage (I1-CO_2+Cl et I3-CO_2+Cl). Ces phénomènes sont plus importants sur les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A. Ces évolutions ne semblent pas corrélées à celles de la porosité accessible à l'eau et restent difficiles à expliquer.

Avant traitement ECE, la valeur du module dynamique de déformation longitudinale varie entre 6,3 et 9,9 GPa selon le ciment et le mode de contamination.

4.2. Caractérisations en analyses thermiques et en DRX

4.2.1. Analyses thermiques

Les Figure 51 et Figure 52 présentent les courbes obtenues par analyses thermiques sur une éprouvette saine I1 et sur une éprouvette chlorurée au gâchage G1 après fabrication. Elles servent ici de support pour la discussion des résultats obtenus sur les différentes formulations. L'ensemble des résultats obtenus est présenté en Annexe 3.

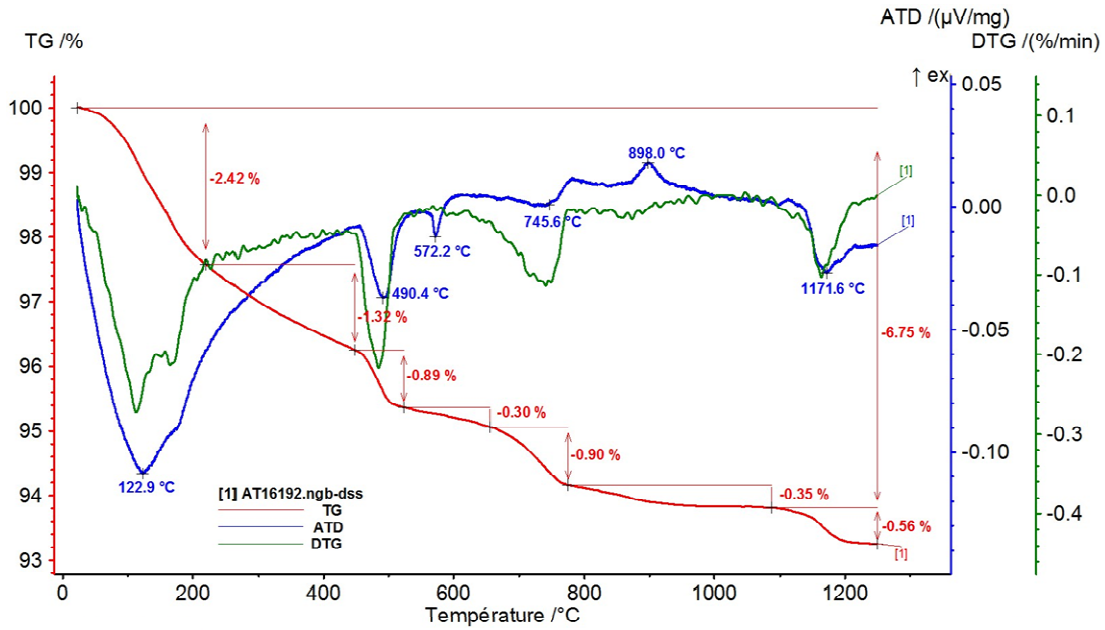


Figure 51 : Résultats des analyses thermiques d'une éprouvette saine I1.

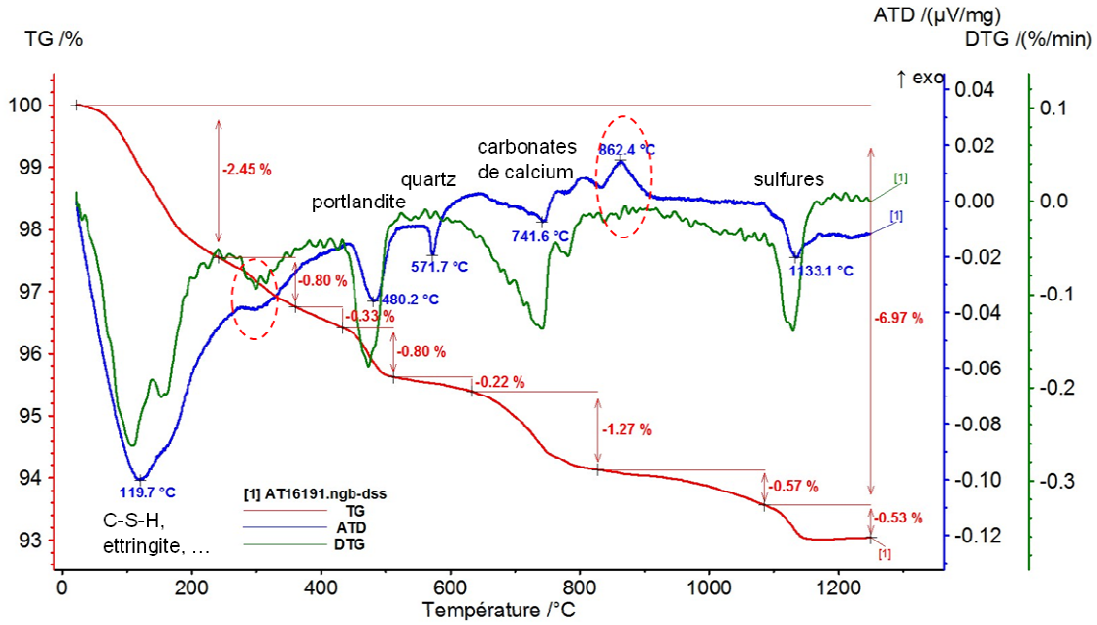


Figure 52 : Résultats des analyses thermiques d'une éprouvette chlorurée au gâchage G1 (Cl).

Les résultats des Figure 51 et Figure 52 mettent en évidence des pertes de masses correspondant à des composés attendus et identifiés :

- la déshydratation des C-S-H et de l'ettringite vers 119°C. L'épaulement observé sur la courbe ATD autour de cette température peut correspondre à la déshydratation d'autres composés tels que les carboaluminates de calcium, les phases AFm (monosulfoaluminates, monocarboaluminates,…) ou du gypse résiduel ;
- la déshyratation de la portlandite autour de 480°C ;
- le changement de phase du quartz (α en β). Une réaction endothermique sans perte de masse est en effet mise en évidence autour de 572°C ;
- la libération du CO_2 des carbonates de calcium entre environ 500 et 800°C ;
- le départ des composés soufrés autour de 1130°C.

Ces résultats sont communs aux quatre formulations après fabrication. Le Tableau 15 met en évidence les différences de pourcentages de portlandite et de carbonates de calcium calculés à partir des pertes de masse. Comme attendu, il y a moins de portlandite dans les micro-bétons fabriqués avec du ciment CEM III/A car ceux-ci contiennent moins de clinker. La présence de carbonates de calcium en quantité non négligeable est liée aux additions dans les ciments (CEM I : 3% de constituants secondaires ; CEM III/A : 4% de fillers calcaires cf 0-1).

Tableau 15 : Pourcentage de perte en eau provenant de la déshydratation de la portlandite et de perte en CO_2 des carbonates de calcium dans les quatre formulations d'éprouvettes après fabrication.

	Portlandite ≈ 480°C (%)	**Portlandite (% équivalent $CaCO_3$)**	**Carbonates de calcium entre 500 et 800°C (%)**	**Bilan équivalent [$CaCO_3$] (%)**
I1 (S)	3,7	4,9	2,7	7,6
G1 (Cl)	3,3	4,4	3,4	7,8
I3 (S)	1,6	2,1	1,2	3,3
G3 (Cl)	1,4	1,9	1,5	3,4

Par ailleurs, deux réactions moins connues ont été mises en évidence. Pour la première, autour de 300°C (sur les éprouvettes G1 et G3), l'hypothèse suivante est émise : il s'agirait des sels de Friedel (chloroaluminates de calcium hydratés). Cette perte de masse n'étant présente que sur les éprouvettes G1 et G3 cette hypothèse est plausible. Par ailleurs, en DRX un pic vers d=7,9 Å pouvant être attribué aux sels de Friedel est bien observé uniquement sur les éprouvettes chlorurées au gâchage G1 et G3 après fabrication (Figure 55).

La seconde réaction est une réaction exothermique autour de 880-900°C. Plusieurs hypothèses, non exhaustives, ont été faites :

- la présence de ce pic exothermique sur des éprouvettes fabriquées avec du ciment CEM III/A peut s'expliquer par la nature du ciment utilisé. En effet, un pic exothermique à 938°C est présent sur la caractérisation de ce ciment (Annexe 3) et pourrait donc correspondre à la cristallisation de la wollastonite ($CaSiO_3$). Cependant, ce pic n'est pas présent sur les résultats d'analyse du ciment CEM I (Annexe 3), sa présence sur les éprouvettes fabriquées avec ce ciment n'est donc pas expliquée ;
- l'hypothèse selon laquelle cette réaction exothermique pourrait correspondre à la transformation de produits de corrosion ayant précipité dans l'enrobage (pas de perte de masse) a été écartée, d'abord car, d'après les analyses précédentes, ceux-ci sont en faible quantité ; ensuite et surtout parce que pour une analyse sur une poudre provenant de la partie externe de l'enrobage, ce pic est toujours présent ;
- la dernière hypothèse serait une transformation des carbonates de calcium en une autre forme cristalline.

Les résultats obtenus avant traitement ECE (Figure 53) permettent dans un premier temps de vérifier que les éprouvettes ont bien été carbonatées sur la totalité de l'enrobage. Les résultats présentés sur la Figure 53 montrent en effet que la portlandite a bien été transformée lors de la carbonatation avec l'absence de la perte de masse à 480°C. Ce résultat est commun à l'ensemble des poudres caractérisées avant traitement. Le Tableau

16 présente le pourcentage de carbonates de calcium en fonction de la formulation. Il est mis en évidence que la quantité de carbonates de calcium après carbonatation est supérieure au bilan équivalent de carbonates effectués dans le Tableau 15. Cette différence s'explique par la carbonatation d'autres phases telles que les C-S-H, les phases AFm …

Tableau 16 : Pourcentage de carbonates de calcium dans les quatre formulations d'éprouvettes avant traitement.

	Perte en CO_2 400-800°C (%)	**Carbonates de calcium 400- 800°C (%)**	**Carbonates issus de la portlandite + carbonates initiaux (%)**	**Carbonates issus d'autres composés (%)**
I1 (CO_2+Cl)	6,9	15,6	7,6	8
G1 (Cl+CO_2)	7,2	14,9	7,8	7,1
I3 (CO_2+Cl)	5,0	11,3	3,3	8
G3 (Cl+CO_2)	5,2	11,9	3,4	8,5

Par ailleurs, avant traitement, aucune perte de masse n'est enregistrée autour de 300°C sur les éprouvettes G (exemple Figure 53) ni sur les éprouvettes I carbonatées et chlorurées. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus en DRX (Figure 55) et avec les résultats de dosage des ions chlorure mettant en évidence : (1) une libération des ions chlorure initialement liés dans les sels de Friedel lors de la carbonatation et (2) l'absence de liaison des ions chlorure dans une matrice initialement carbonatée.

Les différences existant entre les quatre formulations avant traitement ECE sont observées entre environ 425 et 800°C, ce qui correspondrait à des différences de forme cristalline des carbonates de calcium. Les pertes en masse dues à la libération du CO_2 sont plus généralement considérée à partir de 500-550°C. Cependant, dans cette étude, les résultats obtenus en ATG couplé à la spectrométrie de masse (Annexe 3) montrent qu'au dessus d'environ 425°C les pertes de masses sont majoritairement dues au CO_2. Par ailleurs la libération de CO_2 est observée dès 150°C ce qui pourrait correspondre à la libération de CO_2 adsorbé et s'expliquer par le protocole de carbonatation utilisé avec un pourcentage important de CO_2. Cependant il est difficile d'identifier de manière fiable les pertes en masse correspondant à un composé particulier (calcite, vatérite, aragonite, phase amorphe) car des changements de phases cristallines peuvent avoir lieu au cours de l'analyse avec l'augmentation de la température. Par ailleurs l'observation de la courbe DTG permet d'observer une perte de masse environ continue dès 400°C ce qui s'expliquerai par le protocole de carbonatation artificielle ne permettant pas une « bonne » cristallisation.

L'interprétation complète de ces résultats est délicate mais ces données permettront d'identifier d'éventuelles transformations liées au traitement ECE.

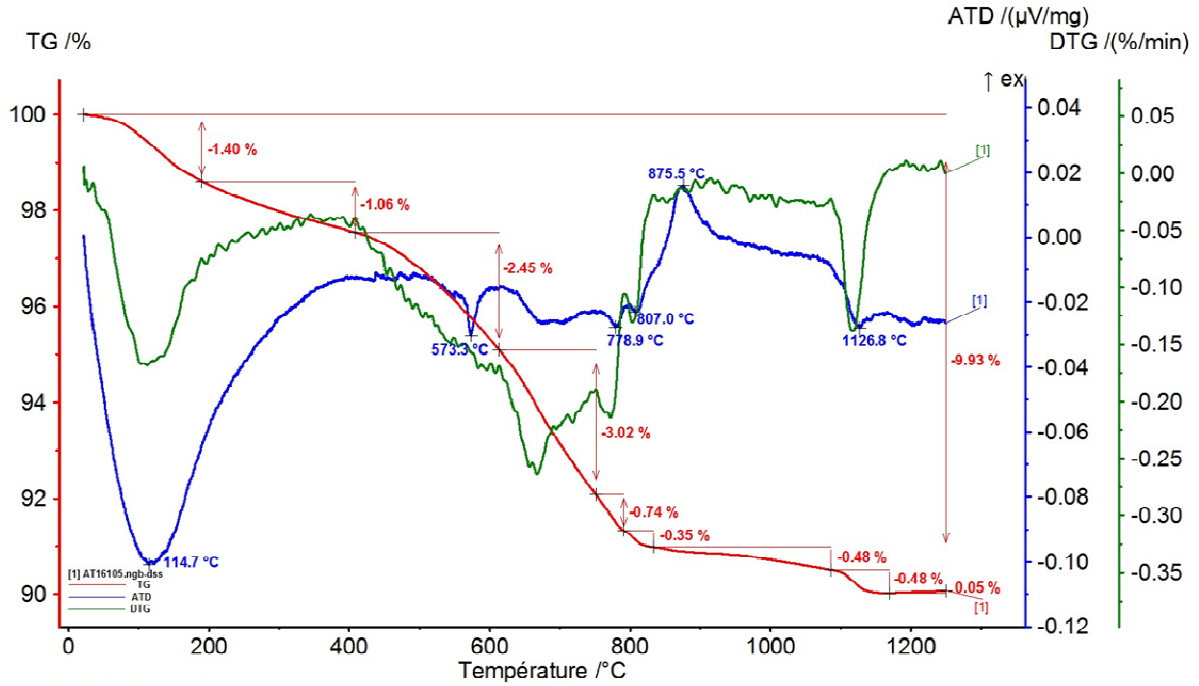


Figure 53 : Résultats obtenus en analyses thermiques sur une éprouvette G1 avant traitement.

4.2.2. DRX

Concernant les analyses en diffraction des rayons X (DRX), l'intensité importante des pics caractéristiques de certains composés, le quartz principalement, rend l'identification des autres composés plus délicate. Les résultats présentés sur la Figure 54 permettent cependant de mettre en évidence les composés principaux communs aux quatre formulations (quartz, portlandite, silicate de calcium…). Certaines spécificités en fonction du ciment utilisé ou de la contamination peuvent être observées :

- les pics caractéristiques de la portlandite sont significativement plus intenses dans les éprouvettes fabriquées avec du ciment CEM I (G1 et I1), comme attendu. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en ATG (Tableau 15) ;
- un pic à d = 7,9 Å est commun aux éprouvettes G1 et G3. Comme discuté précédemment celui-ci pourrait correspondre aux sels de Friedel. Ce pic n'est plus présent après carbonatation (Figure 55).

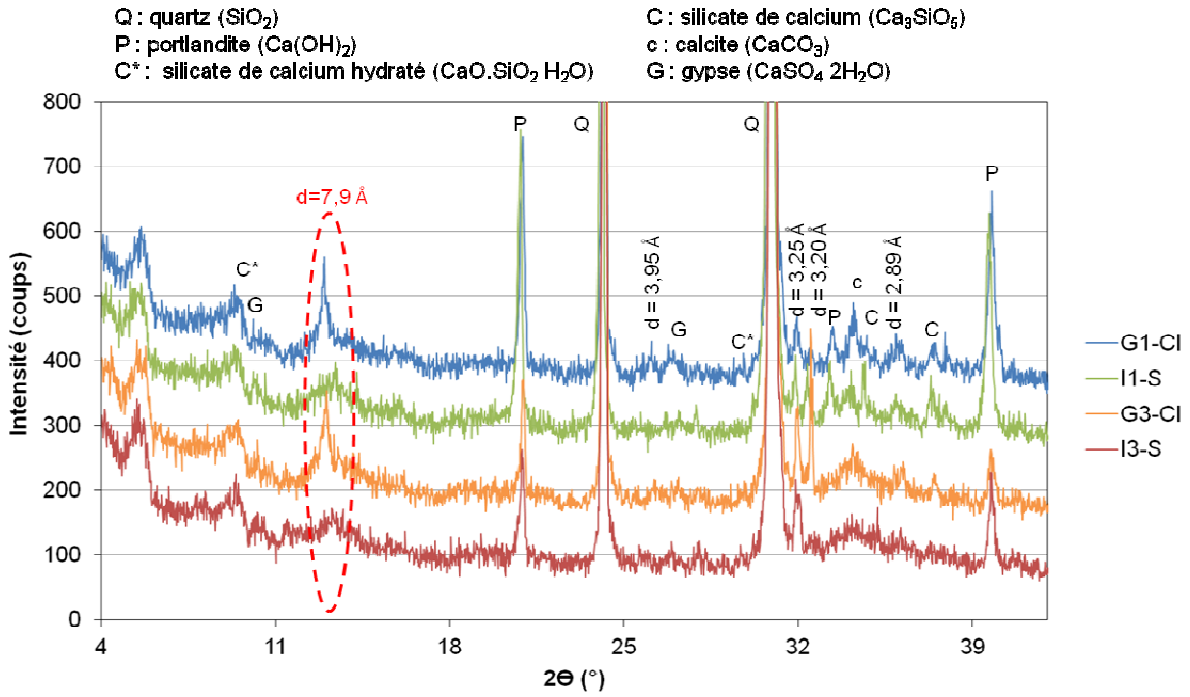


Figure 54 : Résultats DRX obtenus sur les poudres des éprouvettes après fabrication éprouvettes saines (I1 et I3) et chlorurées (G1 et G3).

La Figure 55 présente les résultats obtenus avant traitement ECE. Pour les quatre formulations, la carbonatation est vérifiée puisque la portlandite n'est plus présente et les composés calcite, vatérite et aragonite sont identifiés. L'aragonite est plus difficile à identifier car ses pics principaux sont confondus avec ceux d'autres composés, elle est détectée sur les éprouvettes I1 et G3. Le pic principal de la calcite est significativement plus important pour les éprouvettes fabriquées avec du ciment CEM I que pour celles fabriquées avec du ciment CEM III/A. Ce résultat peut s'expliquer par la quantité plus importante de portlandite dans les ciments CEM I. Dans les ciments CEM III/A, les C-S-H sont en plus grande proportion (relativement à la portlandite) et auraient davantage tendance à se transformer en vatérite ou aragonite. Dans l'éprouvette I1 la vatérite n'est pas détectée. Il est difficile de conclure de manière précise concernant les variations des quantités de ces polymorphes en fonction de la formulation.

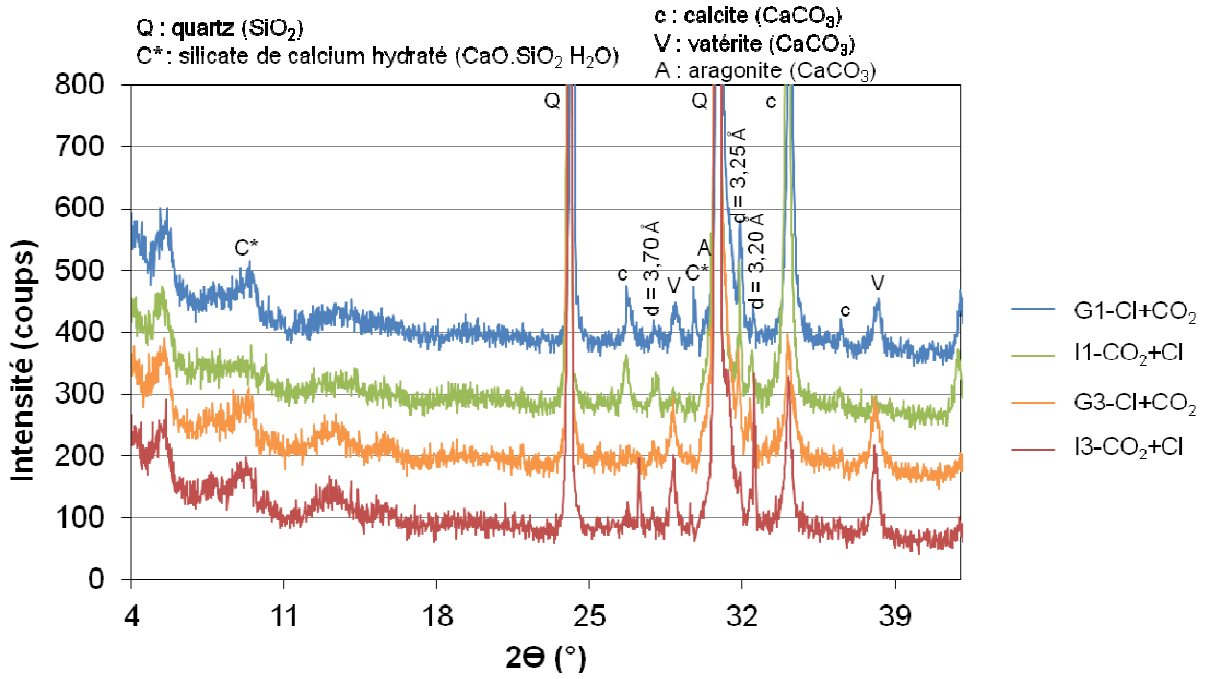


Figure 55 : Résultats DRX obtenus sur les poudres des éprouvettes avant traitement G1, I1, G3 et I3 (carbonatées et chlorurées).

Enfin, il a été vérifié à partir de la base de données JCPDS que les pics caractéristiques des produits de corrosion potentiellement présents sont situés aux mêmes endroits que des composés du micro-béton dont le signal est plus intense. Ceux-ci, même dans le cas où ils seraient supposés en quantité suffisante dans la partie interne de l'enrobage en contact avec l'armature, ne sont donc pas identifiables par DRX.

4.3. Caractérisations au MEB couplé à l'EDS

Les observations MEB et analyses EDS associées ont également été réalisées afin d'identifier d'éventuels effets secondaires indésirables du traitement ECE, tel que le développement d'une fissuration ou la formation de composés expansifs. Ainsi l'attention est portée sur :

- l'aspect général de la matrice cimentaire (fissuration, remplissage des pores, dégradation des granulats,…) pour les observations sur surface polie et sur fracture ;
- et la nature des cristallisations afin d'identifier d'éventuelles néoformations lors des observations sur fracture.

Les résultats de ces observations, en particulier sur fracture, permettent d'avoir une idée générale du comportement du micro-béton mais ne sont pas exhaustifs. En effet, dans la plupart des cas un seul échantillon par formulation et par étape est observé.

La Figure 56 présente l'état de fissuration initial des échantillons qui est non négligeable. Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à l'origine de cette fissuration. Elle peut être liée au protocole de fabrication, au sciage, mais aussi au vide nécessaire aux observations par MEB/EDS. Par conséquent, le critère de fissuration ne pourra pas être étudié comme paramètre évolutif de la matrice cimentaire durant le programme expérimental de cette étude.

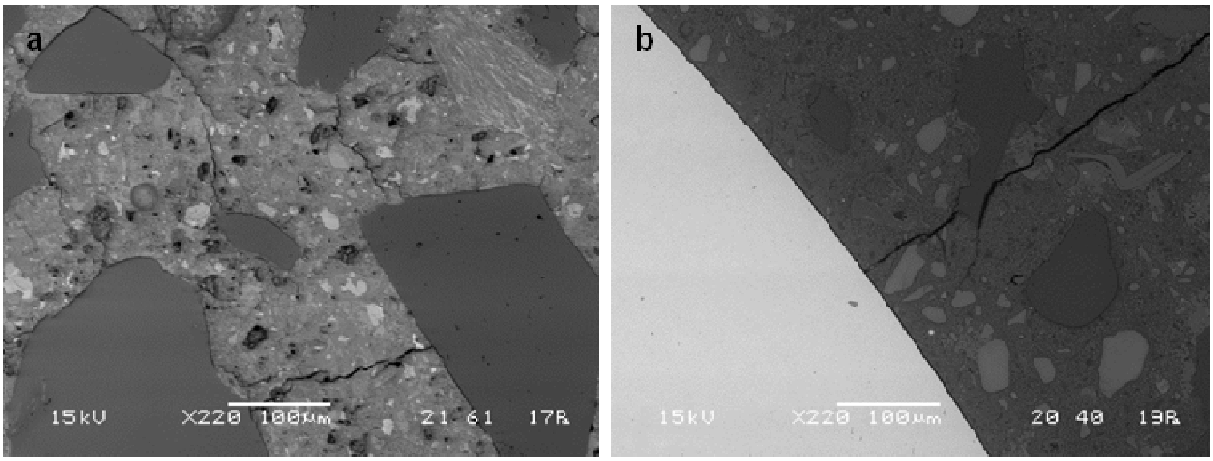


Figure 56 : Images MEB G=x220 (BEIC) de surfaces polies après fabrication, mise en évidence de la fissuration initiale -a- exemple de matrice (I1-S) –b- exemple d'une interface (G3-S).

La Figure 57 est le résultat de l'observation des pores sur fractures qui permet dans un premier temps de vérifier si la carbonatation des éprouvettes est bien complète, c'est-à-dire si la transformation de la portlandite (Figure 57-a), en calcite majoritairement (Figure 57-b), est bien totale. D'une manière générale, la majorité de la portlandite a été transformée avec quelques pores contenant de la portlandite résiduelle. Celle-ci est observée en quantité non négligeable sur l'éprouvette G1 analysée. Bien que les résultats des analyses thermiques et analyses en DRX aient montré une carbonatation complète de la matrice cimentaire, de la portlandite résiduelle peut être observée de manière localisée.

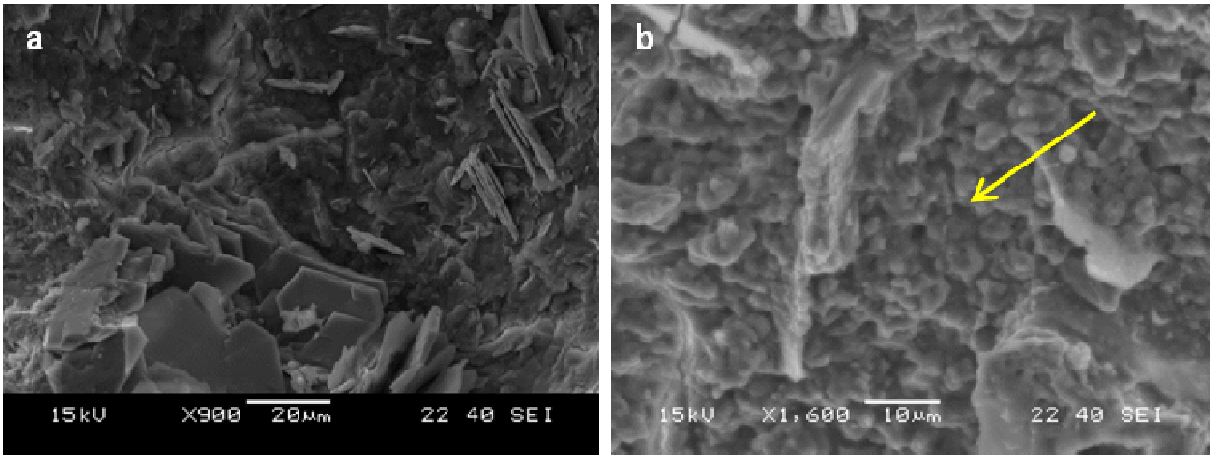


Figure 57 : Images MEB (SEI) des cristallisations dans les pores -a- G=x900 portlandite après fabrication (exemple sur G1) -b- G=x1 600 calcite après carbonatation (exemple sur I1)

Par ailleurs, des plaquettes de monosulfoaluminate et aluminates de calcium hydraté sont observées sur les fractures des éprouvettes I3 aux différentes étapes de la phase 1 (S, CO_2, CO_2+Cl), des exemples sont donnés en Figure 58.

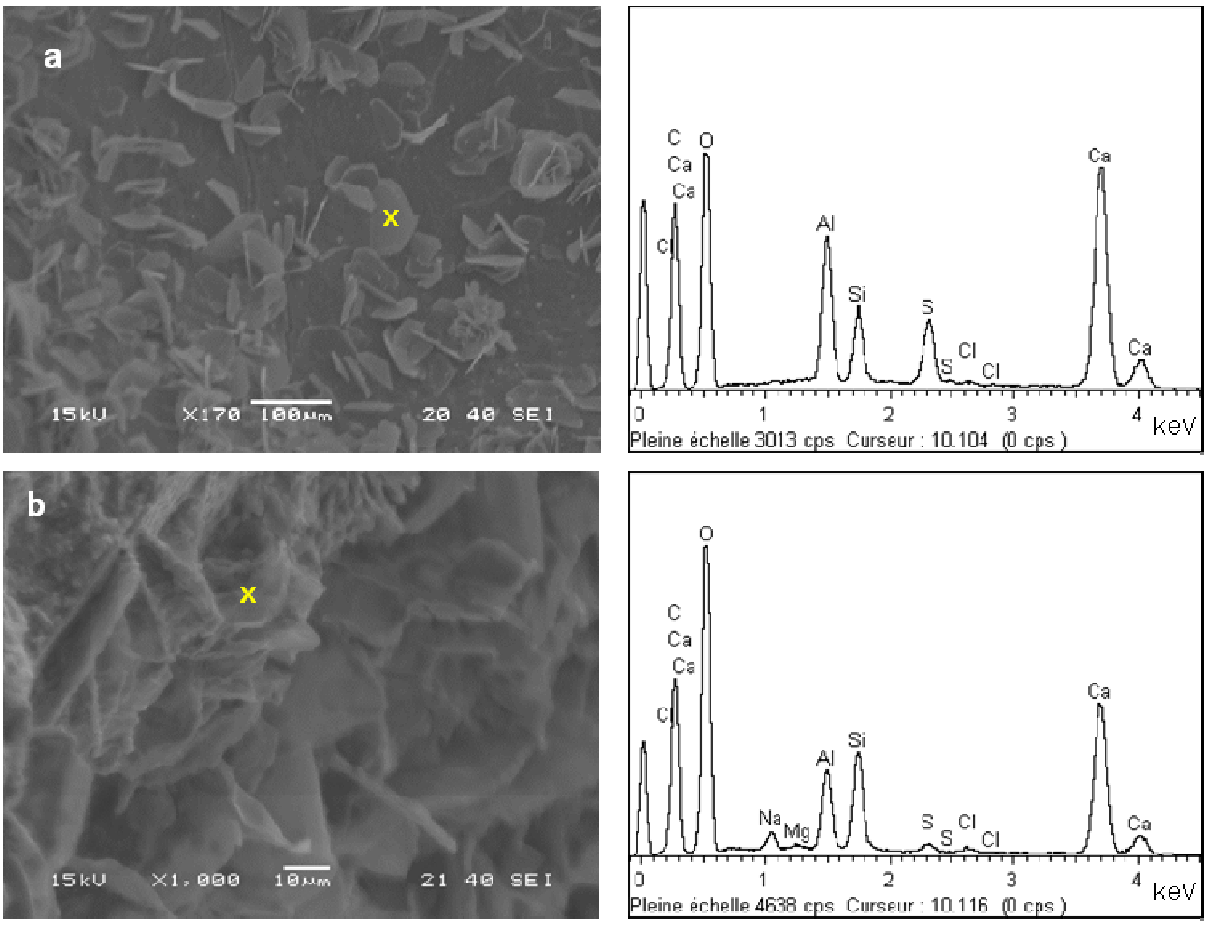


Figure 58 : Images MEB (SEI) et spectres EDS associés -a- G=x170 de monosulfoaluminate de calcium hydraté (exemple I3-S) -b- G=x1 000 d'aluminates de calcium hydratés (exemple I3-CO_2+Cl)

Ponctuellement, avant traitement ECE, des cristallisations riches en Cl pouvant correspondre à des sels de Friedel résiduels sont observées dans un des pores de la fracture G3 examinée et des cristaux de gypse ont été observés sur la fracture I3 (Figure 59).

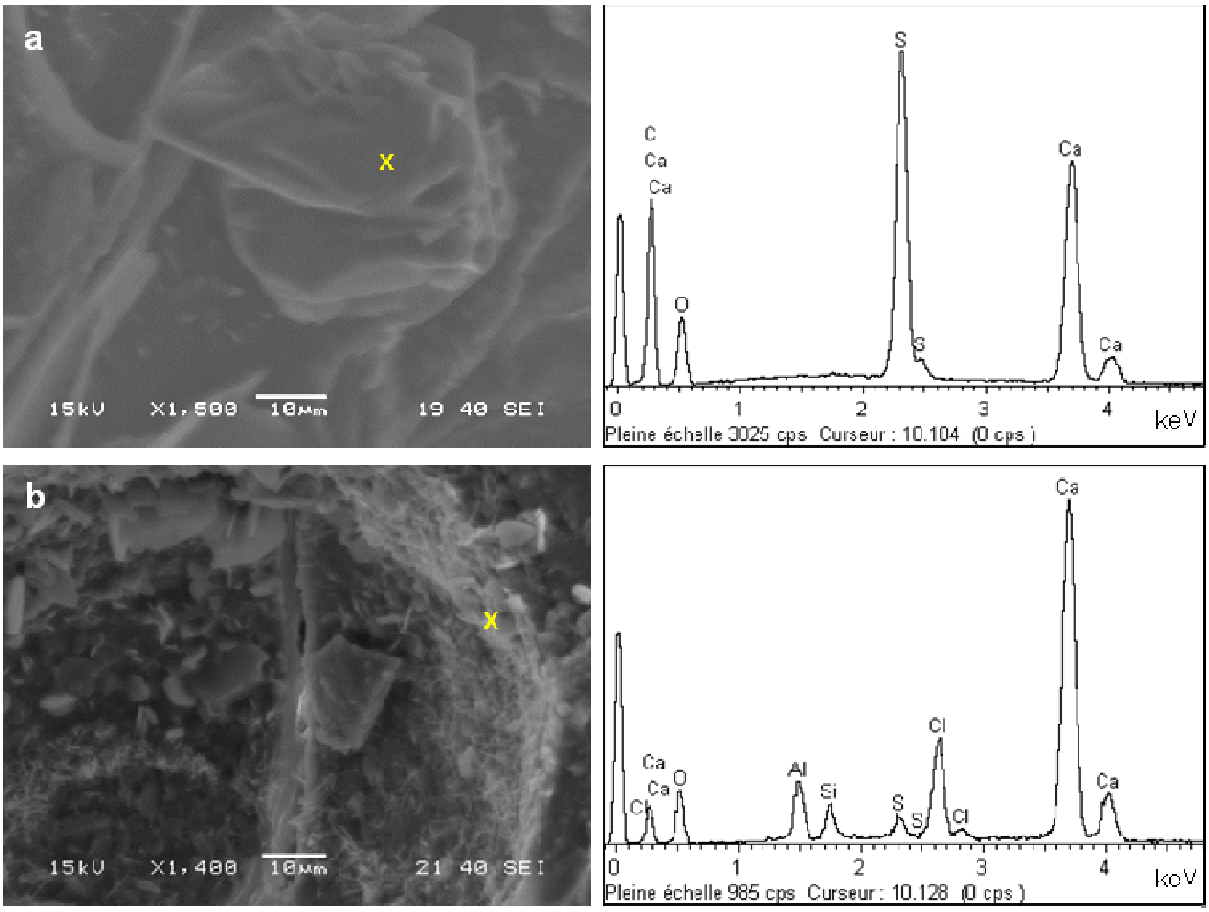


Figure 59 : Images MEB (SEI) avant traitement (CO_2+Cl) et spectre EDS associé -a- G=x1 500 de cristaux de gypse (I3) -b- G=x1 400 d'aiguilles riches en Cl (G3).

D'une manière générale les pores des fractures observées au court du vieillissement sont exempts de néoformations pathogènes.

Lors des observations par MEB/EDS, les sels de Friedel n'ont pas été observés sur les éprouvettes G1 et G3 après fabrication comme attendu d'après les résultats des analyses thermiques et analyses en DRX. Ceci peut s'expliquer par le caractère localisé de l'observation et/ou par une faible quantité de ce composé. Un temps d'observations supplémentaires ciblé sur la recherche de sels de Friedel dans les éprouvettes G1 et G3 serait nécessaire.

5. Discussion et conclusions

Dans ce troisième chapitre, l'évolution de la corrosion à l'interface acier/micro-béton, et les transformations du micro-béton d'enrobage ont été étudiées pour chaque étape de la phase 1, dédiée aux vieillissements artificiels (S, Cl, CO_2, Cl+CO_2 et CO_2+Cl). Les résultats ont permis d'identifier l'influence de la nature du ciment ou du mode de contamination et d'établir les caractéristiques des quatre formulations d'éprouvettes, avant d'appliquer le traitement électrochimique d'extraction des ions chlorure.

Concernant les ions chlorure les résultats obtenus à l'aide des différentes analyses mettent en évidence que :

- lors du premier mode de contamination (Cl+CO_2), une libération des ions chlorure lors de la carbonatation avec la diminution de la résistance électrique Re mesurée par électrochimie et du pourcentage d'ions chlorure liés dosés (0,4 à 0,9% masse de ciment avant carbonatation et 0 à 0,17% après carbonatation). Les analyses thermiques et en DRX ont notamment mis en évidence la disparition d'un composé pouvant correspondre aux sels de Friedel après carbonatation.

  Liu et al. [133] ont également étudié l'impact de la carbonatation sur une pate de ciment avec ajout de 1 et 5% de NaCl au gâchage (e/c = 0,35 ou 0,47). Afin d'éviter les phénomènes de lixiviation lors de la cure, leurs éprouvettes ont été enveloppées dans du film plastique. Une carbonatation artificielle de un an a ensuite été effectuée à 20°C et 70%HR, avec une concentration en CO_2 de 20%. Par ailleurs les poudres analysées ont été broyées dans une solution d'alcool afin d'éviter une carbonatation lors de la préparation. Les conditions d'essais d'analyses thermiques et de DRX sont comparables à celles de cette étude. Le dosage des ions chlorure avant et après carbonatation leur a également permis de mettre en évidence une libération des ions chlorure initialement liés avec un pourcentage de chlorures liés évoluant de 36,4% par rapport à la masse de ciment avant carbonatation, à 8,3% après carbonatation (pour 5% de NaCl). Les résultats obtenus par DRX et par analyses thermiques mettent également en évidence la dissolution des sels de Friedel ayant lieu lors de la carbonatation. Le pic principal observé en DRX avant carbonatation est présent à d=7,89 Å comme observé lors de cette étude ainsi que par Baloni et al. dans le cas de sels de Friedel et de monocarboaluminates purs (artificiels) [134]. En revanche la réaction endothermique associée à la dégradation des sels de Friedel est observée vers 330°C (300-310°C dans cette étude). Suryavanshi et al. [135] ont également étudié l'impact de la carbonatation sur la stabilité des sels de Friedel et identifié la dégradation des sels de Friedel entre

330 et 360°C (pic en DRX toujours à d=7,89 Å) par analyse thermique. Cette caractéristique semble donc pourvoir varier, probablement en fonction de la forme cristalline des sels de Friedel. Par ailleurs, certaines observations faites par Liu et al. [133] diffèrent des résultats obtenus dans cette étude. Ces auteurs observent par exemple une porosité moins importante des éprouvettes chlorurées au gâchage et une meilleure distribution porale ce qui leur permet d'expliquer la carbonatation plus lente observée (effet bénéfique de la chloruration au gâchage sur la résistance à la carbonatation). Dans le cas de cette étude la porosité accessible à l'eau mesurée sur les éprouvettes chlorurées est plus importante que sur les éprouvettes saines.

La faible quantité de chlorures liés dosée après carbonatation peut s'expliquer par la diminution de la stabilité des sels de Friedel par abaissement du pH [135]. Il a également été observé dans ces deux études [133, 135] que la quantité de carbonates de calcium après carbonatation est significativement plus importante que celle générée par la carbonatation de la portlandite. Or la surface spécifique importante des C-S-H offre une capacité significative d'adsorption physique des ions chlorure, leur carbonatation a donc un impact important sur la quantité de chlorures liés. Ce phénomène de libération des ions chlorure explique l'augmentation du risque de corrosion et des courants de corrosion mesurés par électrochimie ;

- lors du deuxième mode de contamination (CO_2+Cl), le pourcentage d'ions chlorure liés lors des cycles d'immersion séchage effectués après carbonatation est très faible voire négligeable. Ce phénomène a été étudié et observé par différents auteurs. Saillio et al. [136] ont étudié ce phénomène dans le cas de différents ciments dont les ciments CEM I et CEM III/A avec un rapport eau sur ciment de 0,55 et des conditions de carbonatation à 65% HR et 1,5% de CO_2. Les courbes isothermes de liaison des ions chlorure sur échantillons sains, partiellement carbonatés (3 jours) ou totalement carbonatés (masse constante au bout d'environ deux mois sur échantillons broyés) ont permis de mettre en évidence qu'une quantité moins importante de chlorures est liée avec les ciments CEM III/A qu'avec les ciments CEM I sains, et qu'après carbonatation complète l'ensemble des échantillons n'ont plus de capacité à lier les chlorures. D'après leurs résultats, dans le cas des ciments CEM III/A, il n'y a plus de portlandite et trop peu de phases AFm pour réagir et former des sels de Friedel. Dans le cas des ciments CEM I, de la portlandite résiduelle est détectée mais ne peut se dissoudre pour former des sels de Friedel car elle est recouverte de carbonates de calcium (comme observé par MEB/EDS sur les éprouvettes G1 lors de cette étude). Pour les deux ciments, les C-S-H perdent leur capacité à lier les ions chlorure durant la carbonatation.

Liu et al. [137, 138] mettent en évidence l'impact de la carbonatation sur la diffusion des ions chlorure. En effet, comme la matrice carbonatée a perdu sa capacité à réagir avec les ions chlorure, ceux-ci ne se lient pas et diffusent plus vite.

Les différences de mode de contamination lors des vieillissements artificiels ne montrent pas d'impact significatif sur l'état de corrosion des éprouvettes en micro-béton armé avant traitement :

- la matrice micro-béton est totalement carbonatée ;
- les ions chlorure sont majoritairement libres ;
- les courants de corrosion sont de l'ordre de 10 µA/cm² (mesurés par CND électrochimiques) et comparables entre les formulations ;
- les épaisseurs de produits de corrosion sont de l'ordre de 10-20 µm en moyenne (d'après les observations au MEB et en microscopie optique) et les compositions élémentaires (analyses EDS) dans ces zones d'observations sont similaires ;
- la ferrihydrite est la phase majoritairement mise en évidence lors des analyses ex-situ par Raman pour les quatre formulations. Quelques mélanges avec de la lépidocrocite et de l'akagénéite (qui se forment en présence d'ions chlorure) ont également été observés. Des inclusions de sulfures ont été identifiées sur l'éprouvette G3 étudiée (Cu_2S, CuFeS). Enfin, une corrosion hétérogène des éprouvettes I3 a été constatée, avec certaines éprouvettes corrodées uniquement très localement par piquration, et ce malgré une carbonatation avérée ;
- la formation de rouille verte chlorurée à l'interface acier/micro-béton a clairement été mise en évidence par les analyses *in situ* au microspectromètre Raman lors du suivi de la corrosion pour les quatre formulations. Cette information (qui ne peut être obtenue en Raman ex-situ pour cause d'évolution des produits de corrosion en présence d'air) est particulièrement importante pour rendre compte du mécanisme de corrosion ainsi que de l'état de corrosion. L'existence de rouille verte suppose un pH inférieur à 11 [139] ce qui confirme la carbonatation du béton. Le plus souvent, de la rouille verte chlorurée a été identifiée, ce qui traduit le piégeage d'ions chlorure au sein des produits de corrosion et donc au voisinage du métal. De plus, l'observation de rouille verte sur des durées significatives traduit un apport continu en ions Fe^{2+} et donc une corrosion active.

Concernant la nature du ciment certaines spécificités sont mises en évidence :

- une partie des différences, observées à l'aide des différentes caractérisations, entre les éprouvettes fabriquées avec ciments CEM I et CEM III/A, s'explique par une différence importante de la teneur en portlandite. En effet, dans les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A (contenant moins de portlandite), la carbonatation a peu d'influence sur

la diminution de la porosité du micro-béton (volume molaire de la portlandite < volume molaire des carbonates de calcium < volume molaire des C-S-H) et donc l'impact sur la résistance électrique de l'enrobage mesurée en électrochimie est négligeable. Par ailleurs, l'intensité des pics de calcite en DRX est significativement moins importante que sur les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM I ;

- la présence de sulfures dans les éprouvettes de ciment CEM III/A explique l'électronégativité importante des éprouvettes saines (-530 mV). Elle semble également entrainer des variations dans la nature des produits de corrosion avec des couleurs de produits de corrosion différentes observées sur fractures ;
- les résultats obtenus par DRX et analyses thermiques montrent également des différences possibles de nature des carbonates de calcium. Celles-ci sont difficiles à identifier précisément notamment à cause du protocole de carbonatation à forte concentration de CO_2 ;
- les résultats obtenus concernant le module dynamique de déformation longitudinale mettent en évidence des modifications légèrement plus importantes dans les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A.

Les paramètres pouvant impacter l'efficacité et la durabilité du traitement ECE seraient donc davantage dus aux caractéristiques du micro-béton d'enrobage qu'à celles des ions chlorure, ceux-ci étant majoritairement libres, quel que soit le mode de contamination. Néanmoins, avant traitement, les différences (en teneur en ions chlorure et en gradient d'ions chlorure entre partie externe et interne) plus importantes dans les éprouvettes G3 et G1 comparativement à I1 et I3, méritent d'être investiguées pour décrire complètement l'efficacité du traitement. En effet, plusieurs auteurs [40, 50, 51, 53] ont observé que l'extraction des ions chlorure était plus rapide lorsque la teneur initiale en ions chlorure était plus importante.

Chapitre 4. Traitement ECE : mise en œuvre, efficacité et impact

Chapitre 4. Traitement ECE : mise en œuvre, efficacité et impact

1. Introduction

Ce quatrième chapitre concerne la phase 2 du programme expérimental (Figure 60) qui correspond à l'étude du traitement électrochimique cathodique d'extraction des ions chlorure et plus précisément à l'évaluation :

- de son efficacité en terme d'extraction des ions chlorure et de repassivation de l'armature dans le béton en fonction de la durée du traitement ;
- de son impact sur le micro-béton d'enrobage (étudié à 56 jours de traitement) ;
- de l'influence de la formulation des éprouvettes ;
- de l'influence de la nature de l'électrolyte.

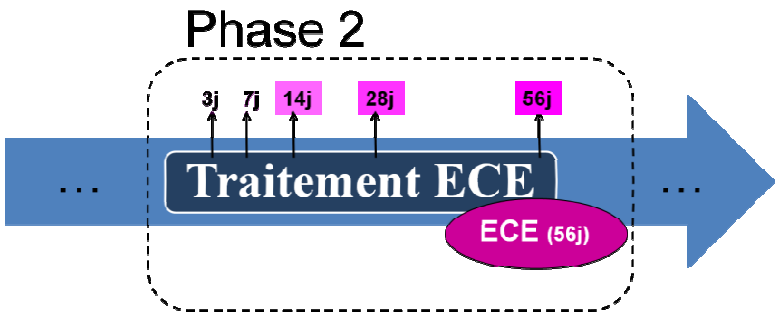


Figure 60 : Etude du traitement électrochimique cathodique (phase 2 du programme expérimental).

Dans un premier temps les résultats du suivi des paramètres du traitement sont présentés afin notamment de vérifier que les éprouvettes ont bien été polarisées et que le traitement appliqué est similaire pour chacune des éprouvettes (en particulier pour une même formulation). L'évolution de la teneur en ions chlorure dans le micro-béton d'enrobage ainsi que celle du pH au cours du traitement est ensuite étudiée. Le traitement électrochimique d'extraction des ions chlorure devant permettre de stopper ou ralentir de manière significative la corrosion des armatures, après avoir vérifié l'efficacité de l'extraction des ions chlorure, l'état de corrosion des armatures ainsi que les faciès de corrosion et la nature des produits de corrosion sont analysés afin de valider l'efficacité du traitement.

Enfin, les caractéristiques des micro-bétons d'enrobage sont étudiées afin d'identifier d'éventuelles évolutions délétères suite à la polarisation.

2. Mise en œuvre et suivi

Lors des traitements ECE effectués, le courant imposé et la tension globale du montage sont mesurés toutes les heures ainsi que la température (température du laboratoire, 19 ± 2 °C) à l'aide d'une centrale d'acquisition. Les courbes de suivi sont présentées sur la Figure 61.

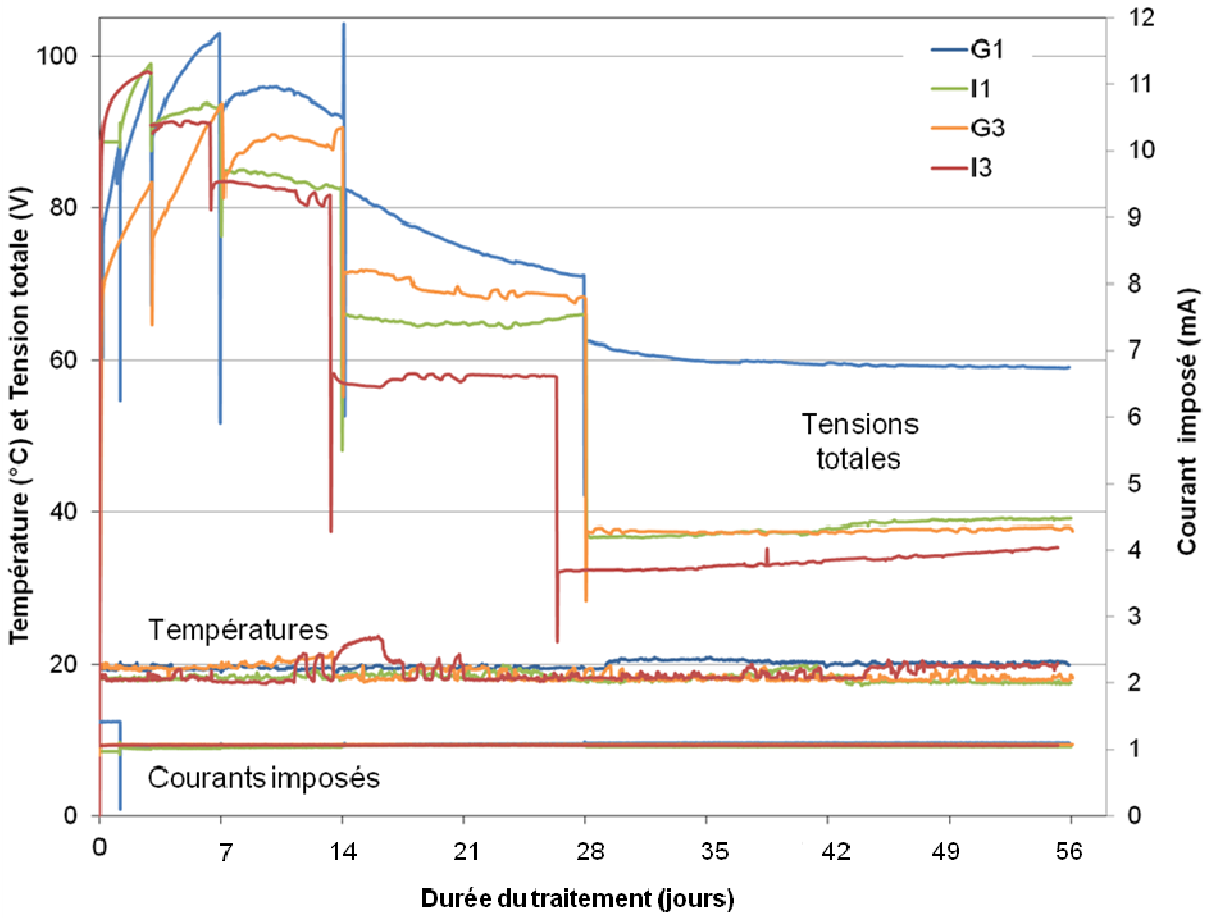


Figure 61 : Suivis des paramètres du traitement électrochimique cathodique, température et tension totale ainsi que le courant imposé.

Par ailleurs, la tension individuelle de chaque éprouvette polarisée est également mesurée à la même fréquence, les moyennes des valeurs mesurées (nombre d'éprouvettes donné dans le Tableau 4) sont présentées sur la Figure 62 en fonction de la formulation des éprouvettes et de l'électrolyte utilisé. Les résultats obtenus mettent en évidence une différence de comportement selon l'électrolyte. En effet, pour les éprouvettes traitées dans le disodium de tetraborate decahydraté, la tension augmente pendant les 3 à 10 premiers jours selon la formulation jusqu'à environ 3 V puis diminue et semble atteindre un palier autour de 2,5 V dans les deux dernières semaines du traitement. Pour les éprouvettes traitées dans l'eau, la tension augmente de manière similaire pendant les premiers jours de traitement avec un

« pic » autour de 3 V puis la tension continue à augmenter jusqu'à 4-5 V après un palier (éprouvettes I1 et I3) ou directement avec une rupture de pente (éprouvettes G3).

Les variations de tension mesurées sur les éprouvettes traitées dans le disodium de tetraborate decahydraté pourraient coïncider avec l'efficacité d'extraction des ions chlorure avec une extraction croissante les premiers jours de traitement puis décroissante (diminution de la concentration dans le micro-béton), le palier correspondrait alors au seuil d'extraction limite des ions chlorure. Les résultats de dosage des ions chlorure dans les éprouvettes prélevées au cours du traitement ainsi que dans les électrolytes de traitement permettront de corroborer ou non cette hypothèse. Cela signifierait, que selon la nature de l'électrolyte utilisé pour le traitement, l'efficacité de celui-ci pourrait être déterminée grâce à un suivi de l'évolution de la tension du système. Cette piste serait alors intéressante à étudier.

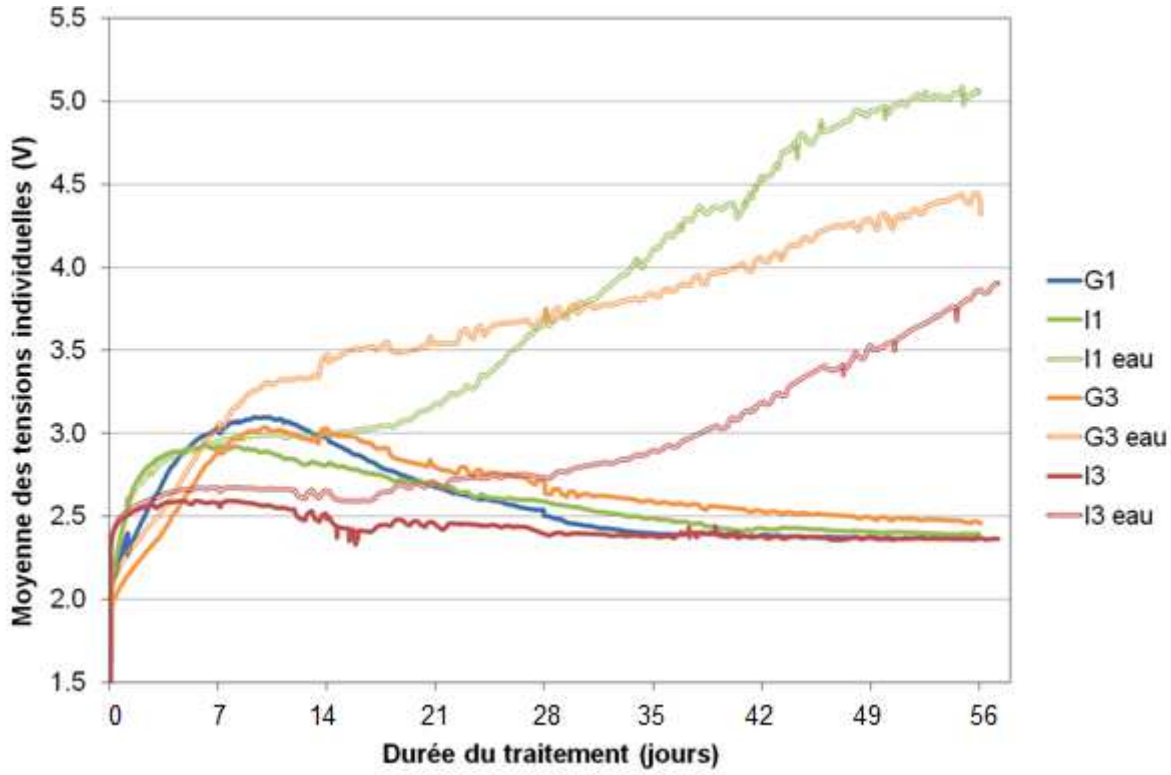


Figure 62 : Moyenne des tensions individuelles mesurées au cours du traitement en fonction de la formulation des éprouvettes et de la nature de l'électrolyte (eau (pas d'éprouvettes G1 traitées dans l'eau) ou $Na_2B_4O_7$ $10H_2O$, quand non précisé).

Les courbes de la Figure 62 avec les écarts types sont présentées en Annexe 4. D'une manière générale, l'ordre de grandeur des écarts types reste faible et le comportement des éprouvettes est considéré comme répétable.

3. Extraction des ions chlorure et évolution du pH

Au cours du traitement, deux éprouvettes sont prélevées à 3, 7, 14, 28 et 56 jours pour suivre l'évolution de l'extraction des ions chlorure à deux profondeurs d'enrobage (Figure 32), partie interne (1 cm autour de l'armature) et partie externe (0,75 cm d'enrobage extérieur), ainsi que celle du pH sur l'épaisseur totale de l'enrobage.

3.1. Extraction des ions chlorure

La Figure 63 présente l'évolution de la teneur en ions chlorure libres et totaux du micro-béton (en% par rapport à la masse de ciment) au cours du traitement électrochimique cathodique (ECE). Elle permet notamment de mettre en évidence, les quantités initiales de chlorures et l'évolution de la différence de concentration entre chlorures libres et chlorures totaux pour chacune des formulations, ainsi que de comparer les résultats avec la valeur seuil critique de concentration en chlorures libres (0,4% par rapport à la masse de ciment) [3] en dessous de laquelle les risques de corrosion sont considérés négligeables. Dans un premier temps un descriptif de l'état de contamination des éprouvettes avant le lancement du traitement peut être effectué :

- comme montré dans le chapitre précédent, la majorité des ions chlorure sont initialement libres en raison de la carbonatation de la matrice ;
- des écarts types importants (2 éprouvettes, 3 mesures par éprouvettes) sont observés pour les dosages des ions chlorure libres et totaux des éprouvettes G1 avant traitement (parties interne et externe de l'enrobage) et à 3 jours de traitement (partie interne), ainsi que dans les éprouvettes I3 à 3 jours de traitement (partie interne). L'écart observé entre les chlorures libres et totaux en début de traitement des éprouvettes G1 ne peut donc pas être considéré comme significatif ;
- dans les éprouvettes G comme I, la teneur en ions chlorure dans la partie interne est initialement plus importante que celle dans la partie externe de l'enrobage (Chapitre 3 partie Chapitre 3.2.3). Le dosage en deux profondeurs sur une épaisseur totale faible ne permet pas d'observer un profil de concentration différent (concentration décroissante vers l'armature) dû au mode de contamination par immersion/séchage dans les éprouvettes I ;
- les teneurs en ions chlorure totaux initiales sont supérieures dans les éprouvettes G (2 et 1,5% respectivement dans les éprouvettes G3 et G1) par rapport aux éprouvettes I pour lesquelles la teneur de l'ordre de 1% pour les deux ciments.

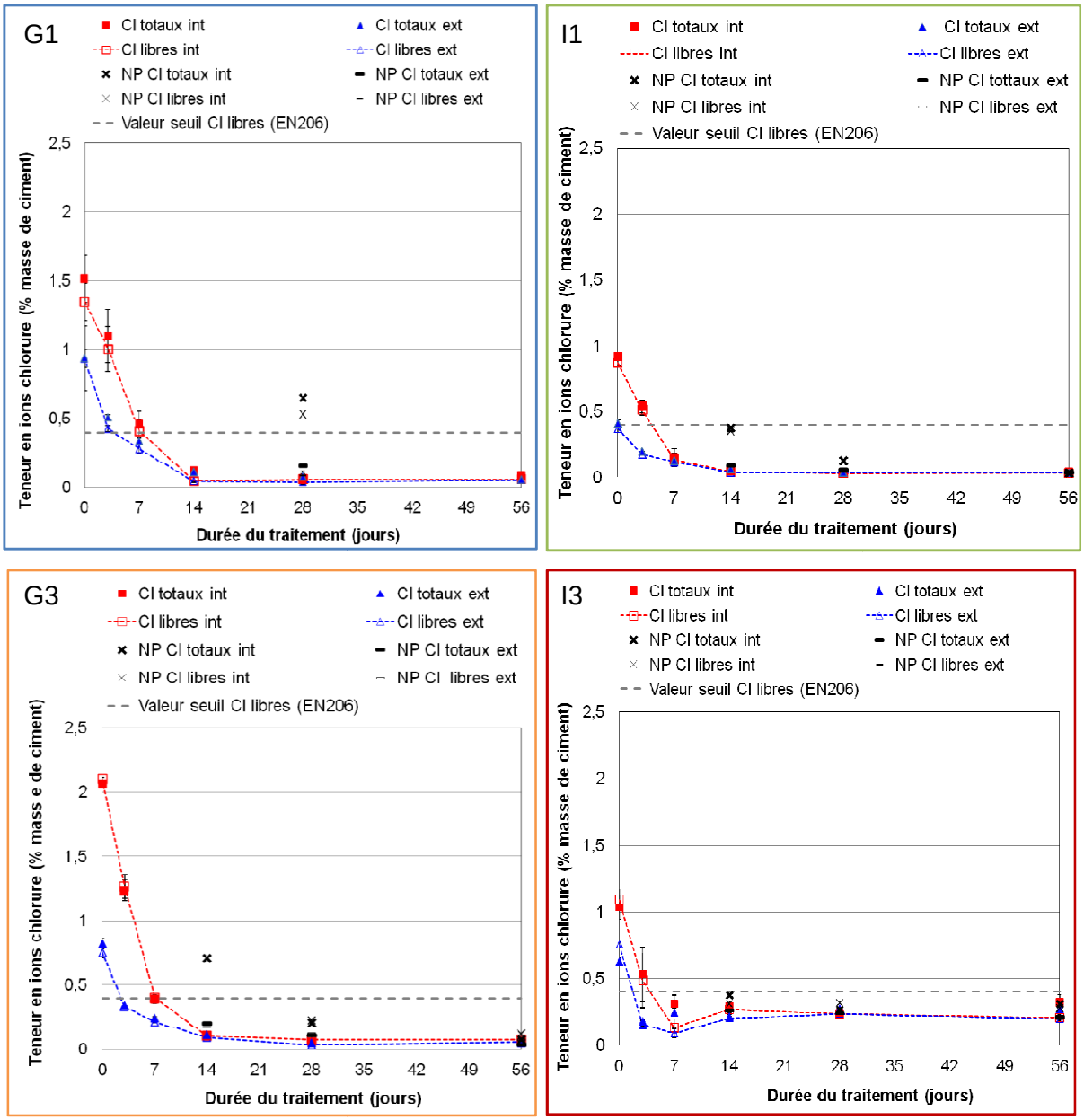


Figure 63 : Résultats des dosages des chlorures libres et totaux (parties interne et externe) au cours du temps dans les éprouvettes polarisées et non polarisées (NP) dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ pour les quatre formulations.

L'évolution de la teneur en ions chlorure au cours du traitement est ensuite décrite :

- la concentration en ions chlorure atteint une valeur inférieure à la valeur seuil (0,4%) [3] après 14 jours de traitement pour les éprouvettes G et dès 7 jours de traitement pour les éprouvettes I ;
- les éprouvettes I3 ont un comportement différent avec une petite augmentation de la teneur en ions chlorure libres de l'ordre de 0,1% après 14 jours de traitement ;
- pour les éprouvettes non polarisées une diminution significative de la teneur en ions chlorure est également observée avec des valeurs inférieures à la valeur seuil donnée dans la littérature [3] et comparable à celles obtenues sur les éprouvette polarisées à

partir de 28 jours de traitement. Pour les éprouvettes G1 l'extraction semble moins efficace, cependant une seule éprouvette non polarisée a été caractérisée au cours du traitement.

Les résultats de la Figure 63 sont ensuite exprimés sur la Figure 64 en pourcentage d'extraction afin de comparer l'efficacité du traitement électrochimique cathodique de cette étude aux résultats de la littérature (Chapitre 1). La définition de l'efficacité en termes d'ions chlorure extraits est donnée par l'équation 13.

$$\boldsymbol{Efficacit}\text{é }(\%) = \frac{\mathbf{Cl_{init} - Cl_t}}{\mathbf{Cl_{init}}} \times \mathbf{100} \qquad \textit{Equation 13}$$

Plusieurs observations peuvent être faites à partir des résultats de la Figure 64 :

- pour les éprouvettes polarisées (P), à 3 jours de traitement, l'extraction est plus importante dans la partie externe. Il peut être considéré que le phénomène de lixiviation des ions chlorure de la partie externe de l'enrobage est plus important que la quantité d'ions chlorure ayant migré du centimètre interne d'enrobage vers la partie externe de l'enrobage sur cette période « d'initiation » du traitement. A partir de 7 jours de traitement, l'extraction est plus importante dans la partie interne que dans la partie externe de l'enrobage, puis équivalente. Ce comportement, attendu, s'explique par la migration des ions chlorure de l'intérieur vers l'extérieur de l'enrobage induite par la polarisation entre l'armature et la contre-électrode,
- malgré les différences de teneurs initiales entre les éprouvettes I et G les efficacités d'extraction observées sont comparables,
- à partir de 28 jours, la différence d'efficacité en terme d'extraction des ions chlorure avec et sans polarisation est faible (sauf pour la formulation G1 dans la partie interne, mais la mesure est faite sur une seule éprouvette). Ce phénomène peut s'expliquer par la porosité des échantillons facilitant la migration des éléments et par la forme majoritairement libre des ions chlorure initiaux,
- la formulation I3 présente un comportement différent. En effet, après un pic d'extraction de l'ordre de 90% à 7 jours, la quantité d'ions chlorure dosée augmente de nouveau avec des pourcentages d'extraction d'environ 70-80% de 14 à 56 jours de traitement. Ces résultats inattendus suggèreraient une libération d'ions chlorure entre 7 et 14 jours ;
- enfin, la nature de l'électrolyte n'influe pas sur l'efficacité du traitement. Les résultats obtenus dans l'eau sont présentés en Annexe 5.

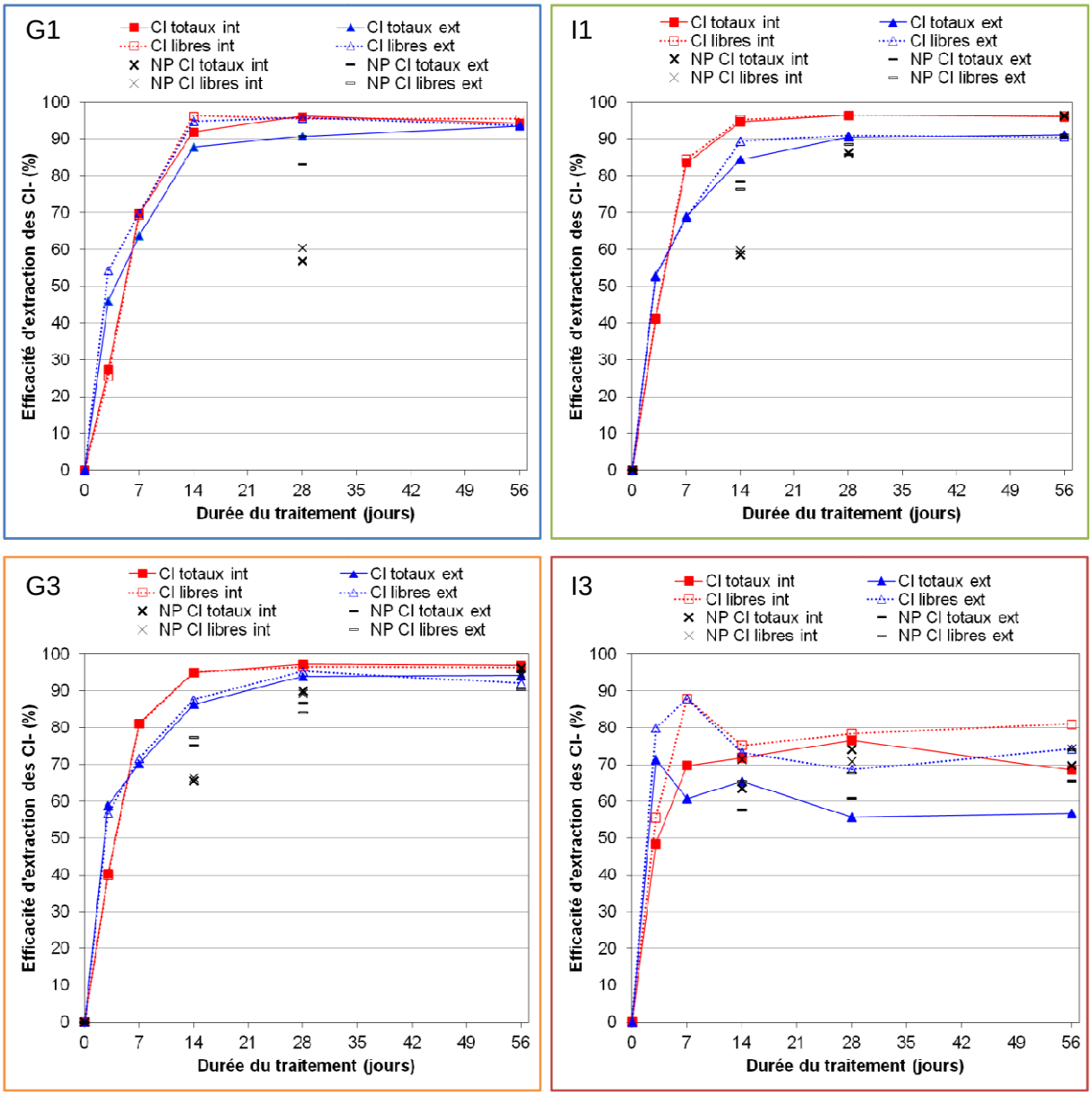


Figure 64 : Efficacité d'extraction des ions chlorure libres et totaux (parties interne et externe) au cours du traitement ECE dans les éprouvettes polarisées et non polarisées (NP) dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ pour les quatre formulations.

Ces résultats montrent, d'une manière générale, une très bonne efficacité du traitement électrochimique cathodique avec des pourcentages d'extraction importants (extraction supérieure à 90% pour les trois formulations G1, G3 et I1). L'extraction des ions chlorure est également observée sans polarisation (NP et NP eau). Comme illustré sur la Figure 63, la majorité des ions chlorure sont initialement libres donc plus facilement mobiles y compris uniquement par lixiviation et diffusion (gradient de concentration).

Le pourcentage d'extraction maximum est obtenu après 14 à 28 jours de traitement pour les quatre formulations. Celui-ci est supérieur ou égal à 90% pour les éprouvettes G1, G3 et I1. Il est compris entre 55 et 80% pour les éprouvettes I3.

Concernant les éprouvettes I3, la diminution de la quantité d'ions chlorure extraite observée sur les Figure 63 et Figure 64 suggère une libération d'ions chlorure à 7 jours cependant ceux-ci proviendraient d'une « réserve » non dissoute par attaque acide puisqu'ils n'apparaissaient pas dans le dosage des chlorures totaux. Les valeurs obtenues dans l'eau avec polarisation et dans les deux électrolytes sans polarisation restent également autour de 70-80%. Par ailleurs, sur la Figure 65 présentant les résultats des dosages des ions chlorure dans l'électrolyte, aucune différence significative n'est constatée pour les éprouvettes I3. En fin de traitement (28 à 56 jours), les ions chlorures continuent à être extraits en faible quantité. Dans le cas des éprouvettes I3, l'hypothèse d'une réserve d'ions chlorure qui s'hydrolysent au cours du traitement pourrait être émise. Il semblerait que les ions chlorure ne soient pas liés à la matrice cimentaire de la même manière que dans les autres formulations.

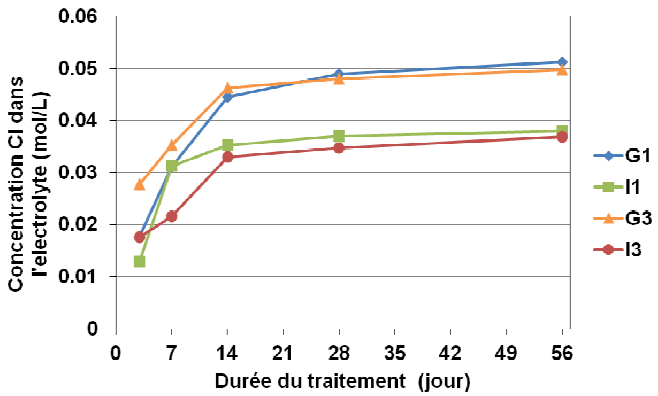


Figure 65 : Concentration en ions chlorure dosée dans l'électrolyte au cours du traitement (mol/L).

3.2. Evolution du pH

Afin d'observer les modifications de pH de l'enrobage en particulier au voisinage de l'armature, des tests colorimétriques à la phénolphtaléine sont effectués sur les parties c (Figure 18) des deux éprouvettes prélevées pour le dosage des ions chlorure. Ces modifications de pH résultent de l'hydrolyse de l'eau (formation d'OH^-) au niveau de l'armature durant la polarisation, éventuellement accompagnée de la migration d'alcalins (Na^+ par exemple) depuis l'électrolyte (particulièrement $Na_2B_4O_7.10H_2O$) et/ou du micro-béton vers l'armature. L'ensemble des photographies effectuées sur les éprouvettes polarisées dans le disodium de tetraborate décahydraté sont présentées sur la Figure 66. La Figure 67 présente l'évolution de l'épaisseur de l'anneau autour de l'armature ayant un pH supérieur à 9 (valeurs moyennes).

Le comportement particulier des éprouvettes G3 à 56 jours de traitement (Figure 66) pour lesquelles un « double anneau » est observé qui pourrait s'expliquer par un pH plus élevé à l'interface acier/micro-béton correspondant à une deuxième zone de virage de la phénolphtaléine (incolore).

Dans les éprouvettes non polarisées, aucun anneau de coloration lors des tests à la phénolphtaléine n'est observé, comme attendu.

Les résultats de l'évolution du pH pour les éprouvettes polarisées dans l'eau sont similaires à ceux présentés ici pour la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (ils sont présentés en Annexe 5).

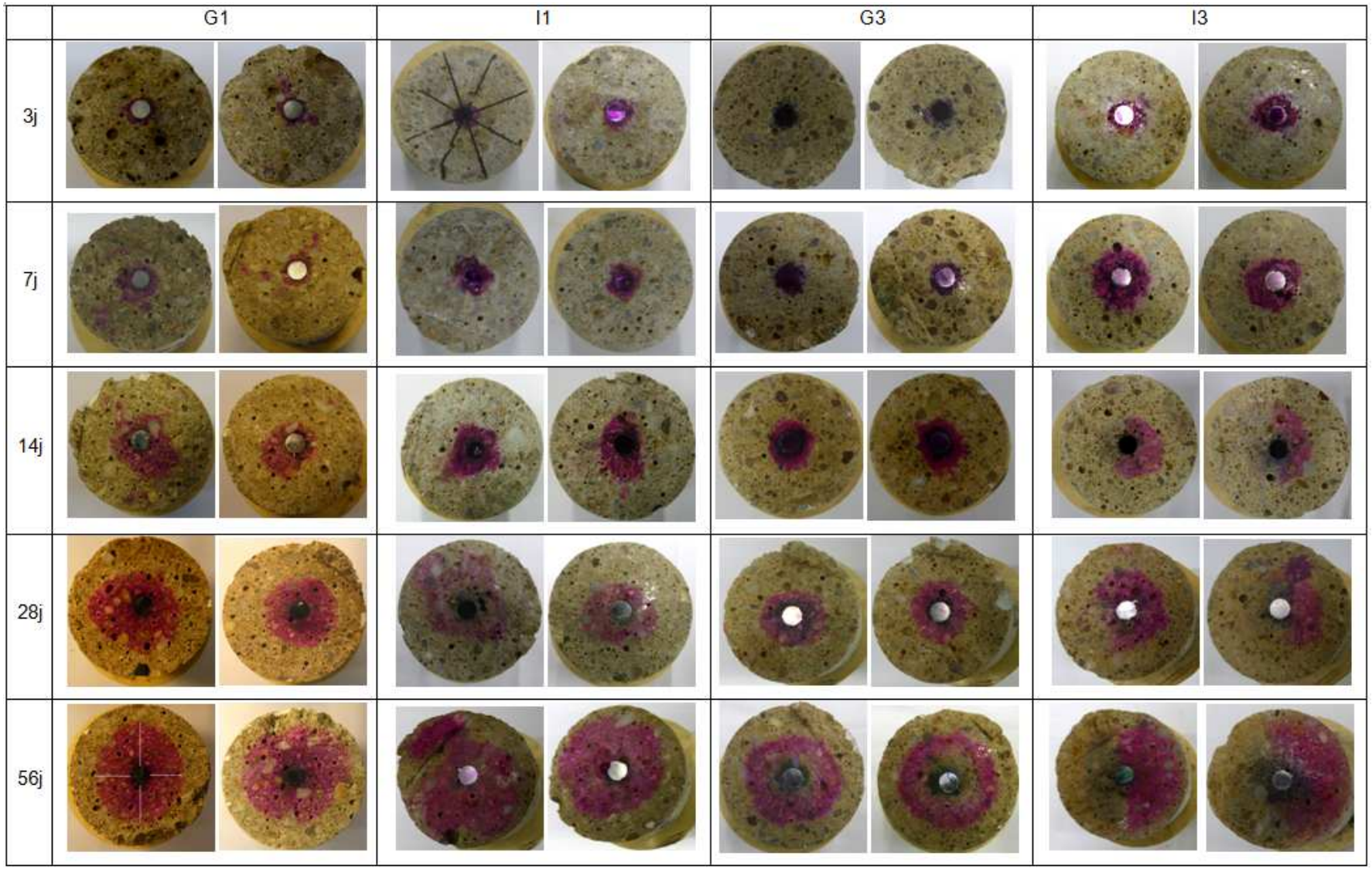


Figure 66 : Photographies des tests colorimétriques à la phénolphtaléine (moitié thymolphtaléine sur I3 à 14,28 et 56j)) effectués sur 2 éprouvettes après 3, 7,14, 28 et 56 jours de traitement dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$.

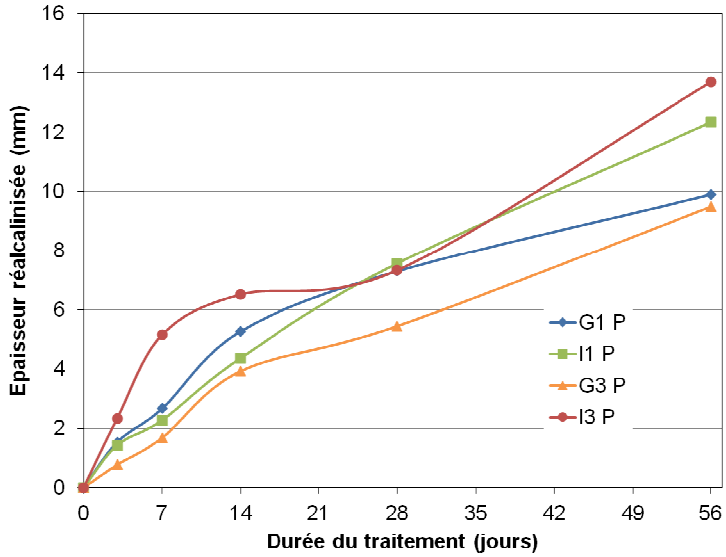


Figure 67 : Evolution de l'épaisseur de béton autour de l'armature de pH>9 au cours du traitement dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (moyennes sur deux éprouvettes).

4. Etat de corrosion des armatures

4.1. Caractérisations électrochimiques

4.1.1. Suivi de la dépolarisation des éprouvettes après traitement

Pour chaque échéance du traitement (3, 7, 14, 28 et 56 jours) les éprouvettes retirées du circuit électrique en série sont immédiatement caractérisées en électrochimie. Un suivi de dépolarisation de l'armature est ensuite effectué. En effet, pour comparer l'état de corrosion après le traitement ECE à celui avant traitement, il faut que l'acier soit dépolarisé (conditions stationnaires). La durée de dépolarisation nécessaire est donc recherchée avec des caractérisations réalisées 5, 10 et 15 semaines après la fin du traitement complet de 56 jours. La Figure 68 présente les résultats obtenus sur les éprouvettes traitées 56 jours. Les résultats sont stabilisés à partir de 10 semaines de dépolarisation et mettent bien en évidence la dépolarisation des éprouvettes avec une stabilisation du potentiel de corrosion autour de -200 mV (-1 200 mV juste après arrêt du traitement) et du courant de corrosion à une valeur inférieur à 0,1 µA/cm² (10 µA/cm² juste après arrêt du traitement). Les valeurs obtenues 10 semaines après arrêt du traitement sont retenues comme valeurs caractéristiques après traitement. Le suivi de dépolarisation de l'ensemble des éprouvettes (polarisées 3, 7, 14 et 28 jours) est présenté en Annexe 6. Tous les résultats donnés par la suite et appelés « après traitement » correspondent aux caractérisations effectuées après dépolarisation.

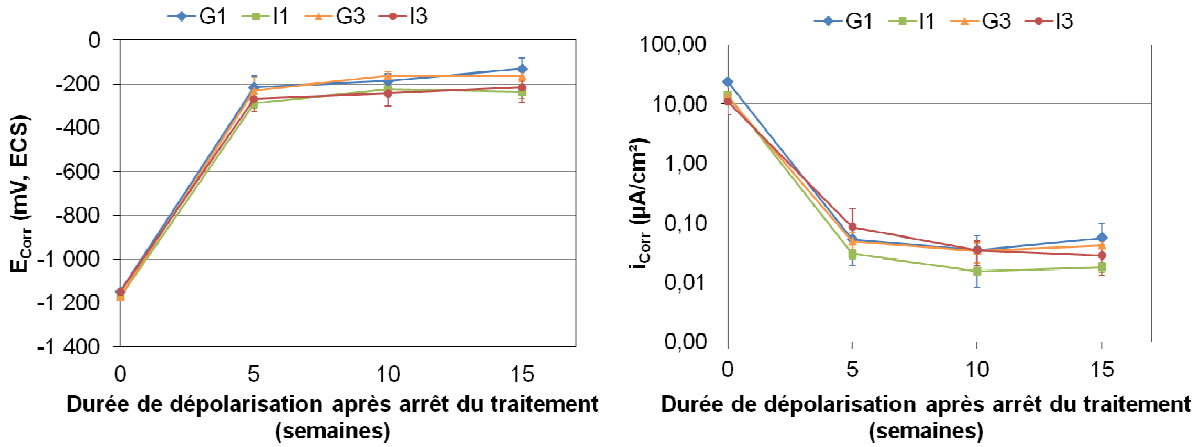


Figure 68 : Résultats du suivi de dépolarisation (E_{Corr}, i_{Corr}) après 56 jours de traitement (dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$) en fonction du temps pour les quatre formulations.

4.1.2. Evolution des caractéristiques électrochimiques en fonction de la durée du traitement

Les éprouvettes prélevées aux différentes durées de traitement intermédiaires pour le suivi de la durabilité ont également été caractérisées en électrochimie après dépolarisation.

La Figure 69 met en évidence la durée de traitement électrochimique cathodique suffisante dans le cadre de cette étude, pour des caractéristiques électrochimiques « stabilisées » à des indicateurs de corrosion négligeables. La stabilisation du potentiel de corrosion autour de -200 mV, et du courant de corrosion autour de 0,02 µA/cm² est observée à partir de 14 jours de traitement pour les éprouvettes I1 et G1, et à partir de 28 jours de traitement pour les éprouvettes G3. Les éprouvettes I3 semblent ici encore se comporter de manière différente, avec des valeurs qui continuent à évoluer de manière significative après 28 jours de traitement.

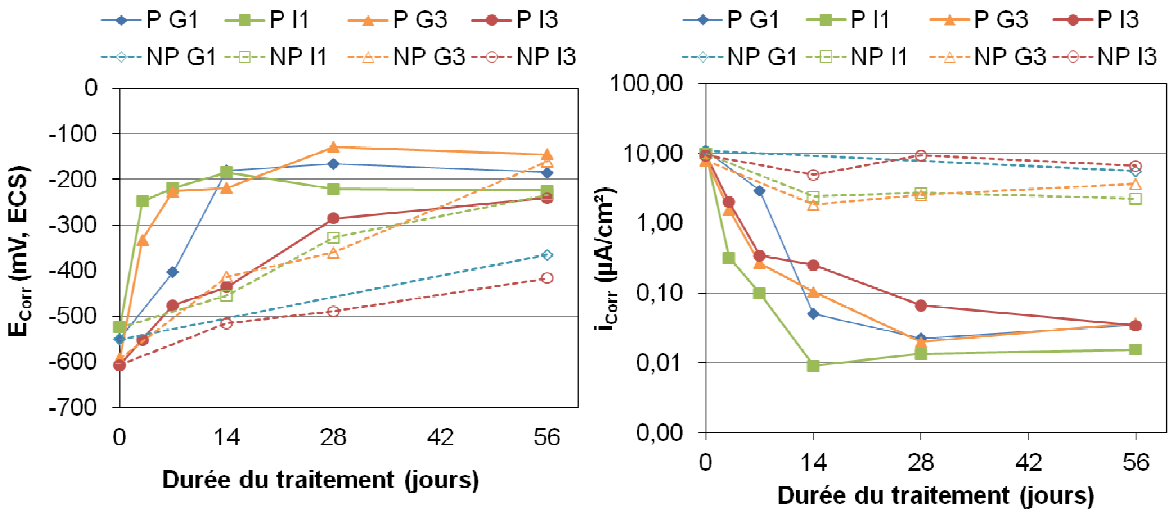


Figure 69 : Evolution des caractéristiques électrochimiques (E_{Corr} et i_{Corr}) des éprouvettes en fonction de la durée du traitement avec et sans polarisation (respectivement P et NP) dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$; après dépolarisation.

Pour les éprouvettes non polarisées les potentiels de corrosion diminuent de manière continue (pas de palier comme dans le cas des éprouvettes polarisées) au cours de la période d'immersion. Les courants de corrosion n'évoluent pas et restent de l'ordre de 10 µA/cm² indiquant une poursuite de la corrosion.

Concernant la résistance électrique de l'enrobage (Figure 70), l'évolution de celle-ci suit la même tendance que l'évolution de la tension individuelle des éprouvettes de micro-béton armé mesurée au cours du traitement (Figure 62), avec une augmentation jusqu'à 7 jours de traitement, puis une diminution et une stabilisation dans les cas des éprouvettes polarisées dans la solution à base de tetraborate. Pour les éprouvettes non polarisées, la manière dont évolue la résistance au cours du temps est variable. D'une manière générale, celle-ci augmente.

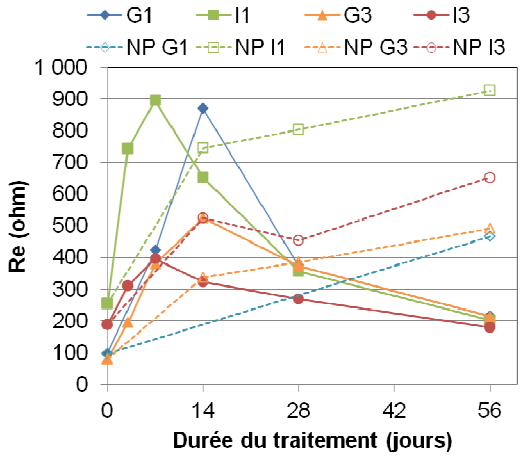


Figure 70 : Evolution de la résistance Re en fonction de la durée du traitement dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ avec et sans polarisation (respectivement P et NP)

La Figure 71 permet de comparer les résultats des caractérisations électrochimiques obtenus lors de la phase 1, en considérant les éprouvettes saines (S) et les éprouvettes après vieillissements artificiels soit celles avant traitement (CO_2 +Cl ou Cl+CO_2) à ceux de la phase 2 (après dépolarisation) obtenus après 14, 28 et 56 jours de traitement électrochimique cathodique (P) ou 14, 28 et 56 jours d'immersion sans polarisation (NP) dans la solution de traitement ($Na_2B_4O_7.10H_2O$ 25 g/L).

Concernant le potentiel de corrosion (Figure 71-a) des éprouvettes soumises à la polarisation cathodique, celui-ci est beaucoup moins électronégatif (de l'ordre de -200 mV) dès 14 jours de traitement, que dans le cas des éprouvettes doublement contaminées G1, I1 et G3. Pour les éprouvettes I3 l'évolution est moins rapide, le potentiel de corrosion augmente progressivement de -450 mV à -250 mV environ entre 14 et 56 jours de polarisation. Il est également constaté que dans le cas des éprouvettes fabriquées avec du

ciment CEM III/A, le potentiel est moins électronégatif après traitement que pour les éprouvettes saines (de l'ordre de -600 mV). Ce résultat s'explique par le fait que les sulfures ont été oxydés au cours du temps. Le courant de corrosion (Figure 71-b) dès 14 jours de traitement électrochimique cathodique, correspond à un niveau de corrosion négligeable (de l'ordre de 0,03 µA/cm²) pour les éprouvettes G1, I1 et G3 (écart type important sur les mesures à 14 jours). Il est donc nettement inférieur à celui obtenu avant traitement mais reste cependant supérieur à celui obtenu sur les éprouvettes saines (inférieur à 0,01 µA/cm²). Pour les éprouvettes I3, les courants de corrosion semblent continuer à évoluer de manière plus importante après les 14 premiers jours de traitement. La résistance de l'enrobage n'évolue pas de manière significative (Figure 71-c) avant et après traitement.

Concernant les éprouvettes non polarisées, immergées pendant la plus longue durée (NP 56j), leur potentiel de corrosion est devenu moins électronégatif que dans le cas des éprouvettes doublement contaminées, et pour les éprouvettes I1 et G3, il est comparable à celui des éprouvettes ayant été polarisées cathodiquement. En revanche, les courants de corrosion obtenus traduisent une corrosion toujours active, avec des courants de corrosion qui restent de l'ordre de 10 µA/cm², malgré la quantité d'ions chlorure extraite comparable à celle extraite sous polarisation. Cela s'explique par le fait que les chlorures ont été extraits mais contrairement aux éprouvettes polarisées il n'y a pas eu formation d'ions hydroxyle à l'interface acier/micro-béton.

Ces résultats mettent en évidence que dans le cas d'un béton à la fois chloruré et carbonaté, la seule extraction des ions chlorure n'est pas suffisante à la stabilisation de l'état de corrosion des armatures. La corrosion reste active dans une matrice carbonatée, comme observé sur les éprouvettes non polarisées. Le traitement électrochimique de déchloruration permet d'agir à la fois sur la teneur en ions chlorure mais également sur le pH de l'enrobage, ce qui permet de stabiliser l'état de corrosion des armatures.

L'efficacité à court terme du traitement électrochimique cathodique est donc démontrée puisque pour les quatre formulations le potentiel de corrosion est devenu moins électronégatif (proche de -200 mV), et le courant de corrosion est inférieur à 0,1 µA/cm². Ces résultats montrent bien une diminution des courants de corrosion à des niveaux négligeables mais ne permettent pas d'affirmer que l'armature est repassivée. Les analyses au microspectromètre Raman permettront d'étudier la stabilité des phases formées.

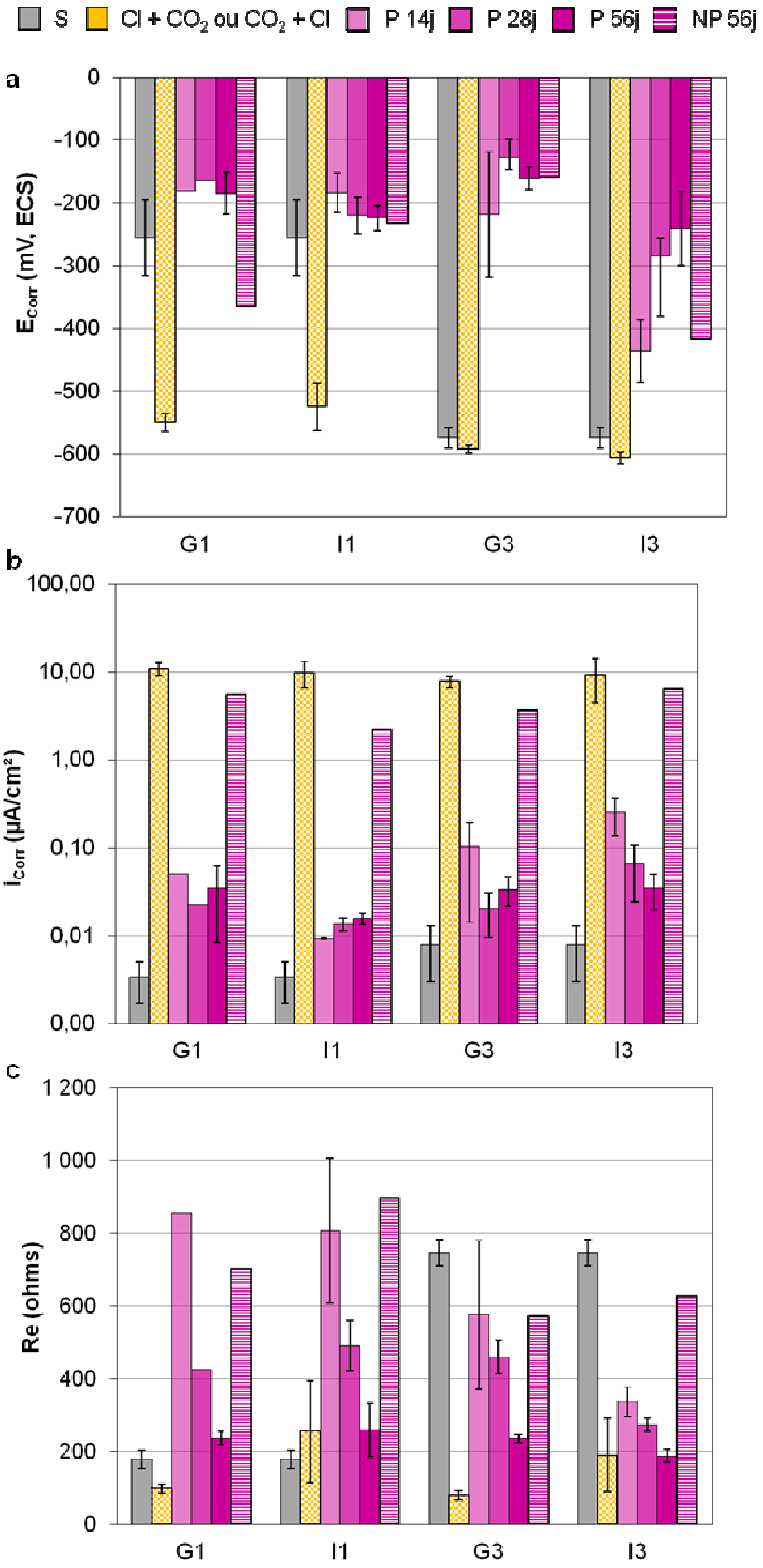


Figure 71 : Résultats des caractérisations électrochimiques effectuées sur les éprouvettes saines (S), chlorurées et carbonatées (Cl+CO_2 ou CO_2+Cl), et après traitement électrochimique cathodique (P 14j, P 28j et P 56j) ou immersion sans polarisation (NP 56j) dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$.-a-potentiel de corrosion, -b-courant de corrosion et –c- mesures de résistance.

4.2. Autopsies

Les photographies présentées sur la Figure 72 permettent de comparer l'aspect de l'interface acier/micro-béton et de la surface de l'acier avant et après traitement (56 jours), pour les éprouvettes soumises à la polarisation (P) et sans polarisation (NP).
Les éprouvettes polarisées présentent un halo gris-bleuté sur les premiers millimètres d'enrobage autour de l'armature. Celui-ci est présent sur les quatre formulations, juste après ouverture de l'éprouvette, et disparait après exposition à l'air. Il n'est pas présent sur les éprouvettes non polarisées. Ce halo pourrait être associé à de la rouille verte et/ou à de la magnétite. L'étude effectuée en microspectromètrie Raman permettra de préciser ce point.

L'hétérogénéité de la corrosion des armatures des éprouvettes I3 est une fois encore observée, puisque l'armature d'une des trois éprouvettes polarisées, ainsi que l'éprouvette non polarisée sont très peu recouvertes de produits de corrosion.

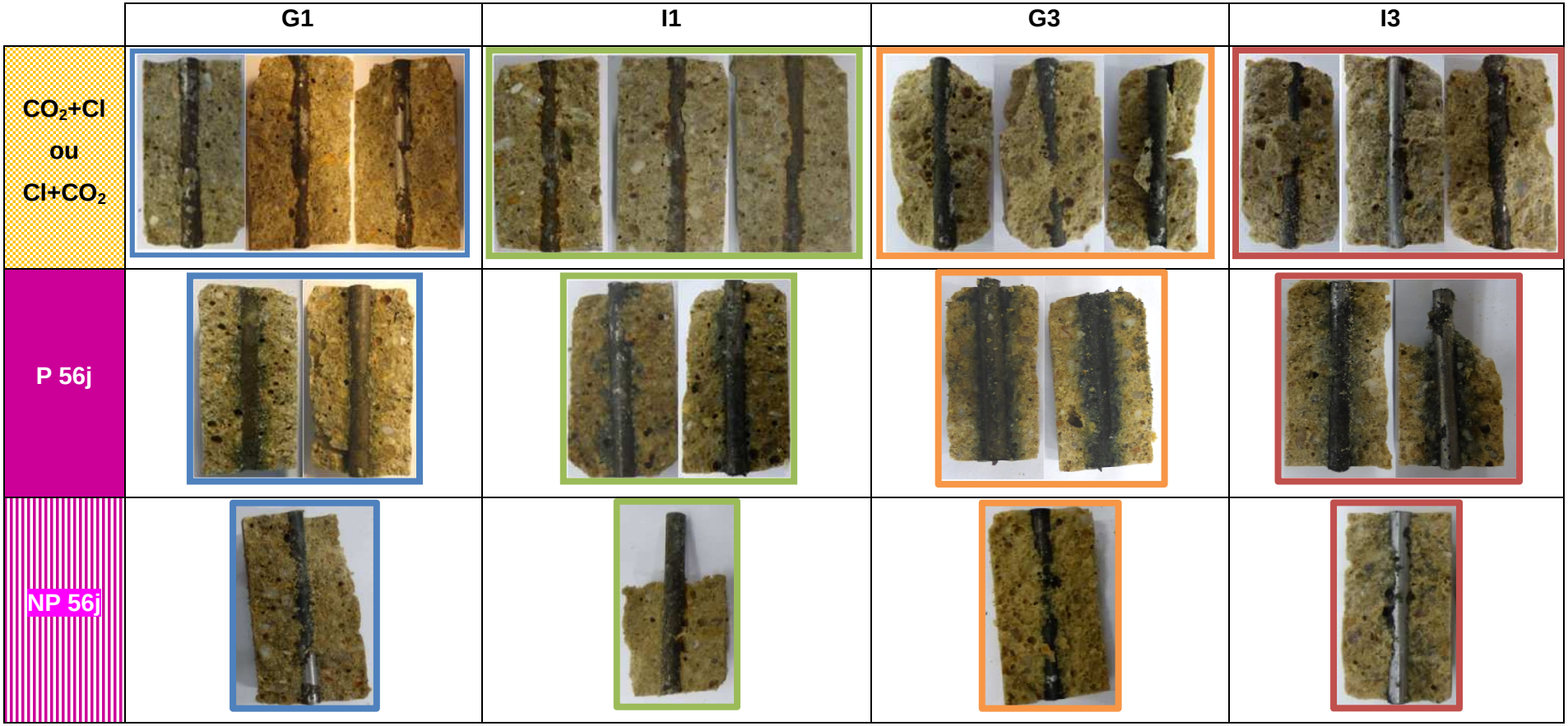


Figure 72 : Photographies de la partie b des éprouvettes, fracturée avant et après traitement de 56j dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$, avec polarisation (P 56j) et sans polarisation (NP 56j) – observation visuelle de l'état de corrosion de l'armature et du micro-béton.

5. Etude microscopique de l'interface acier/micro-béton – faciès et nature

Les observations au microscope électronique à balayage ont uniquement été effectuées sur les éprouvettes soumises à la plus longue durée de polarisation (P 56j), ou en immersion sans polarisation (NP 56j).

5.1. Caractérisations au MEB couplé à l'EDS

Les observations au MEB sur les surfaces polies de l'interface acier béton ne montrent pas d'évolution significative de l'épaisseur des produits de corrosion, avec une épaisseur moyenne qui reste inférieure à 10-20 µm, que ce soit pour les éprouvettes polarisées ou non polarisées (Tableau 17).
La Figure 73-a est représentative de l'aspect de l'interface acier/micro-béton des éprouvettes, le plus souvent rencontré sur les quatre formulations après traitement. La composition associée présentée sur le spectre 1 est également la plus généralement identifiée. Exceptée la teneur en chlorures, la composition élémentaire majoritaire observée après traitement électrochimique cathodique (ECE) ne diffère donc pas de celle observée avant traitement. Après traitement la présence de chlorures n'est détectée que très rarement et ponctuellement sous forme de trace dans les liserés de corrosion.

L'image –b- de la Figure 73 présente une zone de l'éprouvette I1 pour laquelle une composition particulière riche en aluminium, calcium et silicium (pouvant correspondre à la composition des aluminates de calcium) ainsi qu'en fer (produits de corrosion) a été détectée localement (spectre 2).

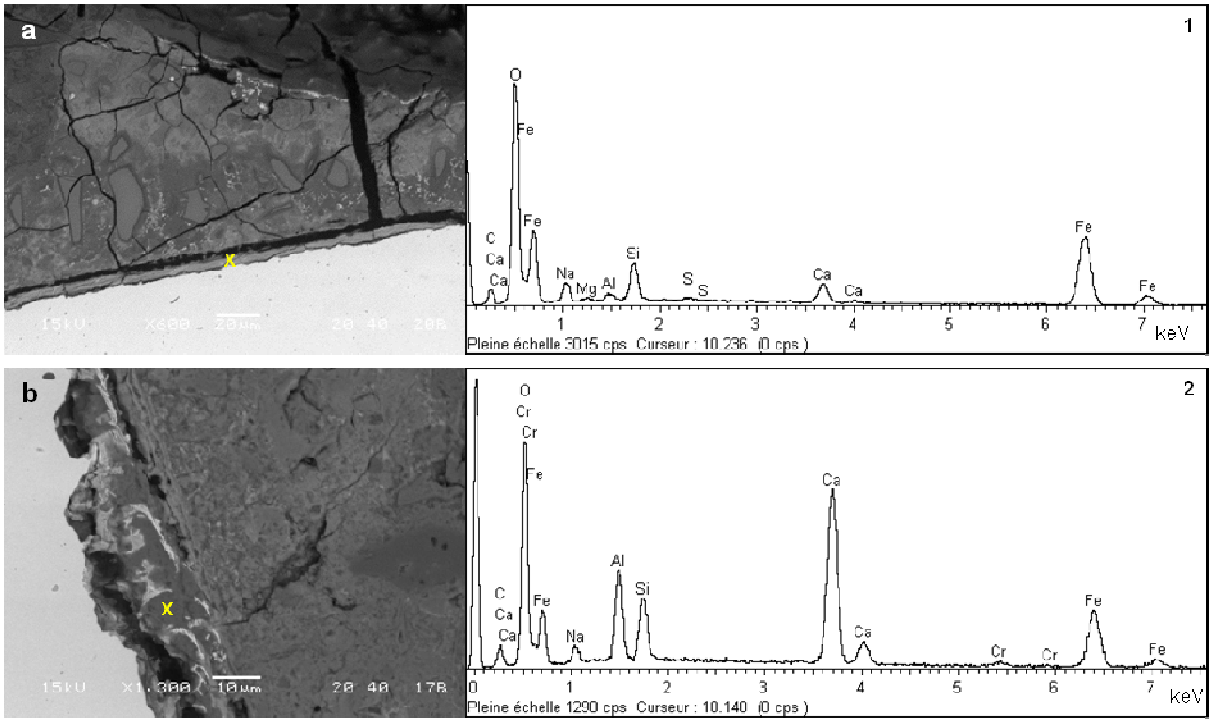


Figure 73 : Images MEB (BEIC) et spectres EDS associés des interfaces après 56 jours de polarisation dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ -a- G=x600 d'un liseré de corrosion typique (exemple sur une éprouvette G3) -b- G=x1300 d'une zone particulière de corrosion rencontrée sur les éprouvettes G3 et I1 (exemple sur une éprouvette I1).

La

Figure 74 présente les différentes cristallisations observées dans l'empreinte de l'armature après polarisation. L'image -a- a été prise sur l'éprouvette I3, la composition associée est similaire à celle rencontrée sur surface polie dans les produits de corrosion (Figure 73-a sepctre 1). La zone présentée sur l'image b est riche en aluminium, calcium silicium et sodium, composition régulièrement rencontrée sur les éprouvettes G1, G3 et I3. La quantité importante de sodium par rapport aux résultats obtenus avant traitement a probablement été induite par la polarisation. Enfin, les images c et d correspondent à des zones de compositions particulières observées sur l'éprouvette G3. Dans la zone présentée sur l'image c, une composition élémentaire riche en aluminium et calcium (spectre 3) est rencontrée. Dans la zone présentée sur l'image –d- des chlorures résiduels sont détectés.

D'une manière générale, le traitement semble avoir extrait la majorité des ions chlorure puisqu'ils n'ont été détectés que dans une seule zone d'analyse. Par ailleurs, de nouvelles phases riches en calcium, sodium et aluminium ont été détectées pouvant s'expliquer par la migration de certaines espèces ioniques sous polarisation.

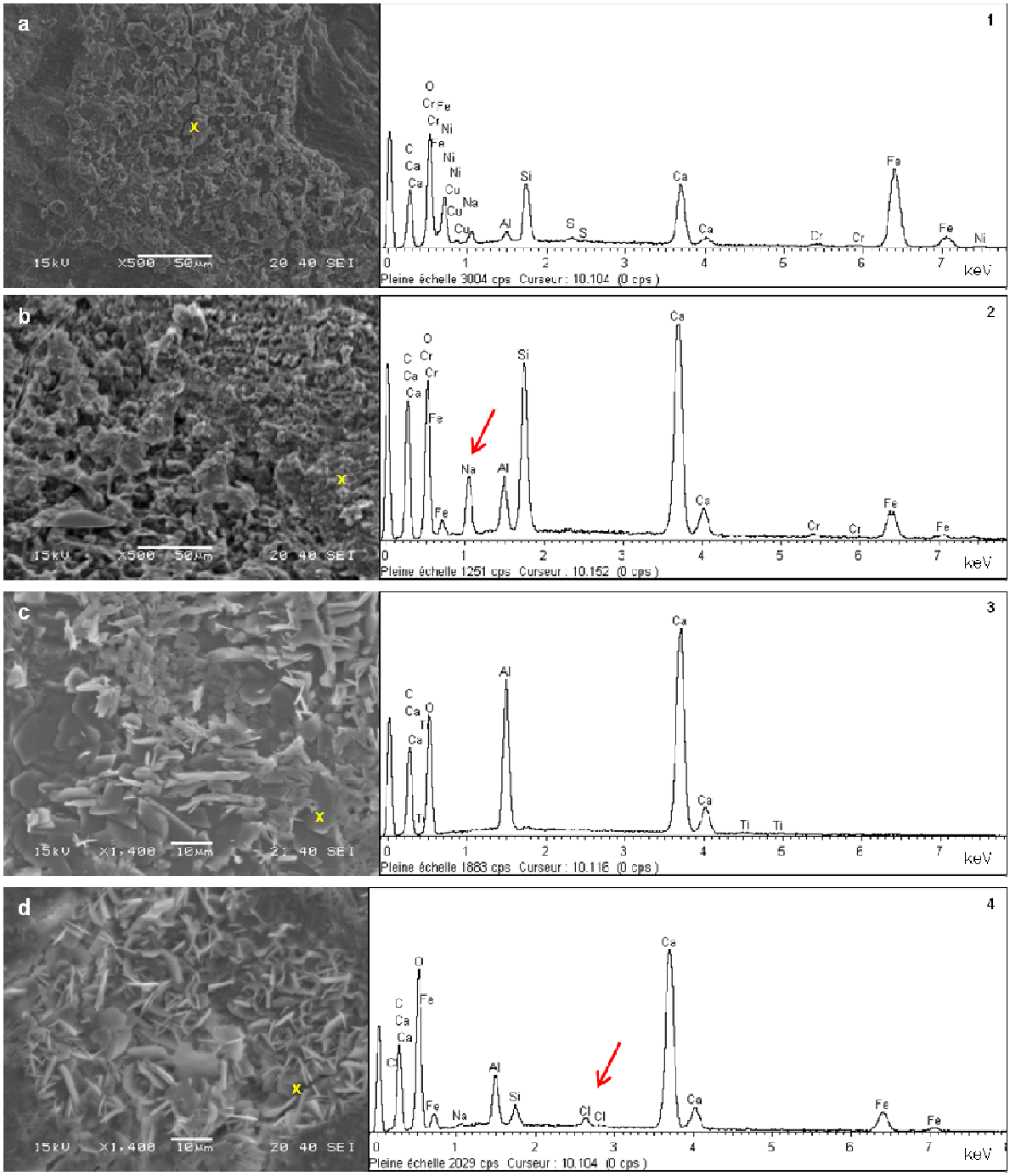


Figure 74 : Images MEB (SEI) et spectres associés des cristallisations observées dans l'empreinte de l'armature après 56 jours de polarisation dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ -a- G=x500 morphologie et composition rencontrées sur l'éprouvette I3 –b- G=x500 morphologie et composition rencontrée sur les éprouvettes G1, G3 et I1 (exemple éprouvette G1) –c- G=x1400 composition particulière rencontrée sur l'éprouvette G3 –d- zone contenant des chlorures résiduels sur l'éprouvette G3.

Les Figure 75 et Figure 76 permettent de comparer les résultats obtenus après traitement électrochimique cathodique (ECE) à ceux obtenus sur les éprouvettes immergées sans polarisation (NP 56j) pour les formulations I1, G3 et I3. Lors des observations des surfaces polies, un liseré d'aspect et de composition similaire à celui présenté sur l'image –a- de la Figure 73 est observé sur la majorité de l'interface corrodée. Les observations par MEB/EDS

des surfaces polies ne mettent donc pas en évidence une influence de la polarisation cathodique sur la composition élémentaire des produits de corrosion excepté un enrichissement en Na.

Sur les éprouvettes I1 et I3 non polarisées, des zones d'épaisseur de corrosion plus importante (10 à 30 µm) et riches en soufre et en manganèse sont observées localement (exemple Figure 75). L'élément soufre peut provenir des sulfates dans le cas des éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM I et également des sulfures dans les cas des éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A.

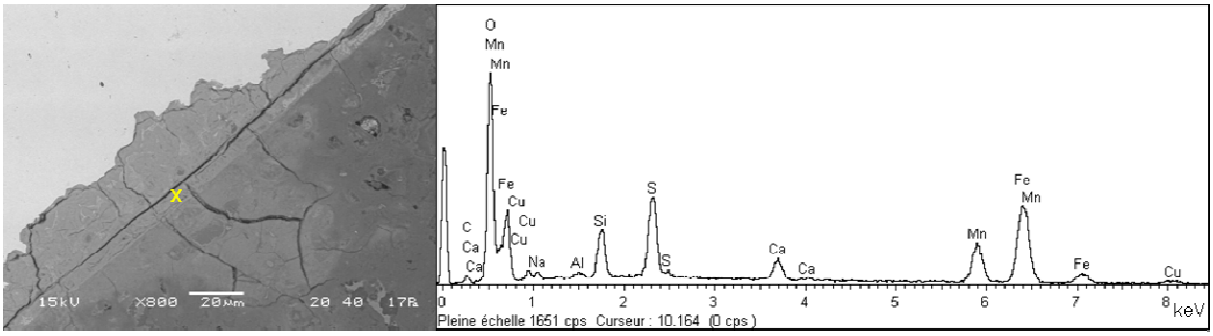


Figure 75 : Image MEB (BEIC) G=x800 et spectre associé d'une zone de corrosion particulière observée sur les éprouvettes I1 et I3 NP 56j (exemple éprouvette I1).

Concernant les phases cristallisées observées dans l'empreinte de l'armature des éprouvettes non polarisées, des zones de compositions comparables mais de morphologies différentes sont observées sur les éprouvettes I1 et I3 (Figure 77). L'image –c- de la Figure 77 présente la morphologie et la composition associée particulières observées sur l'éprouvette G3.

Les observations sur fractures mettent en évidence qu'en l'absence de polarisation, les éléments calcium, silicium, sodium et aluminium sont d'une manière générale rencontrés en quantité beaucoup moins importante que dans les produits de corrosion des éprouvettes polarisées. La présence de ces éléments après traitement électrochimique cathodique (ECE) est donc bien due à la polarisation.

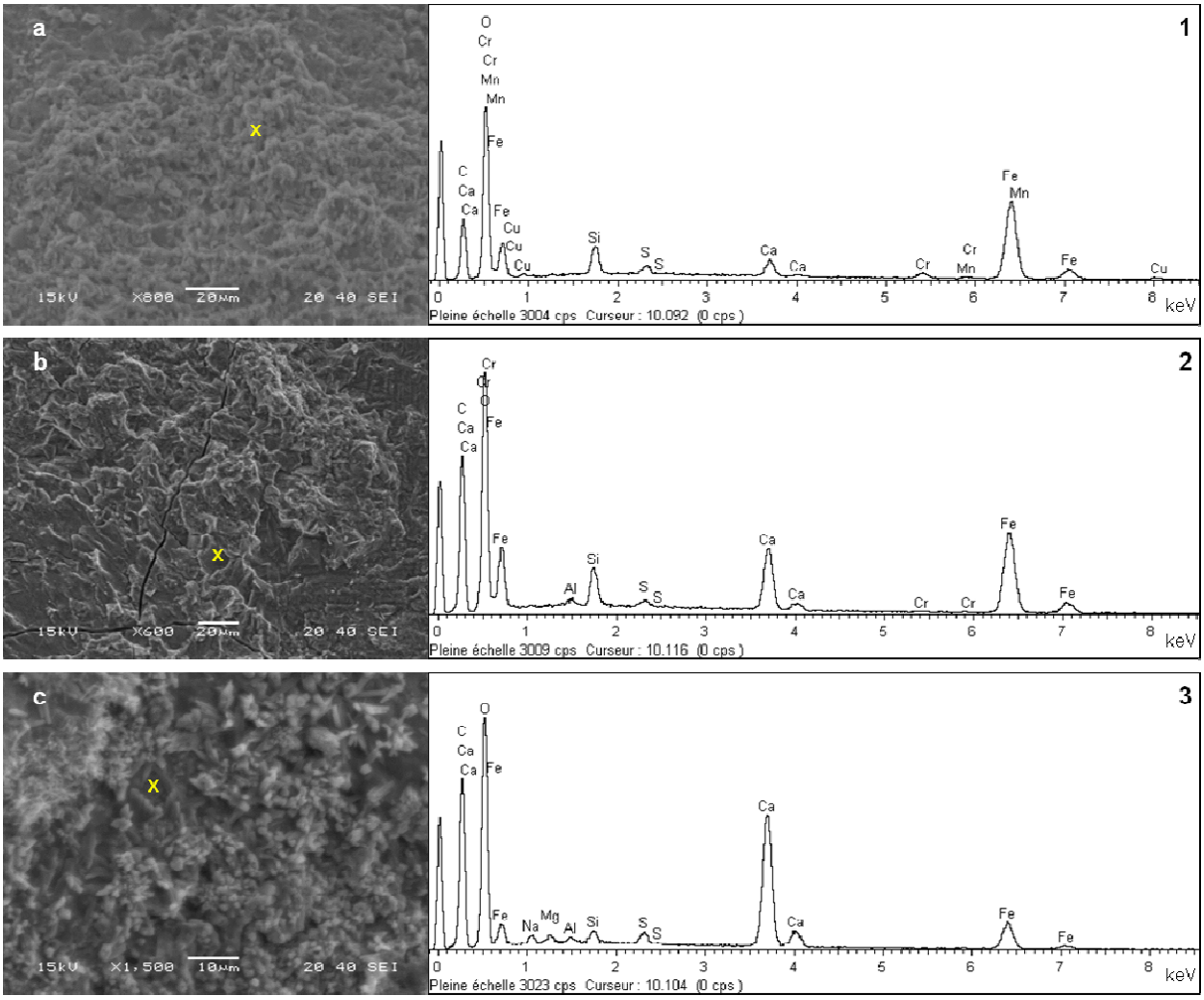


Figure 76 : Images MEB (SEI) et spectres associés des cristallisations majoritairement observées -a- G=x800 sur l'éprouvette I1 -b- G=x600 sur l'éprouvette I3 et –c- G=x1 500 d'une cristallisation particulière sur l'éprouvette G3.

Par ailleurs, des composés riches en soufre sont rencontrés sur les éprouvettes I1 et I3 ce qui est en accord avec les observations des surfaces polies.

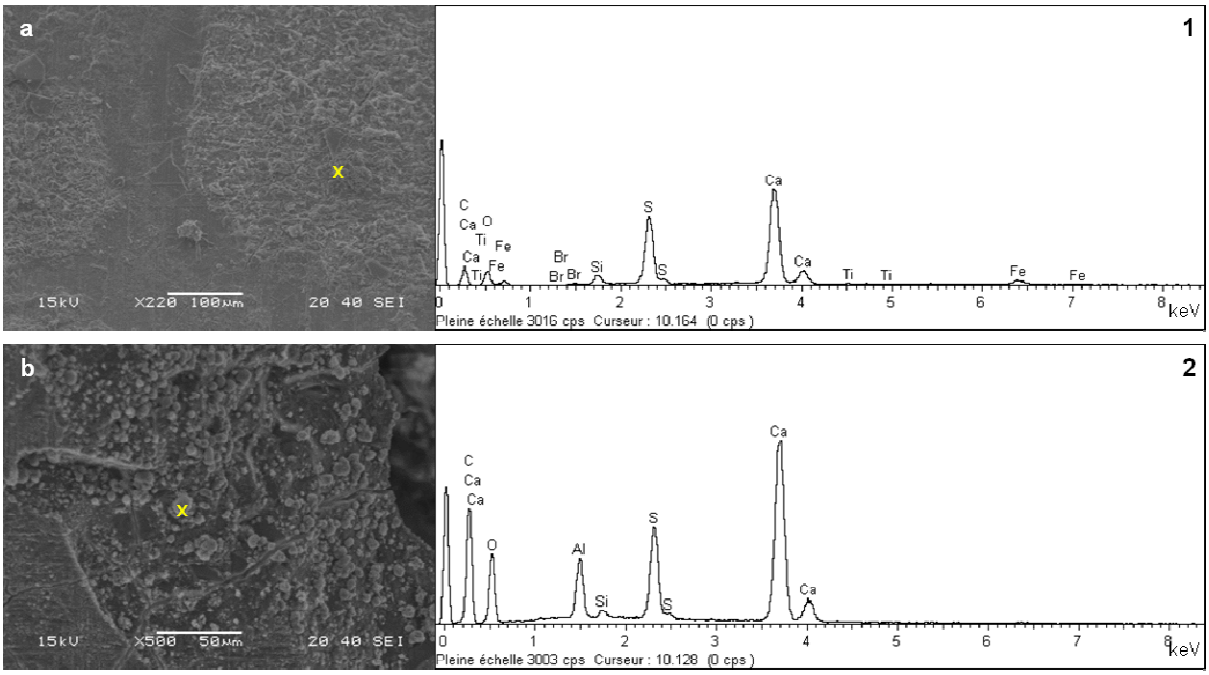


Figure 77 : Image MEB (SEI)et spectres EDS associés -a- G=x220 d'une zone riche en soufre observées sur l'éprouvette I1 et -b- G=x500 de monosulfoaluminates de calcium observés sur l'éprouvette I3.

D'une manière générale ces résultats mettent en évidence une extraction efficace des ions chlorure lors du traitement avec ou sans polarisation. Un enrichissement des produits de corrosion en sodium (migration des ions Na^+ sous courant) ainsi qu'en calcium et aluminium induit par le champ électrique est constaté. Sans polarisation ces éléments sont détectés en quantités moins importantes dans les phases cristallisées observées dans l'empreinte de l'armature.

Cette présence de sodium aux environ de l'armature pourrait également contribuer à l'augmentation du pH du béton d'interface dans les éprouvettes polarisées.Ce phénomène pourrait conduire à une diminution de la corrosion voire à une repassivation de l'armature.

Les résultats obtenus avec l'électrolyte « eau » sont présentés en Annexe 7-1. La présence de sodium dans les éprouvettes polarisées est également détectée avec des intensités moins importantes. L'enrichissement en sodium à l'interface pourrait donc provenir de l'électrolyte dans le cas des éprouvettes traitées dans le disodium de tetraborate mais également du micro-béton puisque cet élément est également détecté dans les éprouvettes polarisées dans l'eau.

Le Tableau 17, présente l'état de corrosion à l'interface acier/micro-béton pour les éprouvettes avant et après traitement cathodique (ECE) de 56 jours et pour celles immergées non polarisées. Les valeurs sont données comme ordre de grandeur puisqu'estimées à partir d'observations visuelles globales.

Les épaisseurs observées après polarisation ou immersion de 56 jours sont, d'une manière générale, du même ordre de grandeur que celles observées avant traitement. L'épaisseur de corrosion semble donc stabilisée. Dans les éprouvettes I1 une légère augmentation de l'épaisseur de corrosion moyenne (et minimum) semble avoir eu lieu lors des 56 jours d'immersion. L'épaisseur minimum évolue en effet de 1 à 10 µm et l'épaisseur moyenne de 5 à 15 µm.

Cependant, les observations faites étant limitées à une surface polie par éprouvette, seules des variations importantes permettraient de conclure de manière sûre. Par ailleurs, le comportement hétérogène des éprouvettes I3 est une fois encore souligné, avec des épaisseurs de corrosion locale atteignant 90 µm ,ce qui illustre un phénomène de piquration importante sur certaines éprouvettes.

Les résultats obtenus avec l'électrolyte «eau» sont présentés en Annexe 7-2.

Tableau 17 : Tableau récapitulatif de l'évolution du pourcentage d'interface corrodée observé sur surface polie (SP) et fracture (F) ainsi que des épaisseurs de produits de corrosion après traitement électrochimique cathodique (P 56j) ou immersion sans polarisation (NP 56j) dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$.

		Fracture	**Surface polie**			
		% armature corrodée	**% armature corrodée**	**épaisseur moyenne (µm)**	**épaisseur max (µm)**	**épaisseur min (µm)**
Cl+CO_2 ou CO_2+Cl	**G1**	70	90	10	20	5
	I1	70	40	5	20	1
	G3	60	80	10	20	5
	I3	40	40	5	90	1
P 56j	**G1**	80	100	5	10	1
	I1	70	80	5	50	1
	G3	95	80	10	20	5
	I3	40	90	10	30	1
NP 56j	**G1**	-	-	-	-	-
	I1	80	80	15	20	10
	G3	70	60	5	15	1
	I3	20	40	2	10	1

5.2. Caractérisation au microspectromètre Raman

5.2.1. Analyses ex-situ sur surfaces polies

Des analyses par microspectromètrie Raman ont été effectuées sur les surfaces polies (Figure 78). Sur l'éprouvette G1 la fluorescence est particulièrement importante avec identification de ferrihydrite (Figure 79-a) uniquement dans le liseré « a » de la Figure 78-G1. Sur l'éprouvette I1, un spectre comparable est obtenu dans la zone de forte fluorescence f de la Figure 78-I1. De part et d'autres de cette fissure (zones b de la Figure 78-I1), des spectres correspondant à un mélange de magnétite et de goethite sont rencontrés (Figure 79-b). Sur l'éprouvette G3, un liseré clair (zone c de la Figure 78-G3), correspondant à de la magnétite (Figure 79-c), est situé entre le béton et une zone de forte fluorescence (zones f de la Figure 78-G3). Enfin, sur l'éprouvette I3, un liseré clair (zone c de la Figure 78-I3), correspondant également à de la magnétite, est présent entre la zone de forte fluorescence (zones f de la Figure 78-I3, spectre e de la Figure 79) et un liseré de corrosion plus épais du côté du béton. Dans le liseré d sur la Figure 78-I3, la présence d'un pic à 275 cm^{-1} indique qu'il pourrait s'agir de sulfures de fer mélangés à de la magnétite (Figure 79-d).

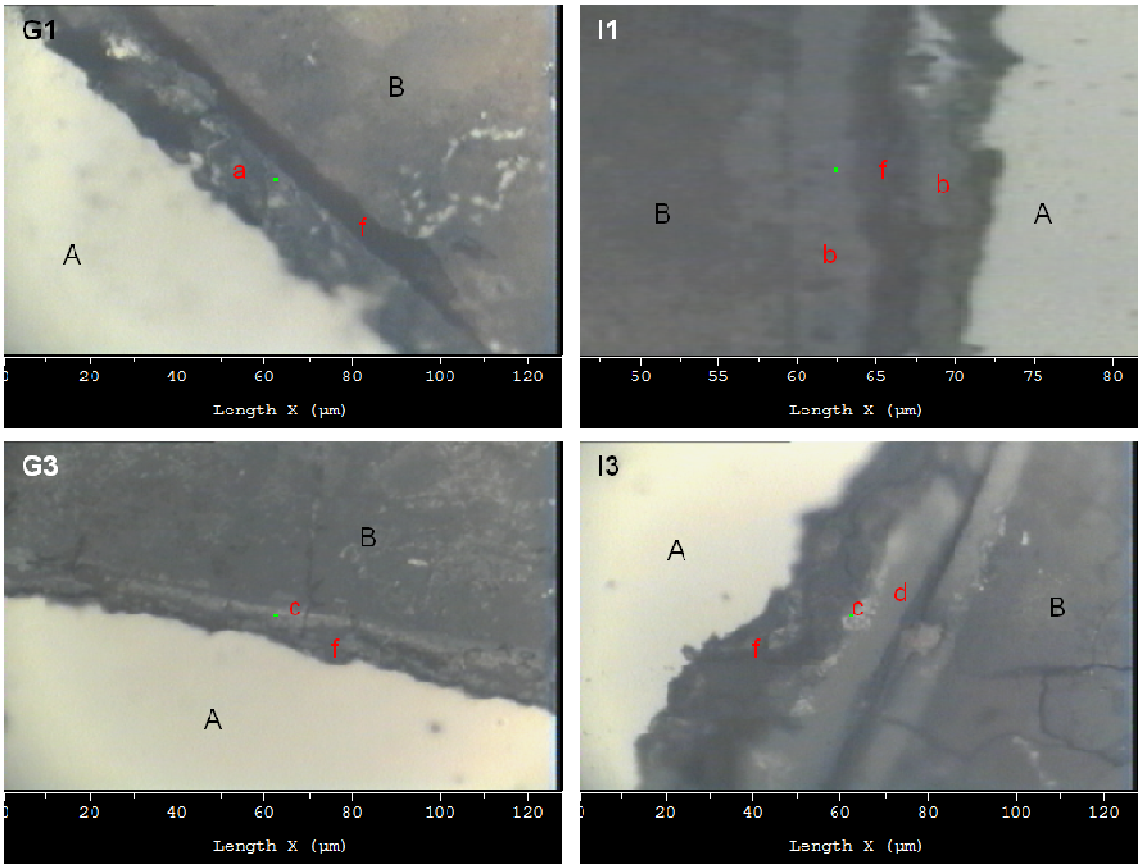


Figure 78 : Images des zones analysées au microspectromètre Raman des surfaces polies « après traitement » dans la solution $Na_2B_4O_7.10H_2O$, éprouvettes G1,I1, G3 et I3.

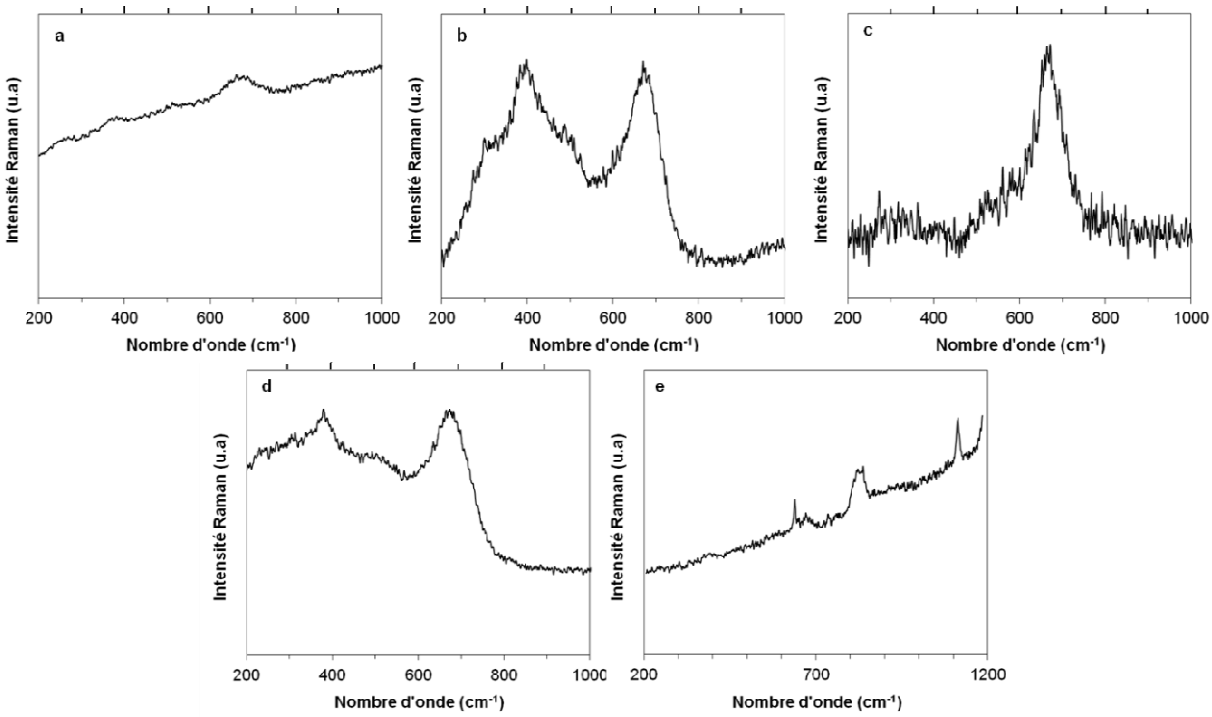


Figure 79 : Spectres Raman –a- obtenu dans une zone de fluorescence importante, –b- d'un mélange probable de magnétite et de goethite, -c- de magnétite, -d- d'un mélange probable de magnétite et de sulfures de fer, et -e- d'une zone de fluorescence importante composée de sels, probablement de silicates.

Le Tableau 18 résume les résultats obtenus. Un faciès particulier aux éprouvettes après traitement est mis en évidence avec la présence d'une fissure au sein de la couche de corrosion. Celle-ci contient des sels donnant un signal Raman avec une forte fluorescence. Ces sels auraient cristallisé suite à la dissolution de composants du ciment. L'hypothèse selon laquelle cette fissure se serait formée lors du dégagement d'H_2 provoqué par la polarisation cathodique peut être émise. La présence de ferrihydrite sur l'éprouvette G1 peut traduire une corrosion active. La présence d'un composé soufré (FeS) est détectée sur l'éprouvette I3 et témoigne de la libération d'ions S^{2-} par les laitiers du ciment CEM III/A.

Tableau 18 : Récapitulatif des résultats obtenus par microspectromètrie Raman sur les surfaces polies après traitement dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$

	Produits de corrosion	Epaisseur
G1	Ferrihydrite Beaucoup de fluorescence	15 µm
I1	Mélange magnétite et goethite	5-10 µm
G3	magnétite sels/fluos/quartz	10 µm
I3	Mélange magnétite et sulfures de fer Sels/fluorescence	25 µm

5.2.2. Analyses *in situ*

Lors du suivi *in situ* de l'évolution des produits de corrosion, après immersion des éprouvettes dans la solution de disodium de tetraborate decahydraté, la phase majoritairement détectée, et correspondant à une corrosion active, est la rouille verte chlorurée.

Dès détection de ce composé, le traitement électrochimique cathodique est appliqué afin d'éviter d'effectuer le suivi dans des zones de corrosion trop épaisses et donc plus difficilement caractérisables. Durant les premières heures du traitement, des acquisitions régulières (20 min d'acquisition toutes les 22 min) sont effectués dans une zone lisible, composée de rouille verte chlorurée bien définie. Par la suite, des pointés sont effectués tous les jours dans cette même zone et une ou deux autres zones caractéristiques. Les acquisitions sont plus espacées lorsque la nature des produits de corrosion ne semble plus évoluer de manière significative, ou très lentement.

Lors de ces essais plusieurs ajustements ont dû être effectués :

- la **durée d'immersion** nécessaire au déclenchement de la corrosion et à la détection de la rouille verte chlorurée, est très variable, y compris entre les éprouvettes d'une même formulation. Cette période doit être suivie de manière précise afin de démarrer le traitement le plus rapidement possible, lorsque de nouvelles zones de corrosion apparaissent, dans le but de travailler sur une interface la plus lisible possible. Dans le cas particulier des éprouvettes G1, une fois ré-initiée, la corrosion se propage très vite et rend la lecture de l'interface ainsi que les acquisitions Raman plus difficiles, voire impossibles (Figure 80-a). Par ailleurs, sur ces éprouvettes, un gel blanc a été observé entre l'acier et la lame de verre et pourrait correspondre à une dissolution / reprécipitation de certaines phases hydratées du ciment ;
- le **début du traitement** doit pouvoir être suivi de manière presque continue lors des premières heures, afin de suivre l'initiation des transformations de phases et d'observer les étapes de transformations intermédiaires. Ainsi, lorsqu'aucune modification n'était détectée après quelques heures de traitement, celui-ci a été interrompu. Une corrosion accélérée par courant imposé de 100 µA a ensuite été effectuée jusqu'à détection d'une nouvelle piqûre. Cette méthode a également permis d'effectuer plusieurs suivis sur une même éprouvette une fois les principales modifications initiales observées afin de vérifier la répétabilité de ces observations ;
- lorsque la durée d'observation du traitement était supérieure à une semaine, l'électrolyte a été renouvelé.

La phase majoritairement présente à l'issue du traitement (Figure 80) et commune aux quatre formulations est la magnétite. Lors de la transformation de la rouille verte chlorurée

en magnétite, l'attention a été portée sur la durée nécessaire à l'apparition de la magnétite et la durée au bout de laquelle celle-ci est d'intensité égale ou supérieure à celle du pic principal de la rouille verte.

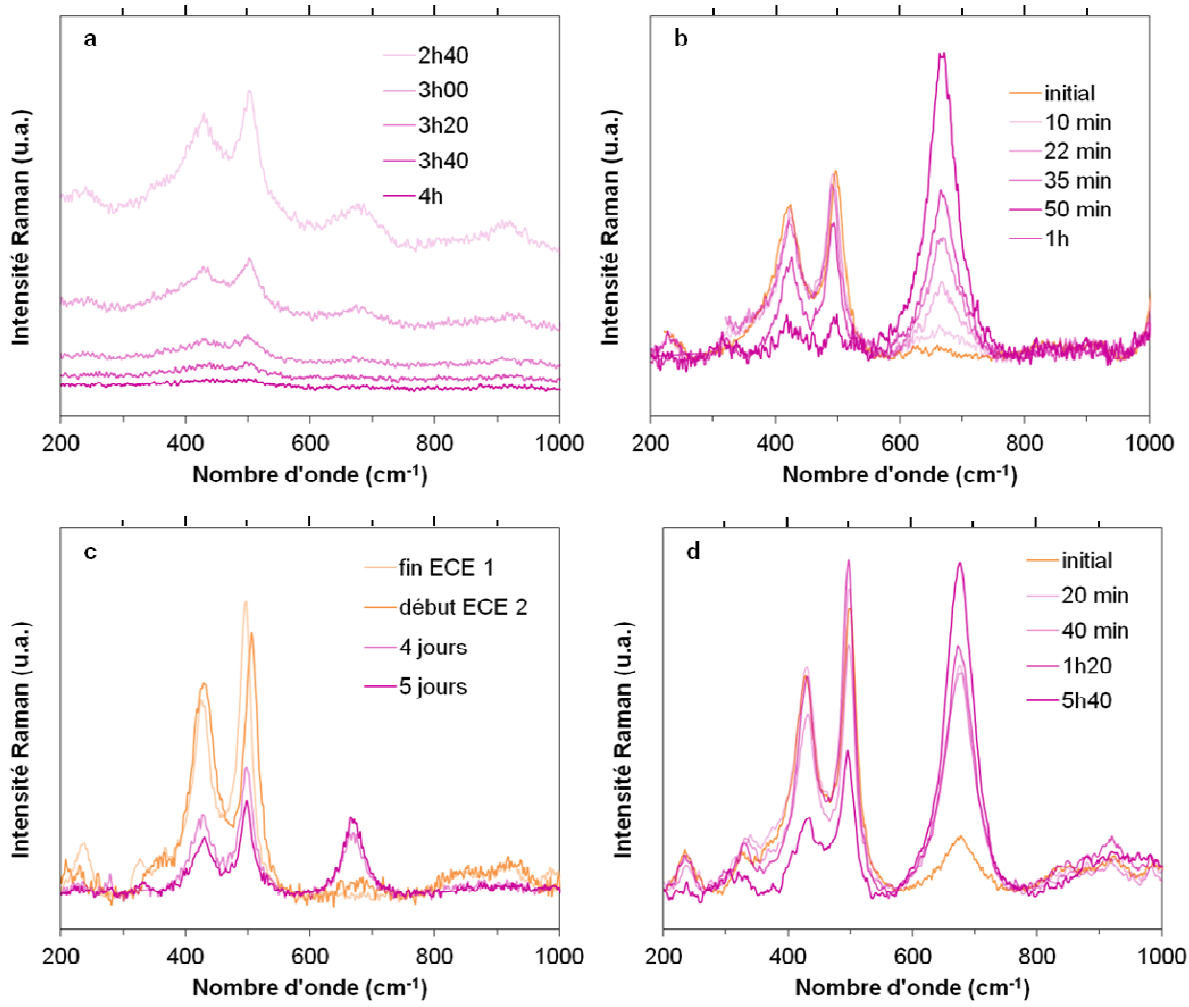


Figure 80 : Suivi de la formation de la magnétite au cours du traitement électrochimique cathodique pour les quatre formulations –a- G1 ; –b- I1 ; -c- G3 et –d- I3.

Dans certains cas (I1, G1) il est possible d'identifier la réduction de la rouille verte chlorurée en hydroxyde de fer II ($Fe(OH)_2$), avec l'observation de la bande caractéristique de ce composé à 3575 cm^{-1} (Figure 81). Cette observation est conjointe à celle de l'écartement des deux bandes principales de la rouille verte et de l'inversement de leur rapport d'intensité (Figure 81). Ces résultats correspondent à ceux obtenus par Y.Y. Tong [116] lors de l'étude de la réalcalinisation d'un béton armé carbonaté.

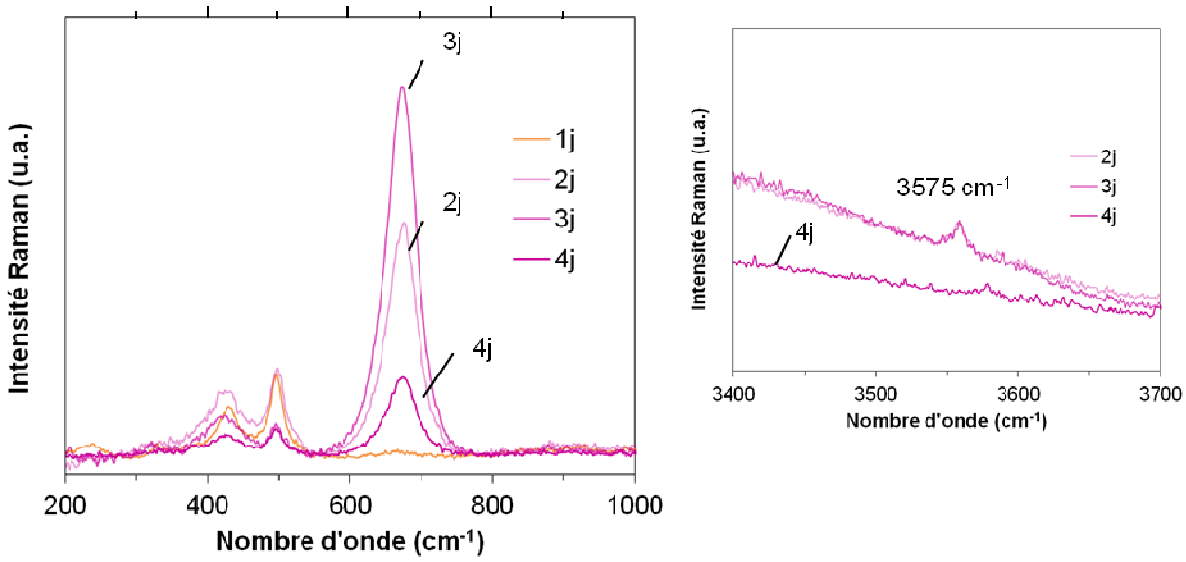


Figure 81 : Détection de la bande caractéristique à 3575 cm^{-1} du composé $Fe(OH)_2$ à 2 et 3 jours de traitement d'une éprouvette I1.

Enfin, dans le cas des éprouvettes G3 et I3 (utilisation du ciment CEM III/A) en plus de la présence de rouille verte et dans certaines zones de corrosion accélérée, deux bandes correspondant à de la mackinawite, FeS (215 et 275 cm^{-1}), sont détectées (Figure 82). Ceci traduit une forte présence de Fe^{2+} (qui a pu être déclenchée par le courant anodique appliqué) mais également de sulfures libres à l'interface acier/béton. Pour les éprouvettes G3, un deuxième test a été suivi sans effectuer de corrosion accélérée préalable. Dans ce cas, seule la transformation de la rouille verte en magnétite est observée. La question peut donc se poser concernant le rôle de la corrosion accélérée dans la libération d'ions Fe^{2+} en grande quantité qui pourrait avoir unt impact sur la représentativité des résultats obtenus. Toutefois, la mackinawite a également été détectée sur l'échantillon I3 (Figure 79) lors des observations ex-situ. Devant l'hétérogénéité des résultats présentés, il semble donc nécessaire d'effectuer de nombreuses mesures sur des éprouvettes corrodées « naturellement » (plus longues et plus délicates).

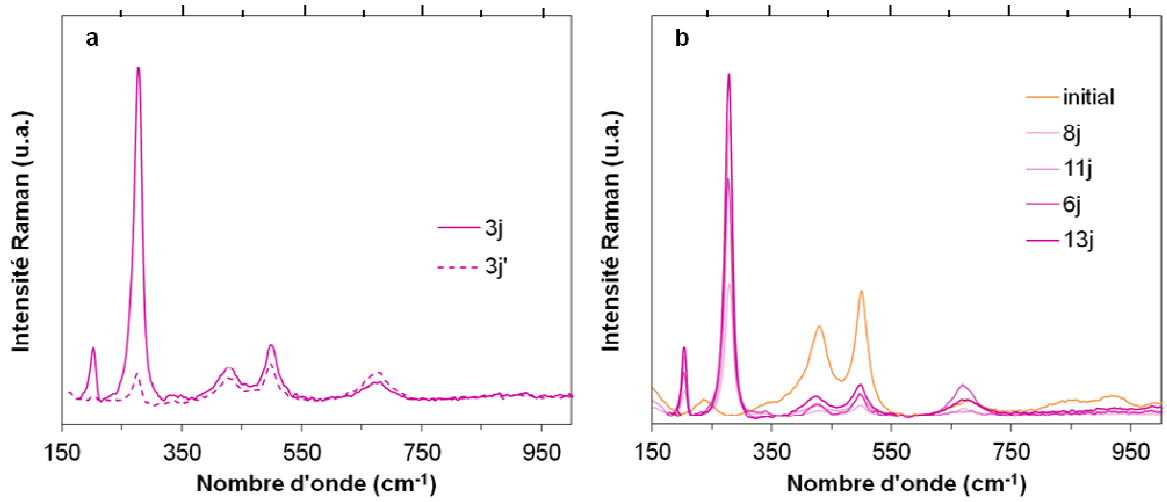


Figure 82 : Détection de mackinawite (FeS) dans les zones de corrosion déclenchées par polarisation anodique de l'armature sur une éprouvette –a- G3 et –b- I3.

L'essentiel des transformations observées pendant le traitement concernent la transformation de la rouille verte chlorurée en magnétite. Ce résultat est du à l'augmentation du pH par la polarisation cathodique. Il est à noter que cette transformation s'accompagne d'une libération des ions chlorure piégés.

Concernant l'efficacité du traitement, la présence de rouille verte résiduelle à l'issue de la majorité des traitements, indique une corrosion toujours active localement. Cependant, les durées de traitement effectuées sur ces éprouvettes sont majoritairement inférieures à 14 jours. Dans le cas de l'éprouvette G3, traitée 22 jours, seule la magnétite est détectée à l'issue du traitement.

Le Tableau 19 et le Tableau 20 résument les principaux résultats obtenus sur les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM I et le ciment CEM III/A.

Tableau 19 : Récapitulatif des suivis in situ effectués par analyses en microspectrométrie Raman sur les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM I.

Eprouvette	Avant traitement (immersion/corrac/i_{corr})[1]	Magnétite [2]	Intensité M > RV et/ou Modification de la RV [3]	$Fe(OH)_2$ [4]	Fin du traitement [5]	Remarques
G1-11	6j / non / 10 µA.cm^{-2}	10 min	-	-	8j / -	Produits de corrosion trop épais
G1-37	1j$^{1/2}$ / non / 50 µA.cm^{-2}	-	-	-	4j / -	Produits de corrosion trop épais
G1-56 (1)	1/2j / non / 11 µA.cm^{-2}	-	-	-	2h	Pas de modifications
G1-56 (2)	1/2j / oui (1h15) / -	-	-	-	7j / -	Bande à 350 cm^{-1}
G1-50	1j$^{1/2}$ / non / 15 µA.cm^{-2}	3h	?	Oui / 4h	12j (vitre fendue) / -	
I1-57 (1)	5j / oui (tests) / -	-	1h		1h30	Arrêt pour répéter la mesure
I1-57 (2)	5j / oui (1h) / -		50min		1j / M + RV	vitre fendue
I1-11 (1)	2j / non / 7 µA.cm^{-2}				2h	Pas de modifications
I1-11 (2)	2j / oui (2h) / -	10 min	1h	Oui / 3j	5j / M + RV	

[1] : durée d'immersion avant traitement, application d'un courant anodique de 100 µA (oui/non), courant de corrosion avant traitement (si corrosion spontanée)

[2] : durée de polarisation nécessaire à l'apparition de la bande Raman caractéristique de la magnétite (≈ 673 cm^{-1}).

[3] : durée de polarisation au bout de laquelle la bande principale de la magnétite (M) est d'intensité égale ou supérieure à celle de la rouille verte (RV) et/ ou écartement des deux bandes principales de la rouille verte initialement chlorurée.

[4] : détection de la bande caractéristique du composé $Fe(OH)_2$ à 3575 cm^{-1} (oui/non) et durée de polarisation nécessaire.

[5] : durée totale du traitement et nature des produits de corrosion à la fin du traitement.

Tableau 20 : Récapitulatif des suivis in situ effectués par analyses en microspectrométrie Raman sur les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A.

Eprouvette	Avant traitement (immersion/corrac/i_{corr})[1]	Magnétite [2]	Intensité M > RV et/ou Modification de la RV [3]	$Fe(OH)_2$ [4]	Fin du traitement [5]	Remarques
G3-06 (1)	1/2j / non / 25 µA.cm^{-2}				1h	Pas de modifications
G3-06 (2)	1/2j / oui (50min) / -	zone 1 : 4j zone 2 : 1j-fin bandes à 215 et 275 cm^{-1} + M faible intensité	3h10 Pics décalés pas de M	-	20j	Electrolyte changé à 5j
G3-64	1/2j / non / 31 µA.cm^{-2}	-	2j	-	22j / uniquement M	Electrolyte changé à 6 et 14j
I3-73	1/2j / oui (35min) / -		Zone 1 : 40 min Zone 2 : 1j bandes à 215 et 275 cm^{-1} + M faible intensité		24j / RV résiduelle	Electrolyte changé à 5j

[1] : durée d'immersion avant traitement, application d'un courant anodique de 100 µA (oui/non), courant de corrosion avant traitement (si corrosion spontanée)

[2] : durée de polarisation nécessaire à l'apparition de la bande Raman caractéristique de la magnétite (≈ 673 cm^{-1}).

[3] : durée de polarisation au bout de laquelle la bande principale de la magnétite (M) est d'intensité égale ou supérieure à celle de la rouille verte (RV) et/ ou écartement des deux bandes principales de la rouille verte initialement chlorurée.

[4] : détection de la bande caractéristique du composé $Fe(OH)_2$ à 3575 cm^{-1} (oui/non) et durée de polarisation nécessaire.

[5] : durée totale du traitement et nature des produits de corrosion à la fin du traitement.

6. Caractérisation du micro-béton d'enrobage

6.1. Porosité accessible à l'eau et module dynamique de déformation longitudinale

La comparaison de la porosité accessible à l'eau avant et après traitement (Figure 83) montre que cette grandeur reste stable. Une diminution de la porosité est observée uniquement sur les éprouvettes I3 (14,8% au lieu de 16,2%) avec des écarts faibles.

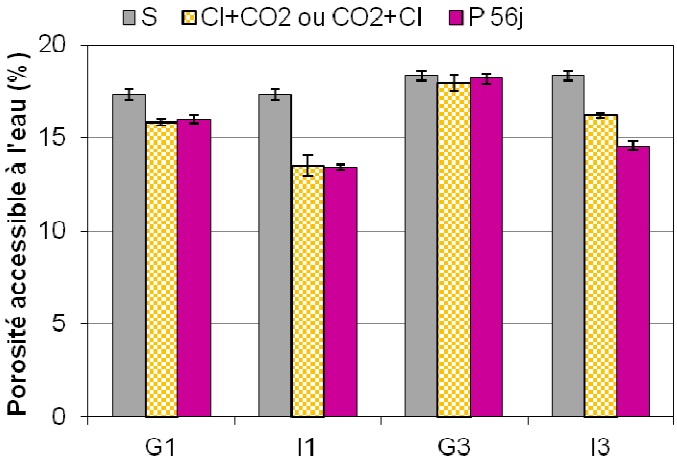


Figure 83 : Evolution de la porosité accessible à l'eau sans contamination et avant et après traitement électrochimique de 56 jours dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$.

La Figure 84 illustre les résultats des mesures de module dynamique de déformation longitudinale avant et après traitement. Aucune évolution significative n'est constatée.

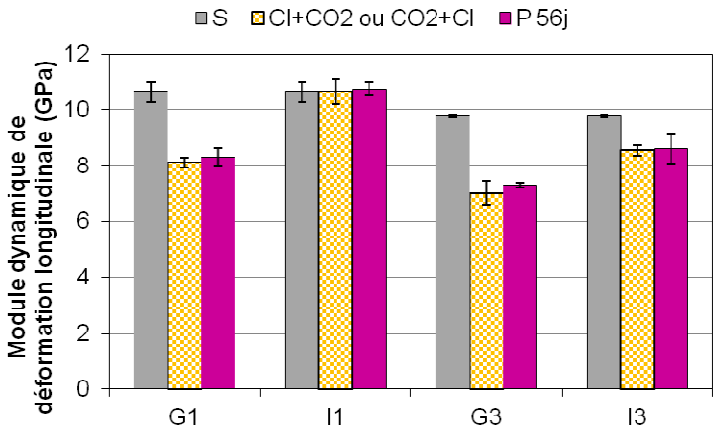


Figure 84 : Evolution du module dynamique de déformation longitudinale sans contamination et avant et après traitement électrochimique de 56 jours dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$.

Le traitement cathodique ne conduit donc pas à une modification de ces grandeurs.

6.2. Caractérisations par analyses thermiques et DRX

La Figure 85 présente des exemples de résultats d'analyses thermiques obtenus après traitement avec et sans polarisation. Plusieurs observations peuvent être faites :

- la répartition des pertes de masses et l'allure des courbes entre 400 et 800°C restent variables, traduisant de probables variations de forme cristallines des carbonates de calcium. L'impact de la polarisation sur ces composés est difficilement identifiable ;
- la polarisation semble avoir un impact sur les composés correspondant à la réaction exothermique autour de 800-900°C (Chapitre 3.4.2.1). Dans le cas des ciments CEM I ces composés ne sont plus présents sur les éprouvettes polarisées, quel que soit l'électrolyte et quel que soit le mode de contamination. Dans le cas des ciments CEM III/A, un pic est toujours présent après polarisation mais la forme cristalline du composé serait différente, puisque la température à laquelle est enregistrée la réaction endothermique est plutôt autour de 830°C, alors que sans polarisation elle a lieu à environ 900°C. Ce comportement se retrouve quels que soient l'électrolyte et le mode de contamination (Annexe 3) ;
- la polarisation semble également avoir un impact sur les composés soufrés puisque l'allure des courbes ATD et DTG est différente avec une atténuation du pic observé autour de 1100-1200°C. Il y aurait donc moins de sulfates qui se seraient dissouts lors du traitement et ils auraient migré vers l'extérieur de l'enrobage sous le champ électrique. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par l'analyse de l'électrolyte de traitement (non réalisé dans le cadre de cette étude).

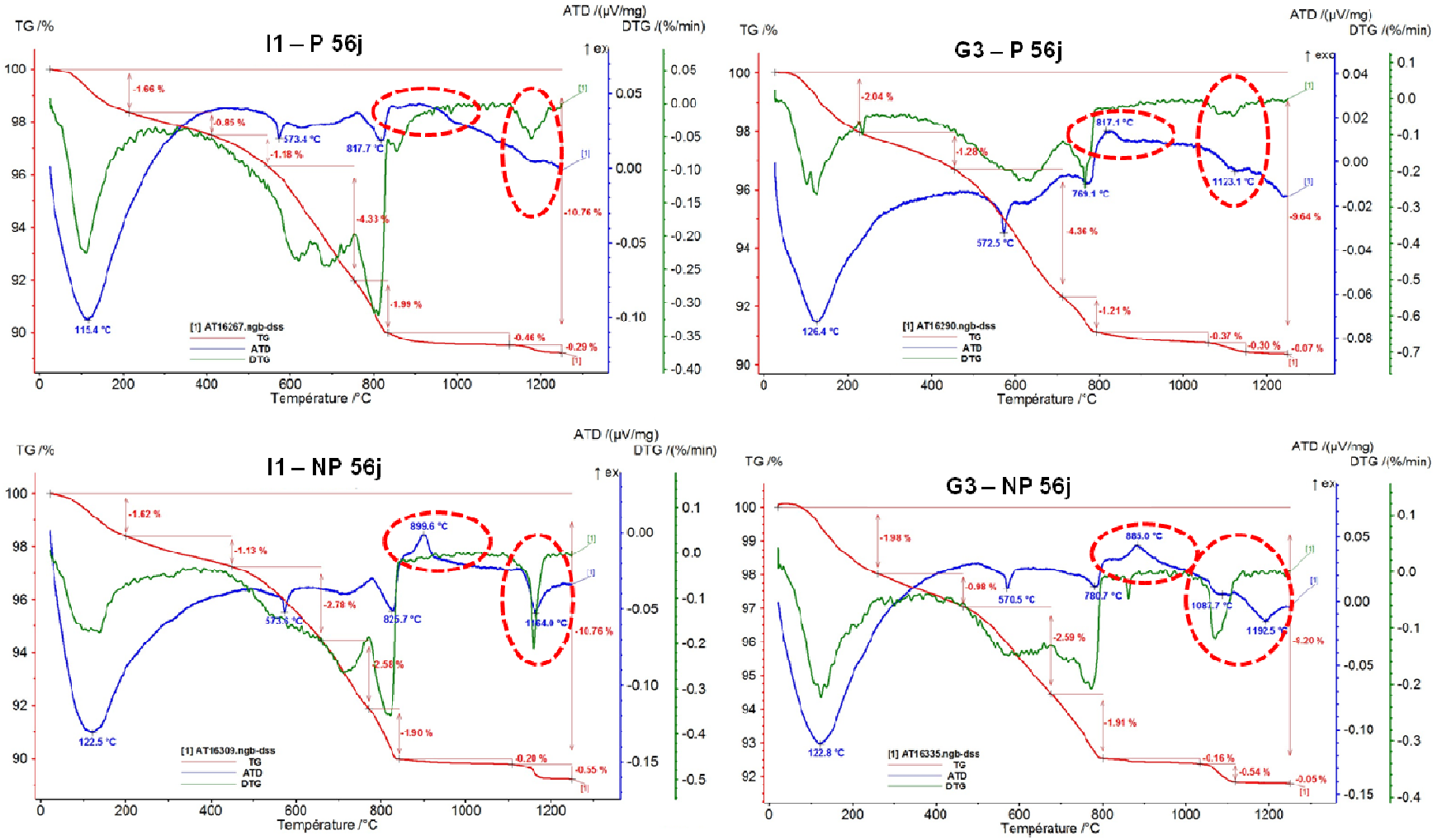


Figure 85 : Exemple de résultats des analyses thermiques après traitement sur éprouvettes polarisées (P 56j), I1 et G3 et sur éprouvettes non polarisées (NP 56j), I1 et G3.

Les résultats des analyses par DRX sont présentés sur la
Figure 86 et permettent de faire des observations complémentaires :

- l'absence de vatérite dans les éprouvettes I1 est confirmée puisqu'elle n'est détectée sur aucun des cinq échantillons analysés (CO_2+Cl, P 56j, NP 56j, P eau 56j et NP eau 56j) (voir Annexe 8 pour les résultats obtenus avec l'électrolyte «eau») ;
- le traitement semble entrainer la formation de calcite dans les éprouvettes G3. En effet, pour une même intensité du quartz, l'intensité des pics de la calcite augmente après immersion pendant 56 jours, et augmente davantage avec la polarisation. Ce comportement est également trouvé sur les éprouvettes traitées dans l'eau pour cette formulation d'éprouvette (Annexe 3). Cependant, ce phénomène n'est pas rencontré pour les trois autres formulations. Les quelques variations d'intensité identifiés sont du même ordre que celles observées sur les pics du quartz ;
- excepté les phénomènes décrit ci-dessus, la DRX ne met pas en évidence de transformations des phases cristallisées dans le béton, suite au traitement.

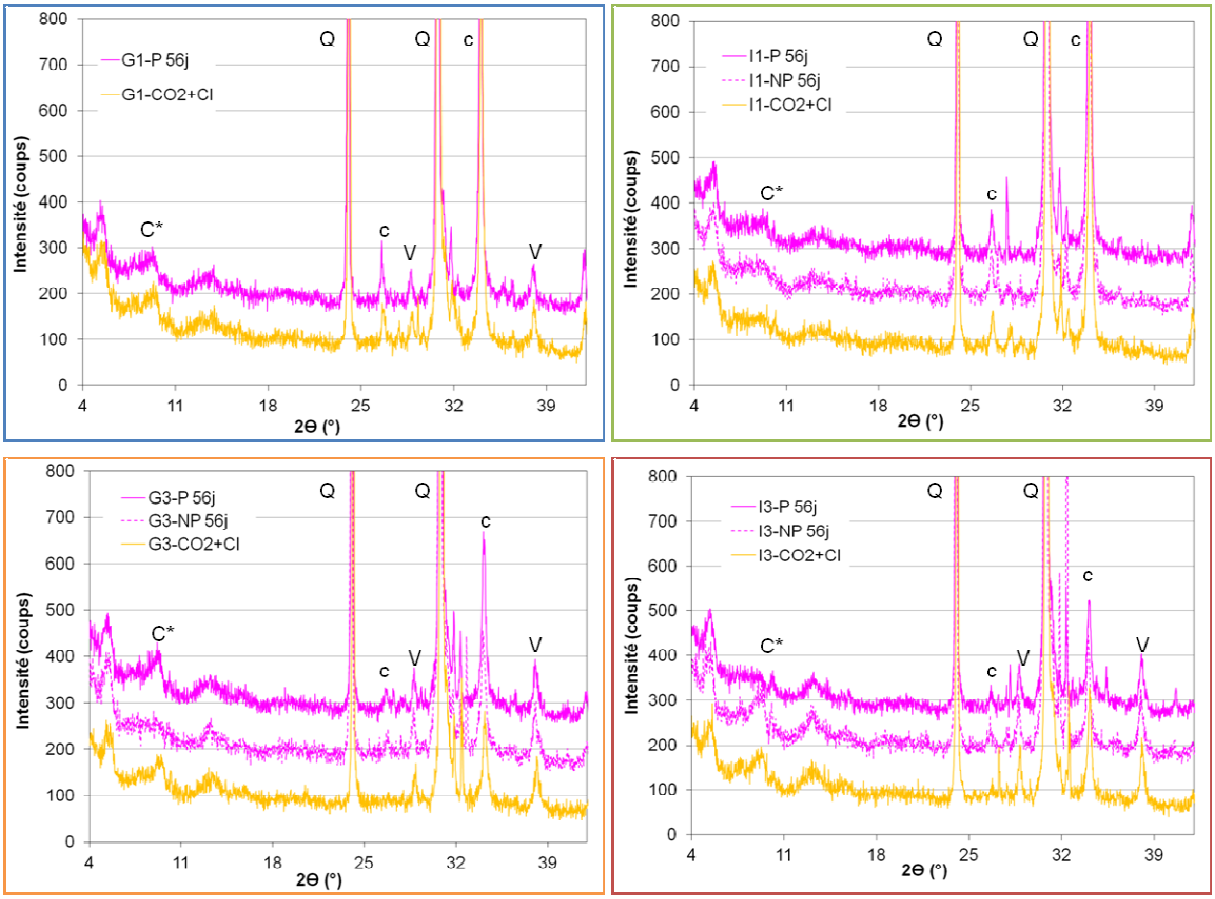


Figure 86 : Résultats des analyses DRX avant traitement (CO2+Cl) et après traitement avec (P 56j) ou sans polarisation (NP 56j).

6.3. Caractérisations au MEB couplé à l'EDS

Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées uniquement pour la durée la plus longue d'immersion ou de polarisation soit 56 jours en estimant que les éventuelles réactions délétères seraient plus significativement mises en évidence.

La Figure 87 montre les cristallisations, et compositions associées, rencontrées sur les éprouvettes G1 et G3 après traitement électrochimique cathodique. La Figure 88 montre les cristallisations, et compositions associées, rencontrées sur les éprouvettes I1 et I3. Les observations montrent que les pores ne sont pas comblés par des néoformations. Une exception est constatée sur l'éprouvette G3 dont deux pores de la zone d'observation sont recouverts d'une cristallisation particulière (Figure 87-b).

Lors des observations des surfaces polies et sur empreintes, des zones riches en soufre ont été détectées sur les éprouvettes I1 et I3. Ici ce sont les pores des éprouvettes G1 et G3 qui contiennent des phases riches en soufre. Par ailleurs les cristaux entourés sur la Figure 87-b ont une composition correspondant aux chloroaluminates de calcium.

Dans la matrice comme à l'interface acier/micro-béton une extraction quasi-complète des ions chlorure est observée (sauf exception, localement, pour l'éprouvette G3, l'élément Cl n'est plus détecté). Un enrichissement en sodium est également observé qui pourrait expliquer la stabilisation du pH sur les éprouvettes polarisées.

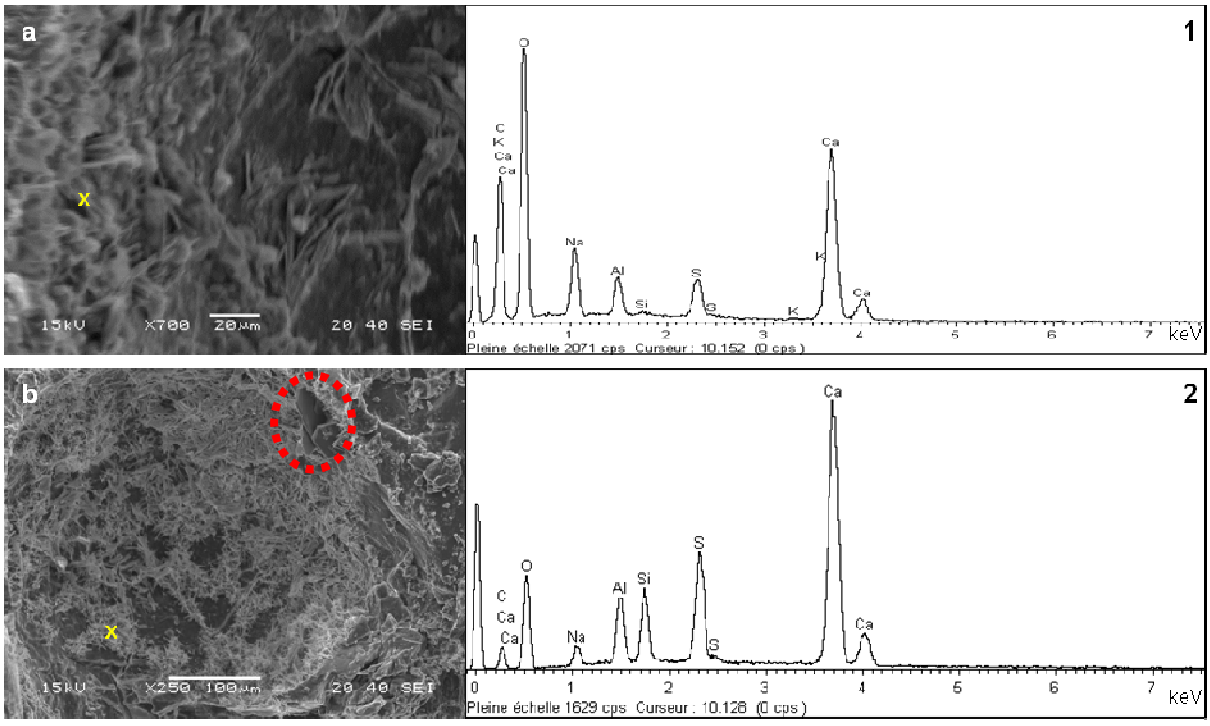


Figure 87 : Images MEB (SEI) et spectres associés des phases cristallisées -a- G=x700 dans l'éprouvette G1 et -b- G=x250 dans l'éprouvette G3 (thaumasite).

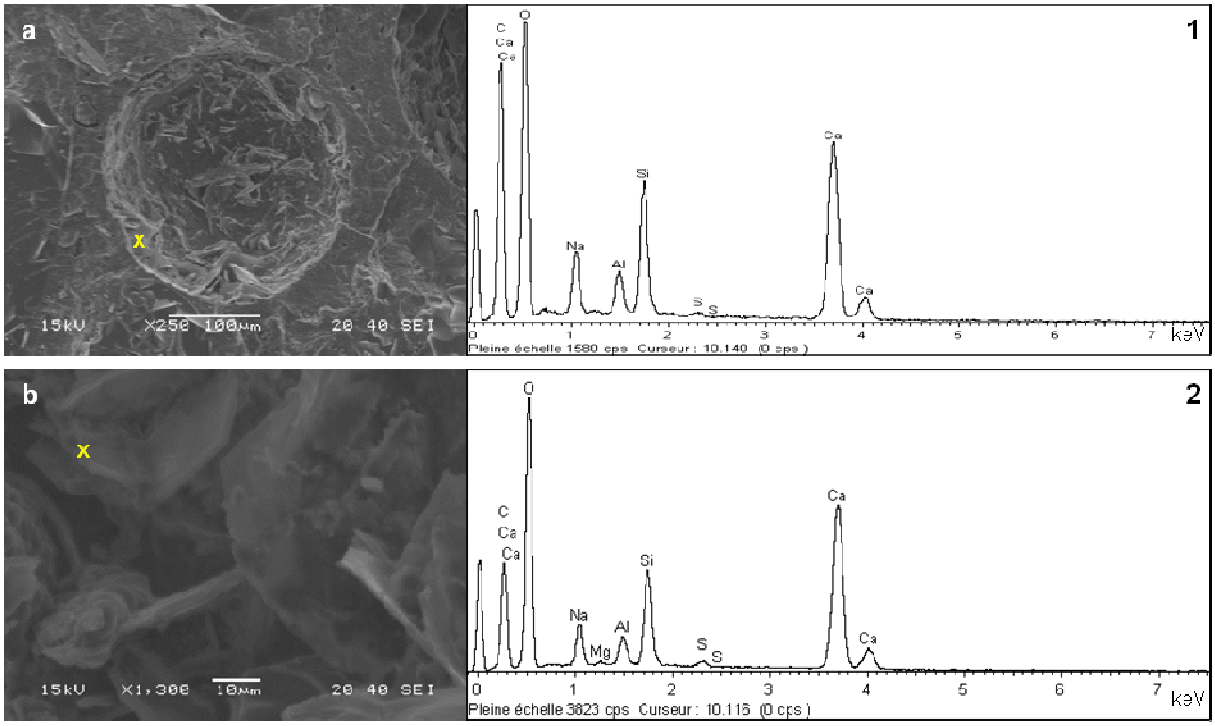


Figure 88 : Images MEB (SEI)et spectres associés des phases cristallisées -a- G=x250 dans l'éprouvette I1 et -b- G=x1 300 dans l'éprouvette I3.

Dans les éprouvettes non polarisées I1, G3 et I3, comme lors des observations à l'interface, sur surfaces polies, l'élément sodium n'est pas détecté ou en faible quantité (G3).

Le soufre est présent en quantité significative dans les éprouvettes I1 et I3. La Figure 89 présente les cristallisations et compositions associées rencontrées sur les éprouvettes non polarisées.

Les résultats des traitements dans l'eau sont présentés en Annexe 7-3.

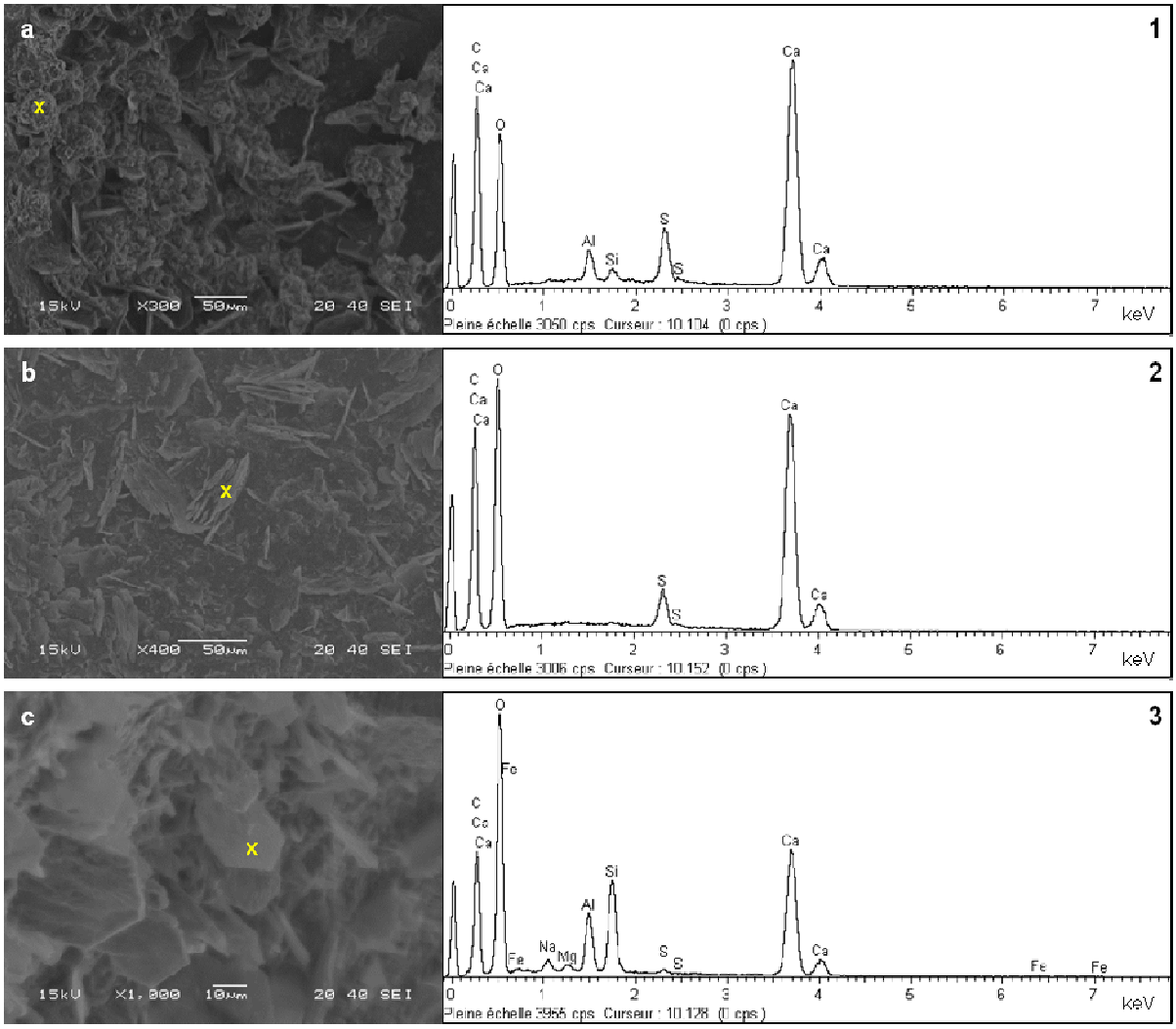


Figure 89 : Images MEB (SEI) et spectres EDS associés des phases cristallisées observées dans les pores des éprouvettes non polarisées -a- G=x300 de l'éprouvette I3 (probablement des sulfoaluminates de calcium) -b- G=x400 de l'éprouvette I1(gypse) et -c- G=x1 000 de l'éprouvette G3.

7. Discussion et conclusions

Dans ce quatrième chapitre, l'efficacité et d'éventuels effets secondaires du traitement électrochimique cathodique (ECE) appliqué à des bétons armés doublement contaminées ($Cl+CO_2$ ou CO_2+Cl) ont été étudiés. La nature de l'électrolyte (solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ou eau) n'ayant pas conduit à des différences majeures en termes d'efficacité, seuls les résultats obtenus dans l'électrolyte $Na_2B_4O_7.10H_2O$, (majoritairement utilisé), seront discutés et comparés aux résultats de la littérature (Chapitre 1).

Le Tableau 21, à partir des résultats présentés dans ce manuscrit, résume les durées de traitement pour lesquelles les différents critères d'efficacité sont atteints. Le Tableau 22 résume les durées pour lesquelles les paramètres de monitoring du traitement (tension électrique) indiquent un changement de comportement .

Tableau 21 : Durées (jours) de traitement nécessaires pour atteindre les différents critères d'efficacité pour les quatre formulations.

Formulations	Critères d'efficacité	Durée du traitement (jours) 3 7 14 28 56
G1	[Cl⁻] < 0,4% masse de ciment	
	[Cl⁻] ≈ stable	
	[Epaisseur de pH > 9] > Ø armature (5mm)	
	E_{Corr} ≈ -200 mV	
	i_{Corr} ≤ 0,1 µA/cm²	
	i_{Corr} stable	
I1	[Cl⁻] < 0,4% masse de ciment	
	[Cl⁻] ≈ stable	
	[Epaisseur de pH > 9] > Ø armature (5mm)	
	E_{Corr} ≈ -200 mV	
	i_{Corr} ≤ 0,1 µA/cm²	
	i_{Corr} stable	
G3	[Cl⁻] < 0,4% masse de ciment	
	[Cl⁻] ≈ stable	
	[Epaisseur de pH > 9] > Ø armature (5mm)	
	E_{Corr} ≈ -200 mV	
	i_{Corr} ≤ 0,1 µA/cm²	
	i_{Corr} stable	
I3	[Cl⁻] < 0,4% masse de ciment	
	[Cl⁻] ≈ stable	
	[Epaisseur de pH > 9] > Ø armature (5mm)	
	E_{Corr} ≈ -200 mV	
	i_{Corr} ≤ 0,1 µA/cm²	
	i_{Corr} stable	

Tableau 22 : Durées (jours) caractéristiques de l'évolution des paramètres du monitoring au cours du traitement.

Formulations	Paramètres de monitoring du traitement cathodique	Durée du traitement (jours) 3	7	14	28	56
G1	Tension max		■	■		
	Tension stabilisée				■	■
I1	Tension max	■	■			
	Tension stabilisée				■	■
G3	Tension max		■	■		
	Tension stabilisée				■	■
I3	Tension max	■	■			
	Tension stabilisée				■	■

Les résultats du Tableau 21, en termes de critères d'efficacité du traitement, montrent que :

- concernant la concentration en ions chlorure, celle-ci est inférieure à la valeur seuil (0,4%) [3] dès 7 jours de traitement pour les formulations I et entre 7 et 14 jours de traitement pour les formulations G. Cette différence s'explique par la teneur initiale en ions chlorure plus importante dans les éprouvettes G ;
- la teneur en ions chlorure est stabilisée (plus d'extraction significative) à partir de 14 jours de traitement pour les quatre formulations ;
- pour atteindre une épaisseur de béton d'enrobage significative autour de l'armature avec un pH supérieur à 9 les durées nécessaires sont plus longues que pour satisfaire le critère de diminution de la concentration en ions chlorure. En effet, pour une épaisseur supérieure au diamètre de l'armature (efficacité visée dans le cas d'un diamètre inférieur à 1 cm, ici le diamètre est égal à 5 mm), la durée est de 14 à 28 jours selon les éprouvettes ;
- le potentiel de corrosion augmente à des valeurs de l'ordre de -200 mV dès 7 jours de traitement pour les formulations I1 et G3, à partir de 14 jours de traitement pour la formulation G1 et seulement à 56 jours de traitement pour la formulation I3 ;
- le courant de corrosion est inférieur ou égal à 0,1 µA/cm² (valeur en dessous de laquelle la corrosion est considérée négligeable) à partir de 14 jours pour les formulations G1, I1 et G3 et à partir de 28 jours pour la formulation I3. Cette durée coincide avec celle nécessaire à l'obtention d'une teneur en ions chlorure qui n'évolue plus. Le courant de corrosion est stable à partir de cette durée de traitement pour la formulation I1, il se stabilise à partir de 28 jours de traitement pour les formulations G1 et G3 et ne se stabilise pas pour la formulation I3 (diminution continue du courant de corrosion au cours du temps de traitement).

En croisant l'ensemble de ces résultats, une durée de traitement de 14 à 28 jours est nécessaire pour atteindre la majorité des critères d'efficacité pour les quatre formulations. Cependant, les caractéristiques des éprouvettes I3 ne semblent pas stabilisées avant 56 jours de traitement puisque leurs caractéristiques électrochimiques ont continué à évoluer jusqu'à la fin du traitement. De plus une évolution particulière de la concentration en ions chlorure est observée. Pour cette formulation, aucun palier n'est observé.

En comparant les résultats du Tableau 21 avec ceux du Tableau 22, il apparait que l'évolution de la tension des éprouvettes au cours du traitement semble pouvoir être reliée à l'évolution de l'extraction des ions chlorures :

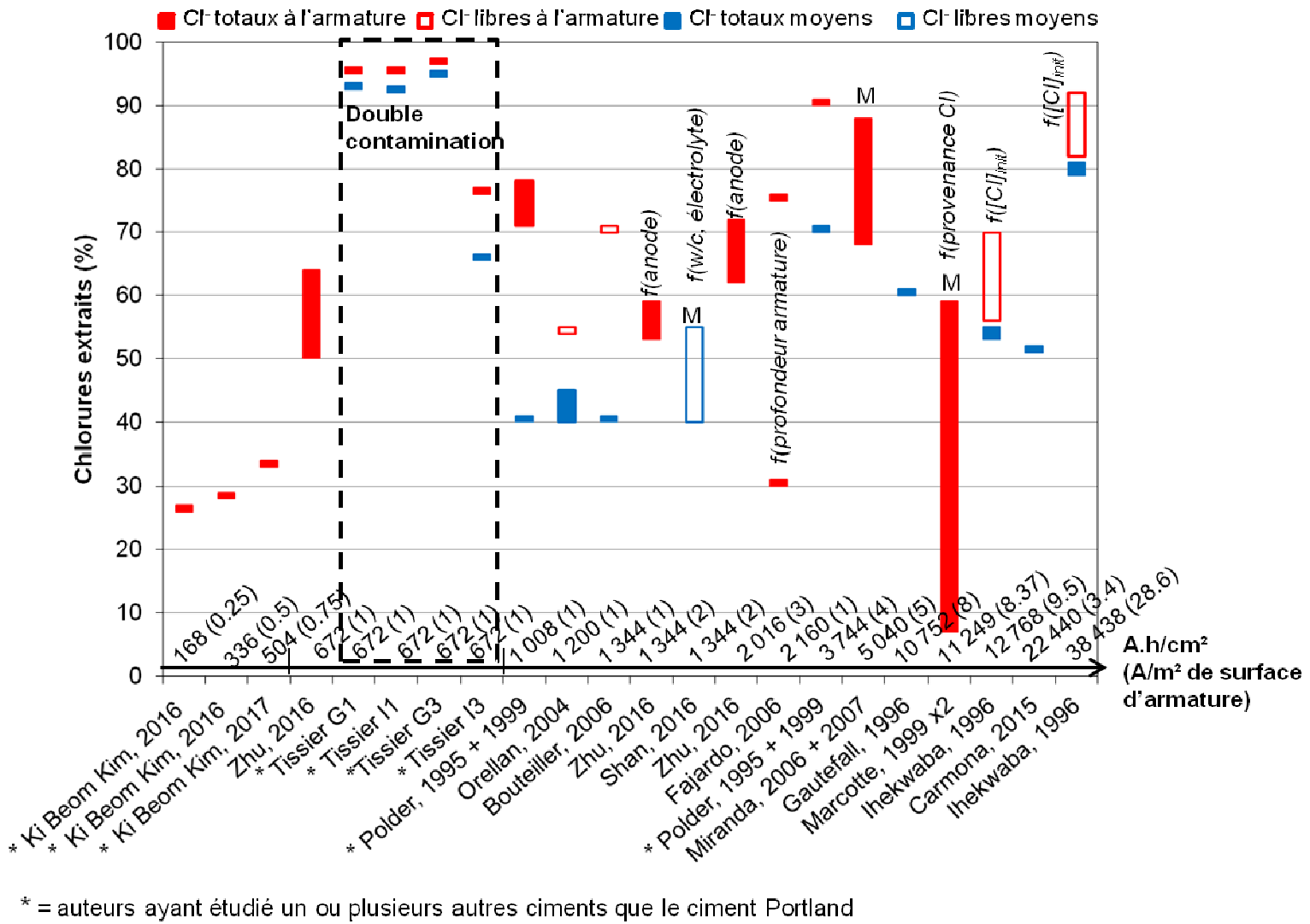
- la valeur maximale de la tension pourrait correspondre à l'extraction de la majorité des ions chlorure (concentration inférieure à la valeur seuil) ;

- la durée à partir de laquelle la tension n'évolue plus de manière significative correspondrait à la durée pour laquelle l'extraction des ions chlorure devient négligeable.

Etudier l'évolution de la tension au cours du traitement permettrait donc de suivre l'évolution de l'extraction des ions chlorure. Il serait très intéressant de vérifier cette hypothèse puisqu'elle permettrait un moyen simple et non destructif (contact à l'armature déjà effectué pour l'application du traitement) pour suivre de manière globale la progression de l'efficacité du traitement.

La Figure 90 présente des résultats en termes d'efficacité d'extraction en ions chlorure (totaux et libres ; au niveau de l'armature et moyennés sur l'enrobage béton) en fonction de la charge totale de courant. Ces résultats, issus de la littérature, prennent en compte un traitement électrochimique cathodique galvanostatique appliqué à des mortiers ou à des bétons armés contaminés uniquement par des ions chlorure et essentiellement pour des formulations à base de ciment Portland (les ciments aux laitiers sont indiqués par un astérisque devant le nom de l'auteur sur l'axe des abscisses). D'après la Figure 90, les pourcentages d'extraction en ions chlorure sont majoritairement compris entre 25 et 90% et la tendance d'une augmentation de l'efficacité d'extraction lorsque la charge totale augmente semble se dégager.

Les résultats d'extraction des ions chlorure obtenus dans le cas d'une double contamination du béton armé (CO_2+Cl et Cl+CO_2) présentés dans ce manuscrit ont été ajoutés à la Figure 90 à des fins de comparaison. Les résultas obtenus à 28 jours ont été représentés car après cette durée, l'efficacité du traitement n'évolue plus. Pour les formulations G1, I1 et G3, la quantité de chlorures extraits (voisine de 95%) est supérieure à celle attendue en prenant en compte la tendance de l'évolution des pourcentages d'extraction en fonction de la charge totale. Ce résultat pourrait en partie s'expliquer par la libération de la majorité des ions chlorure durant la carbonatation rendant leur extraction plus facile. Pour la formulation I3, le pourcentage d'extraction (76% des chlrorures totaux à l'armature) est inférieur aux trois formulations précédentes mais il reste cohérent avec la tendance observée.



* = auteurs ayant étudié un ou plusieurs autres ciments que le ciment Portland

Figure 90 : Comparaison de l'efficacité du traitement en terme d'extraction des ions chlorure (au niveau de l'armature ou moyenné sur l'épaisseur totale d'enrobage) en fonction de la charge totale imposée sur des bétons ou mortiers (M) armés.

A l'autopsie des éprouvettes, l'observation d'une zone noirâtre autour de l'armature est cohérente avec les observations de Vennesland et al. [43] et Marcotte et al. [44]. Les résultats de cette étude permettent d'identifier un mélange de magnétite et de rouille verte. La mise à l'air de cette interface provoque l'oxydation de la rouille verte après 24 h accompagnée d'une modification de couleur de cette zone (couleur orangée).

Les résultats obtenus par microspectrométrie Raman lors des suivis *in situ* ont mis en évidence, au cours du traitement cathodique, la formation de la magnétite qui est une phase stable. Ce résultat a également été publié par Miranda et al. [55]. Cependant dans la majorité des analyses Raman, de la rouille verte résiduelle est encore détectée, ce qui met en évidence la production toujours active d'ions Fe^{2+}. Ainsi, après le traitement électrochimique cathodique, la corrosion est globalement ralentie mais très localement toujours active (la corrosion n'est pas stoppée et la repassivation n'est pas démontrée). Ce résultat, obtenu pour des durées de traitement inférieures à 14 jours, mériterait d'être confirmé sur des durées de traitement plus longues.
Sur les surfaces polies des éprouvettes traitées 56 jours, les analyses ex-situ ont mis en évidence de la ferrihydrite sur l'éprouvette G1 semblant toujours plus réactive que les autres formulations après traitement pour lesquelles de la magnétite a été détectée.

Le comportement particulier des éprouvettes I3, mis en évidence par les différentes techniques d'analyses, n'a pas pu être complètement expliqué car la corrosion des éprouvettes I3 est très variable d'une éprouvette à l'autre. Cette différence de comportement est constatée dès les caractérisations avant traitement, avec l'observation d'une corrosion très hétérogène (soit homogène soit piqûrante malgré la carbonatation) selon les éprouvettes. Cette hétérogénéité est également observée après traitement. Les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A montrent la formation de sulfures de fer (mackinawite) qui se retrouve également sous forme d'inclusions dans les produits de corrosion des surfaces polies.

Les différentes techniques d'analyses macroscopique (porosité accessible à l'eau, module dynamique de déformation longitudinale, DRX, analyses thermiques) n'ont révélé aucune différence significative des caractéristiques du micro-béton avant et après traitement.

Cependant, les analyses effectuées par MEB/EDS ont mis en évidence un enrichissement en Ca, Na, Al et Si dans les produits de corrosion et au voisinage de l'armature. Ces résultats rejoignent les observations rapportées dans plusieurs études [43, 45, 48] dans lesquelles un enrichissement en Ca, Na, Si et Al ainsi que K a été constaté à l'interface.

Cependant, la migration de composants du ciment est souvent reliée à la décomposition des C-S-H [45, 60, 85], or dans le cas de cette étude la quantité en C-S-H est en grande partie transformée avant traitement par la carbonatation. Les analyses ex-situ par microspectrométrie Raman ont mis en évidence la présence de sels fluorescents dans la fissure observée systématiquement dans la couche de produits de corrosion parallèlement à l'interface. Ces sels pourraient provenir, de la dissolution de composants du ciment que l'on suppose aussi responsable des difficultés rencontrées lors du suivi *in situ* des éprouvettes G1.

En résumé, le traitement électrochimique cathodique appliqué a extrait la majorité des ions chlorure comme l'attestent les dosages pour la matrice et les analyses MEB/EDS et la microspectrométrie Raman pour les produits de corrosion. Une augmentation du pH à l'interface acier/micro-béton est constatée à travers les tests colorimétriques (phénolphtaléine) et la formation de magnétite. L'utilisation d'un électrolyte tamponné permet d'obtenir une relation entre la tension appliquée et la quantité de chlorures extraits. Les différentes analyses effectuées ne rapportent pas de modifications substantielles des caractéristiques de la matrice cimentaire. Les courants et potentiels de corrosion correspondent à une corrosion négligeable des armatures même si les produits de corrosion analysés *in situ* signent une corrosion active localement.

Chapitre 5. Durabilité

Chapitre 5. Durabilité

1. Introduction

Ce cinquième chapitre correspond à l'étude de la durabilité du traitement électrochimique cathodique (ECE) (durées de suivi présentées sur le Tableau 6) et concerne la phase 3 du programme expérimental (Figure 91). Trois éprouvettes représentatives de chacune des étapes de la phase 1, ainsi que l'ensemble des éprouvettes disponibles après la phase 2, ont été placées en enceinte climatique avec un cyclage en humidité relative à 20°C (1 semaine à 92%HR et 2 semaines à 60%HR) dans le but d'activer la corrosion. La durabilité du traitement est étudiée par comparaison des résultats obtenus sur les éprouvettes polarisées (P), pendant les différentes durées de traitement et dans les deux électrolytes, à ceux obtenus sur les éprouvettes immergées sans polarisation (NP), ainsi que sur les éprouvettes de la phase 1 (saines (S), contamination simple (Cl ou CO_2), contamination double (Cl+CO_2 ou CO_2+Cl)).

Les analyses effectuées sont les suivantes :

- étude non destructive (pour l'ensemble des éprouvettes) de l'évolution des caractéristiques électrochimiques au cours du temps (3 échéances : DU0, DU1 et DU2) ;
- étude destructive en microscopie électronique à balayage de l'interface acier/micro-béton (15 semaines après l'échéance DU1) pour une éprouvette polarisée dans la solution de disodium de tetraborate pendant 56 jours (P 56j) et une éprouvette immergée dans l'eau sans polarisation pendant 56 jours (NP eau 56j) pour les quatre formulations ;
- étude destructive de l'évolution du pH de l'enrobage au voisinage de l'armature par tests à la phénolphtaléine sur les éprouvettes précédemment découpées.

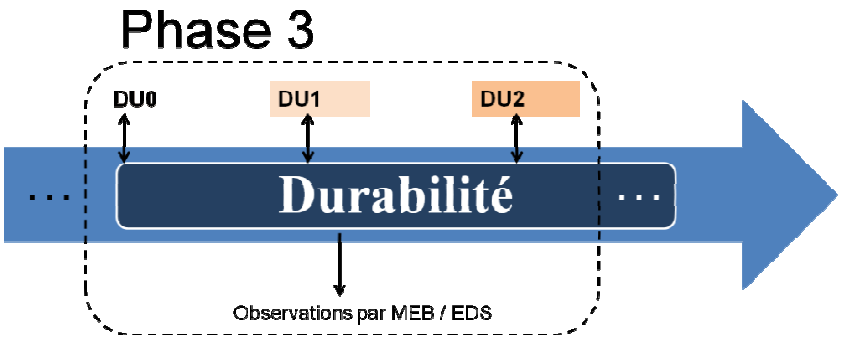


Figure 91 : Etude de la durabilité du traitement cathodique (phase 3 du programme expérimental).

Par ailleurs, des analyses par microspéctromètrie Raman sont également effectuées sur les cellules spécifiques au suivi *in situ,* afin d'étudier la durabilité du traitement. Quelques mois après la fin du traitement, les interfaces sont polies et isolées d'un contact direct avec l'air par une nouvelle lame de verre. Les éprouvettes sont ensuite immergées dans l'eau (jusqu'à 5 mm en dessous du niveau d'observation de l'interface) et l'évolution de la corrosion est étudiée.

Dans un premier temps, les résultats du suivi des caractéristiques électrochimiques sont présentés, correspondant à un suivi non destructif envisageable après traitement d'une structure. Dans un second temps, l'évolution de l'épaisseur des produits de corrosion à l'interface acier/micro-béton, ainsi que de leur composition élémentaire, est discutée à l'aide des observations en MEB couplées à l'EDS. L'évolution du pH est également discutée. Enfin la nature des phases de produits de corrosion ainsi que leur stabilité sont déterminées à partir des résultats obtenus en microspectrométrie Raman.

2. Evolution des caractéristiques électrochimiques

Les Figure 92 et Figure 93 comparent les résultats des mesures électrochimiques effectuées sur les éprouvettes traitées pendant 14, 28 et 56 jours[8)] afin d'étudier la durabilité du traitement. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur les éprouvettes saines, doublement contaminées (non traitées) et immergées pendant 56 jours. Les résultats obtenus avec l'électrolyte « eau » sont présentés en Annexe 9.

Concernant le potentiel de corrosion (Figure 92), d'une manière générale, le potentiel des éprouvettes traitées par polarisation cathodique, le potentiel mesuré reste de l'ordre de -200 mV. Ces valeurs sont similaires à celles obtenus sur les éprouvettes saines. Pour les éprouvettes immergées 56 jours et non polarisées, le potentiel de corrosion est initialement plus proche des valeurs obtenues pour les éprouvettes doublement contaminées, puis il se stabilise à des valeurs moins électronégatives, et proches de celles obtenues avec les éprouvettes saines. Pour les éprouvettes doublement contaminées et non traitées, le potentiel est de l'ordre de -400 mV. Un comportement particulier est mis en évidence sur les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A, pour lesquelles le potentiel de corrosion des éprouvettes saines est initialement significativement électronégatif (de l'ordre de -600 mV) puis se stabilise à des potentiels de corrosion de l'ordre de -100 mV. Leur potentiel de corrosion initialement fortement électronégatif avait était expliqué par la consommation

[8)] Les résultats du chapitre 4 ont montré que 14 jours était la durée minimale de traitement pour que ce dernier soit efficace. Pours les durées de traitement inférieures voir l'Annexe 9.

d'oxygène par les sulfures présents dans ce type de ciment. Il est donc possible d'expliquer la stabilisation du potentiel de corrosion de ces éprouvettes à des valeurs moins électronégatives, par le fait que l'ensemble des sulfures disponibles ont réagi (déjà oxydés) et ne consomment plus d'oxygène.

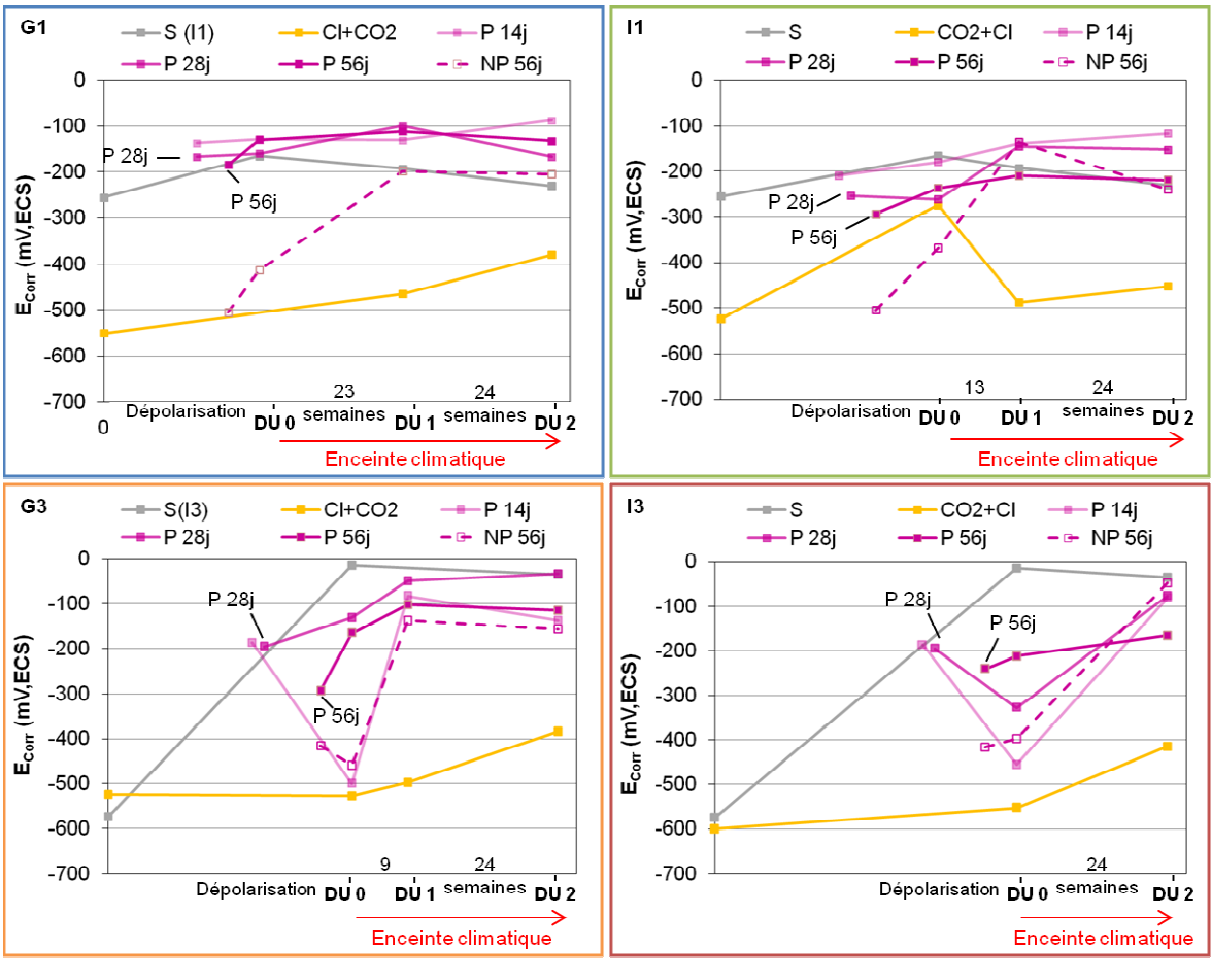


Figure 92 : Evolution du potentiel de corrosion au cours du temps pour des éprouvettes saines (S), doublement contaminées (Cl+CO2 ou CO2+Cl), immergées 56 jours dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (NP 56j) et polarisées cathodiquement pendant 14, 28 et 56 jours (P 14j, P 28j et P 56j) ; période de suivi en enceinte climatique avec cycles HR% imposés.

Ces résultats mettent en évidence la stabilisation des potentiels de corrosion des éprouvettes polarisées et immergées, à des valeurs correspondant à un risque de corrosion négligeable. Ce phénomène peut s'expliquer par la quantité beaucoup moins importante d'ions chlorure dans ces éprouvettes. Cependant, le potentiel de corrosion des éprouvettes doublement contaminées devient également moins électronégatif après mise en enceinte de vieillissement (sauf cas particulier obtenu sur les éprouvettes I1). Il est donc possible de s'interroger sur l'efficacité des cycles d'humidité relative pour obtenir des conditions d'exposition suffisamment « agressives » pour activer la corrosion et exacerber les différences de comportements entre éprouvettes traitées et non traitées.

Concernant l'évolution du courant de corrosion (Figure 93), d'une manière générale, les éprouvettes traitées par polarisation cathodique pendant 14 à 56 jours conservent un courant de corrosion inférieur à 0,1 µA/cm² pendant la durée du suivi après traitement. Ce courant de corrosion est de l'ordre de celui des éprouvettes saines pour les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM I. Pour les éprouvettes traitées fabriquées avec le ciment CEM III/A, le courant de corrosion est supérieur aux valeurs obtenues sur les éprouvettes saines pour lesquelles le courant de corrosion a diminué à des valeurs de l'ordre de 0,001 µA/cm² au cours de l'étude de durabilité.

Pour les éprouvettes immergées 56 jours et non polarisées le courant de corrosion (de l'ordre de 1 µA/cm²) est proche de celui des éprouvettes doublement contaminées. Malgré un potentiel moins électronégatif que pour les éprouvettes avant traitement, la corrosion des éprouvettes immergées reste active.

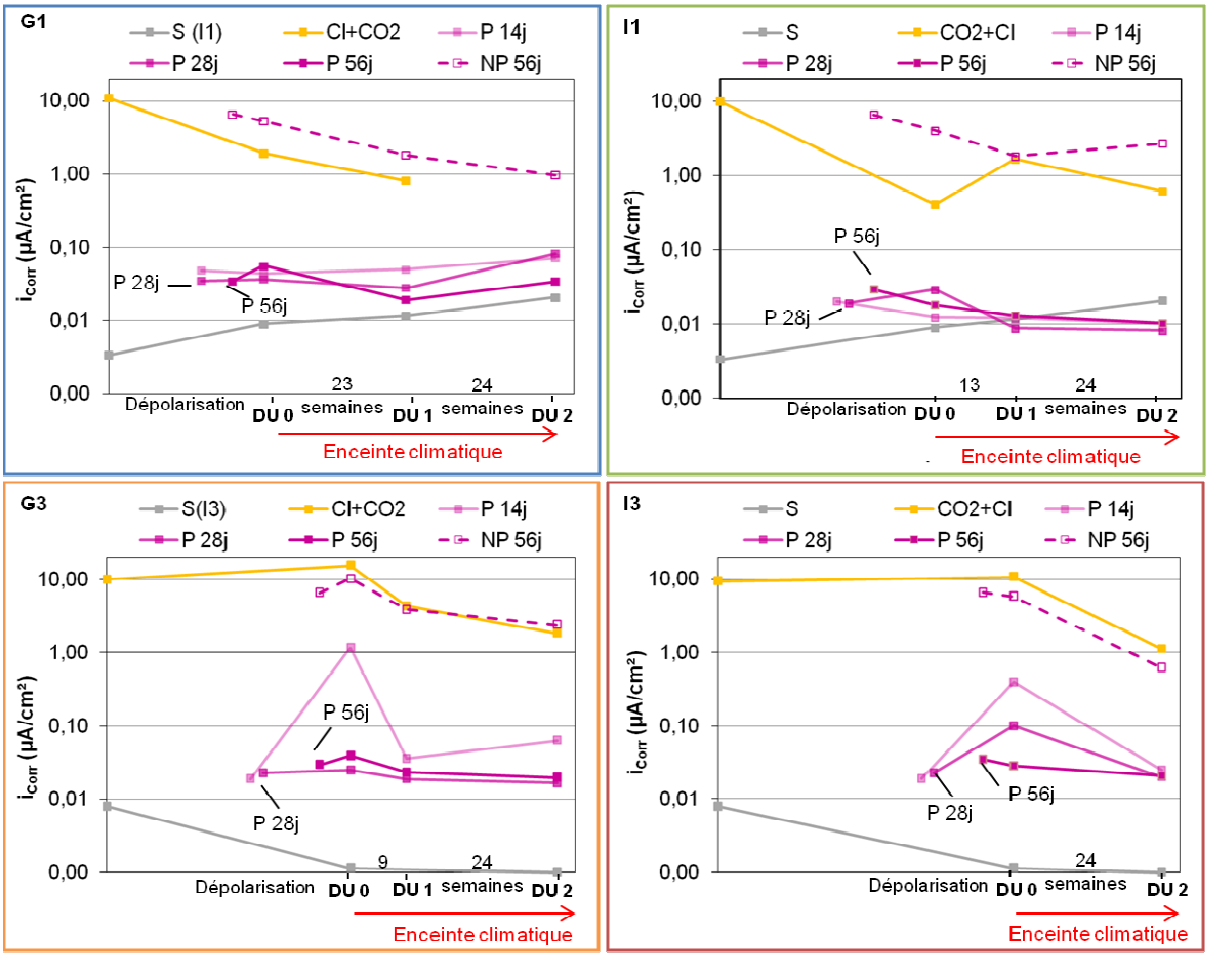


Figure 93 : Evolution du courant de corrosion au cours du temps pour des éprouvettes saines (S), doublement contaminées (Cl+CO2 ou CO2+Cl), immergées 56 jours dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (NP 56j) et polarisées cathodiquement pendant 14, 28 et 56 jours (P 14j, P 28j et P 56j) ; période de suivi en enceinte climatique avec cycles HR% imposés.

Ces résultats semblent donc démontrer que le traitement électrochimique cathodique reste efficace sur ces durées de suivi (4 à 12 mois). Comme discuté dans le Chapitre 4 les résultats obtenus sur les éprouvettes immergées non polarisées, montrent que l'extraction des ions chlorure n'est pas suffisante à la stabilisation de l'état de corrosion des armatures à un niveau de corrosion négligeable. En effet, l'augmentation du pH autour de l'armature est également nécessaire.

Un suivi de plus longue durée ou dans des conditions d'exposition plus aggressives serait toutefois nécessaire à la poursuite de l'étude de la durabilité du traitement.

3. Evolution du pH

Des tests colorimétriques à la phénolphtaléine ont été effectués sur la partie c des éprouvettes 9 semaines avant l'échéance DU2. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 94. Pour les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM I, l'épaisseur de l'anneau ne semble pas avoir évolué de manière significative tandis que pour les éprouvettes G3 et I3, celle-ci a diminué d'environ 0,5-0,8 mm. De plus pour les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM I, la période de suivi est plus importante (9 à 11 mois) que pour les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A (6 à 8 mois). L'augmentation du pH par formation d'OH^- à l'interface acier/micro-béton semble donc moins durable lorsque le ciment CEM III/A est utilisé. Des comportements différents de migration des cations vers l'armature et de réalcalinisation associée pourraient être à l'origine de cette différence de comportement. Il serait intéressant d'étudier l'évolution du pH sur une durée plus longue et d'essayer de préciser les réactions associées.

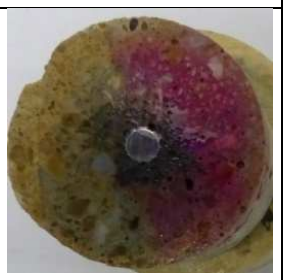
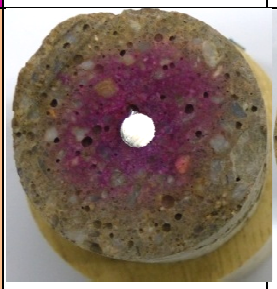
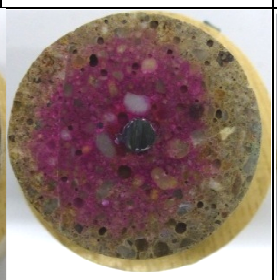
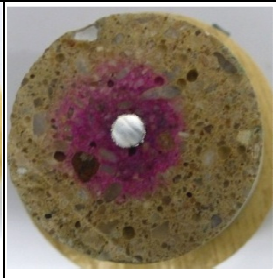
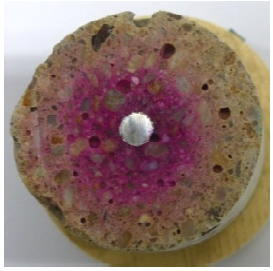
	G1	I1	G3	I3
P 56j				
Durab				
	≈ 11mois dont 7 en enceinte	≈ 9 mois dont 5 en enceinte	≈ 8 mois dont 5 en enceinte	≈ 6 mois dont 2 en enceinte

Figure 94 : Résultats des tests à la phénolphtaléine obtenus juste après traitement de polarisation cathodique pendant 56 jours et plusieurs mois après la fin de ce traitement.

4. Evolution des produits de corrosion

4.1. Autopsies

Les observations de l'interface acier/micro-béton après ouverture des éprouvettes (Figure 95) ont permis de constater, qu'après les périodes de maintien en enceinte climatique, pour les quatre formulations d'éprouvettes, le halo gris-bleuté observé autour des armatures sur les éprouvettes polarisées n'est plus présent. En revanche des zones de couleur rouille sont observées autour de l'armature. Ces résultats semblent donc confirmer que le halo observé juste après traitement, correspondait à des produits de corrosion, probablement de la rouille verte. Après l'arrêt du traitement, ceux-ci seraient oxydés par perméation de l'oxygène à travers le béton et changeraient donc de couleur. Par ailleurs, il a été constaté, lors de l'ouverture de ces éprouvettes par fendage, que pour les quatre éprouvettes immergées dans l'eau sans polarisation pendant 56 jours, du micro-béton restait adhérent à l'armature alors que pour les éprouvettes polarisées pendant 56 jours l'interface acier/micro-béton était propre (Figure 96). Ceci pourrait témoigner d'une modification des caractéristiques mécaniques de l'interface acier/béton, en relation avec les fissures présentes dans la couche de corrosion signalées dans la partie 5 du Chapitre 4.

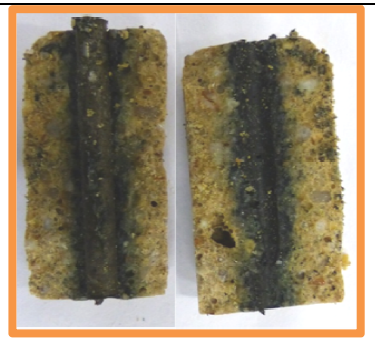
	G1	I1	G3	I3
P 56j (2 éprouvettes)				
Durab (1 éprouvette)				
	≈ 11mois dont 7 en enceinte	≈ 9 mois dont 5 en enceinte	≈ 8 mois dont 5 en enceinte	≈ 6 mois dont 2 en enceinte

Figure 95 : Observations macroscopiques de l'interface acier/micro-béton après arrêt du traitement de polarisation cathodique de 56 jours et plusieurs mois après arrêt de ce traitement.

	G1	I1	G3	I3
P 56j				
NP eau 56j				

Figure 96 : Armatures après ouverturepar fendage des éprouvettes polarisées (P 56j) et immergées dans l'eau sans polarisation (NP eau 56j).

4.2. Caractérisations au MEB couplé à l'EDS

Les Figure 97, Figure 98, Figure 100 et Figure 101 présentent les résultats des observations par MEB/EDS effectuées au cours du suivi de la durabilité, obtenus dans des zones représentatives. Les observations ont été effectuées sur une éprouvette polarisée cathodiquement pendant 56 jours dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (P 56j), et sur une éprouvette immergée dans l'eau pendant 56 jours (NP eau 56j) pour chacune des quatre formulations afin d'étudier les deux cas le cas de conditions de traitements « maximales » à celui des conditions « minimales ». La Figure 97 présente les résultats obtenus sur les éprouvettes G1. Les épaisseurs moyennes de produits de corrosion des deux éprouvettes caractérisées (P 56j et NP eau 56j) augmentent de quelques micromètres dans le cas des éprouvettes P 56j et d'une quinzaine de micromètres dans le cas des éprouvettes NP eau 56j, par rapport aux éprouvettes caractérisées juste après traitement. Cependant, ces écarts restent relativement faibles et pourraient être uniquement dus aux hétérogénéités de corrosion sur la hauteur de l'éprouvette. Les compositions élémentaires majoritaires correspondent également à celles obtenues lors des caractérisations après arrêt du traitement. Sur l'éprouvette G1 NP eau 56j (image b Figure 97) deux nuances de gris sont

observées sur l'épaisseur de corrosion. Le deuxième liseré (côté métal) pourrait alors correspondre à une reprise de corrosion. Les compositions de ces deux liserés sont cependant similaires.

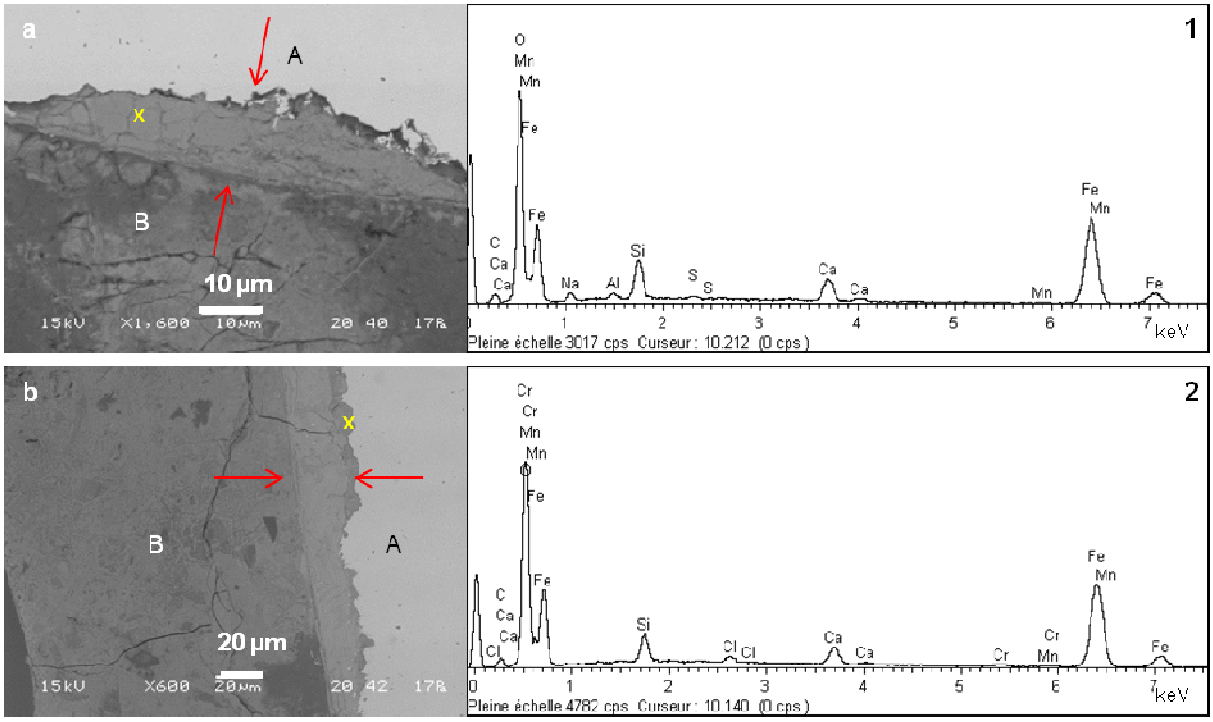


Figure 97 : Images MEB (BEIC) et spectres EDS associés –a- G=x1600 d'une zone de corrosion sur une éprouvette G1 traitée par polarisation cathodique pendant 56 jours, après 32 semaines en enceinte climatique et –b- G=x600 d'une zone de corrosion d'une éprouvette G1 immergée dans l'eau pendant 56 jours après 32 semaines en enceinte climatique.

La Figure 98 présente les résultats obtenus sur les éprouvettes I1. Les mêmes observations que pour les éprouvettes G1 sont faites concernant l'évolution des épaisseurs de corrosion moyennes et des compositions élémentaires majoritaires.

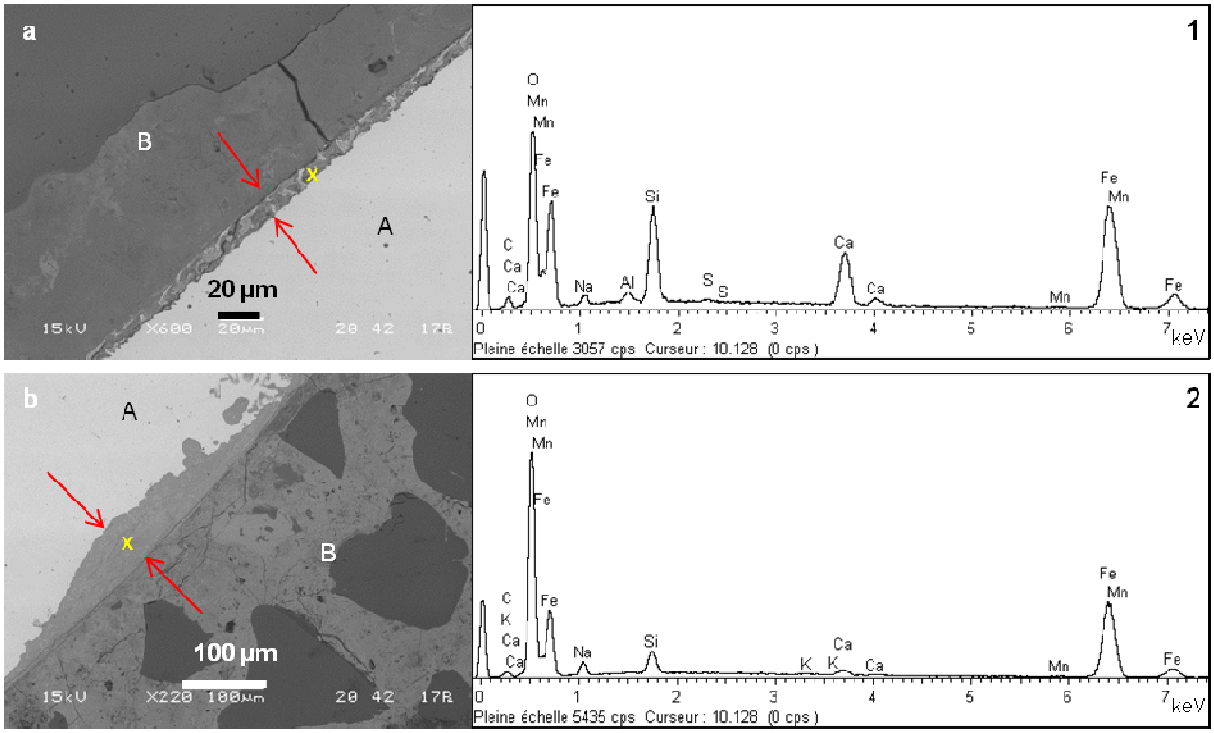


Figure 98 : Images MEB (BEIC) et spectres EDS associés –a- G=x1600 d'une zone de corrosion sur une éprouvette I1 traitée par polarisation cathodique pendant 56 jours, après 24 semaines en enceinte climatique et –b- G=x600 d'une zone de corrosion d'une éprouvette I1 immergée dans l'eau pendant 56 jours après 24 semaines en enceinte climatique.

Cependant, très localement des zones d'épaisseur de corrosion importante et riche en Cl sont observées (Figure 99). L'aspect et le relief de ces zones de corrosion traduisent probablement une corrosion s'étant développée après découpe et polissage de l'éprouvette. Cette reprise de corrosion n'est pas observée sur les éprouvettes polarisées et des chlorures sont présents en quantité importante ce qui met en évidence le caractère réactif des éprouvettes uniquement immergées dans l'eau.

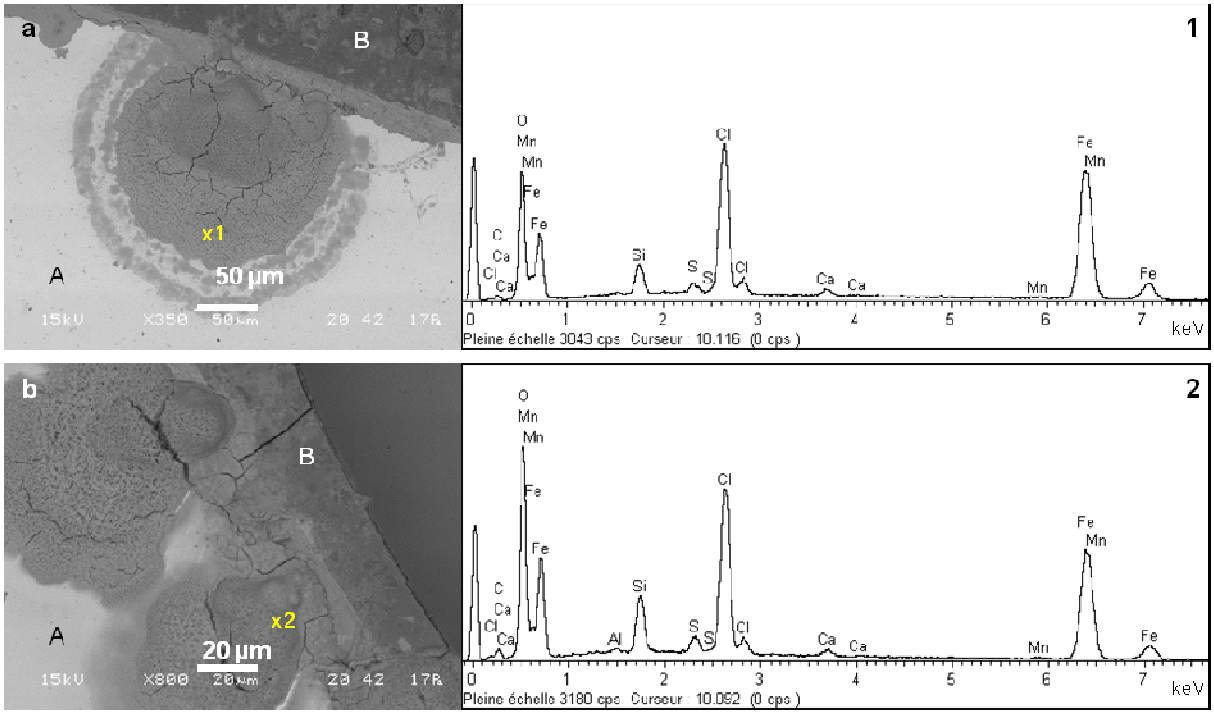


Figure 99 : Images MEB (BEIC) et spectres EDS associés de zone de reprise de corrosion observées localement –a- G=x350 sur l'éprouvette I1 immergée dans l'eau pendant 56j après 24 semaines en enceinte climatique et –b- G=x800 sur l'éprouvette G3 immergée dans l'eau pendant 56j après 21 semaines en enceinte climatique.

La Figure 100 présente les résultats obtenus sur les éprouvettes G3. Concernant les épaisseurs moyennes de corrosion, celles-ci ne varient pas sur les éprouvettes P 56j et peu sur les éprouvettes NP eau 56j. Concernant, la composition élémentaire majoritaire des produits de corrosion, un liseré riche en aluminium est observé sur les éprouvettes P 56j au dessus du liseré de composition commune à l'ensemble des éprouvettes. Dans l'empreinte les zones de cristallisation observées sur les fractures G3 sont également riches en Al. Pour l'éprouvette NP eau 56j, du soufre est détecté en quantité significative dans le liseré de corrosion.

Enfin, localement, des zones d'épaisseurs de corrosion plus importantes et riches en Cl, comparables à celles rencontrées sur les éprouvettes I1, sont observées sur l'éprouvette NP eau 56j (Figure 99). Ces zones traduisent le caractère réactif des éprouvettes immergées sans polarisation. Cela pourrait sigifier que l'immersion sans polarisation ne permet pas d'extraire les ions chlorure au contact de l'armature, dans les produits de corrosion.

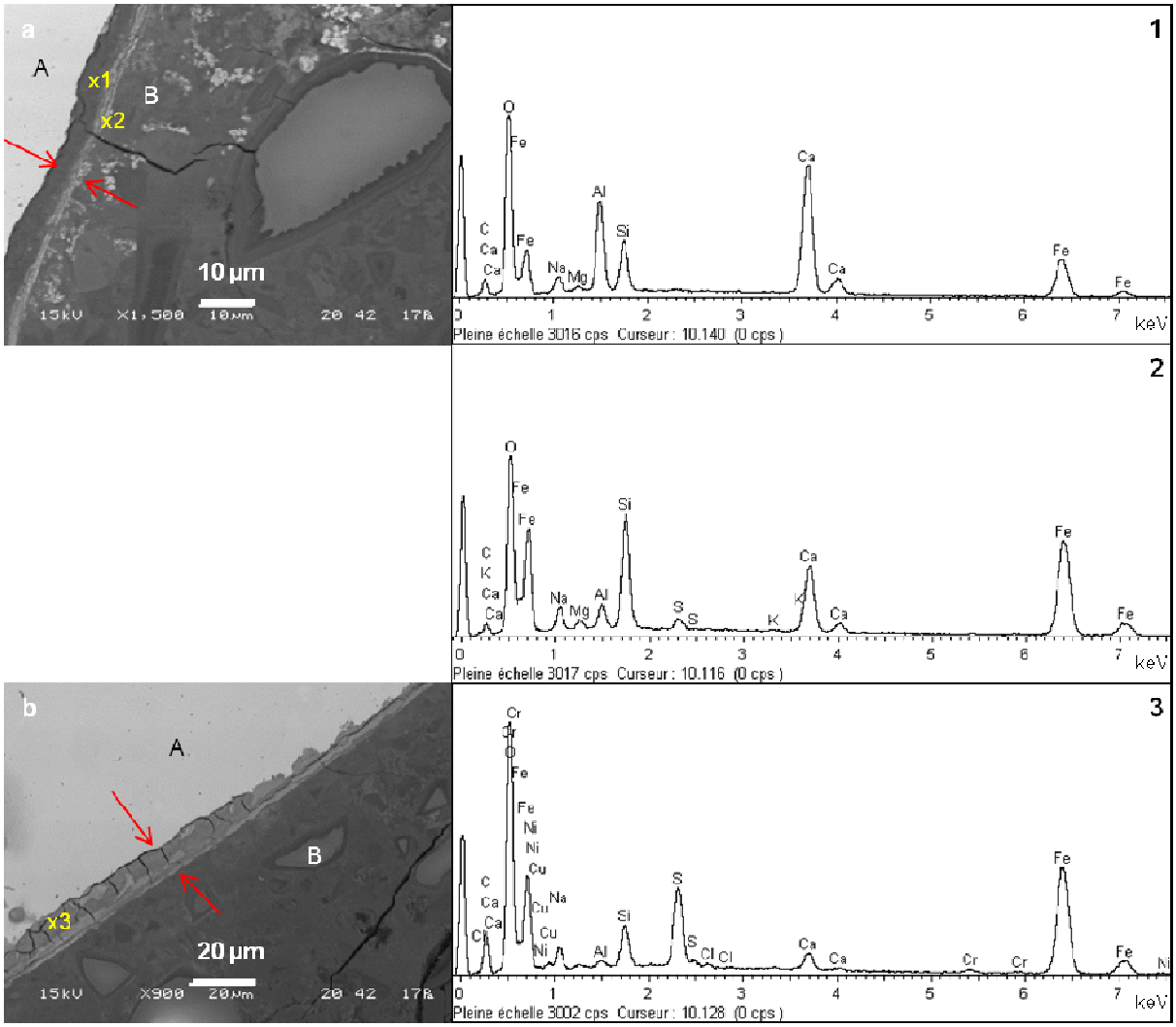


Figure 100 : Images MEB (BEIC) et spectres EDS associés –a- G=x1600 d'une zone de corrosion sur une éprouvette G3 traitées par polarisation cathodique pendant 56 jours, après 21 semaines en enceinte climatique et –b- G=x600 d'une zone de corrosion d'une éprouvette G3 immergée dans l'eau pendant 56 jours après 21 semaines en enceinte climatique.

Enfin, la Figure 101 présente les résultats obtenus pour les éprouvettes I3. Pour ces éprouvettes peu d'évolution de l'épaisseur ou de la composition élémentaire des produits de corrosion est observée. Cependant, l'état de corrosion de ces éprouvettes étant initialement hétérogène, il est difficile de conclure quant à leur stabilité.

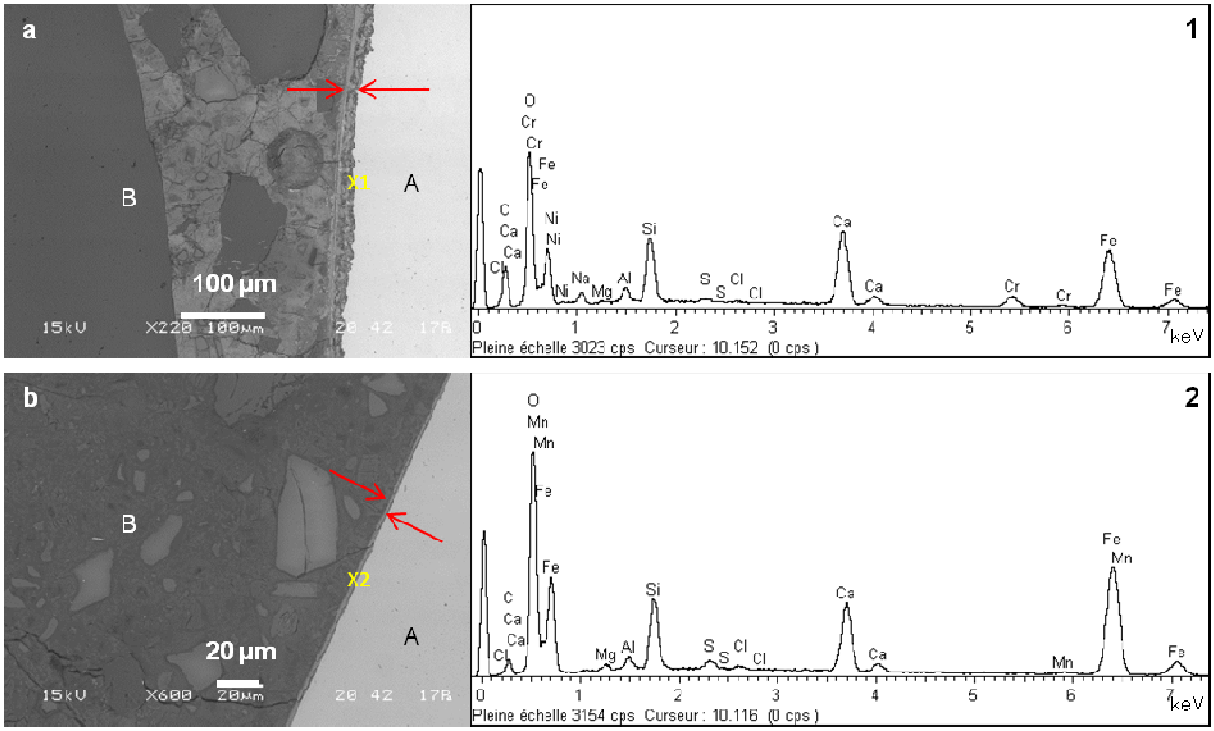


Figure 101 : Images MEB (BEIC) et spectres EDS associés –a- G=x1600 d'une zone de corrosion sur une éprouvette I3 traitées par polarisation cathodique pendant 56 jours, après 12 semaines en enceinte climatique et –b- G=x600 d'une zone de corrosion d'une éprouvette I3 immergée dans l'eau pendant 56 jours après 12 semaines en enceinte climatique.

Le Tableau 23 résume l'état de corrosion à l'interface acier/micro-béton sur ces éprouvettes. Les valeurs sont données comme ordre de grandeur puisqu'estimées à partir d'observations visuelles globales.

Tableau 23 : Tableau récapitulatif de l'évolution du pourcentage d'interface corrodée observé sur surface polie (SP) et fracture (F) ainsi que des épaisseurs de produits de corrosion après traitement électrochimique cathodique (P 56j) et lors du suivi de durabilité pour les éprouvettes polarisées 56 jours (Durab P 56j) et pour celles immergées dans l'eau pendant 56 jours (Durab NP eau 56j).

		% armature corrodée (SP / F)	épaisseur moyenne (µm)	épaisseur max (µm)	épaisseur min (µm)
P 56j	**G1**	100 / 80	5	10	1
	I1	80 / 70	5	50	1
	G3	80 / 95	10	20	5
	I3	90 / 40	10	30	1
Durab P 56j	**G1**	100 / 70	10	20	5
	I1	90 / 70	10	25	1
	G3	95 / 80	8	20	5
	I3	95 / 70	20	50	1
Durab NP eau 56j	**G1**	70 / 70	20	80	2
	I1	100 / 80	20	200	5
	G3	100 / 80	20	50	10
	I3	40 / 70	5	10	1

Ces résultats montrent clairement une réactivité plus importante des éprouvettes NP eau 56j en particulier des éprouvettes I1 et G3 après ouverture sur lesquelles des piqûres riches en Cl sont observées. Pour les éprouvettes polarisées une augmentation de l'épaisseur moyenne de la couche de corrosion après le maintien en enceinte climatique est notée même si les hétérogénéités d'épaisseur restent importantes.

Afin d'obtenir des résultats plus contrastés entre les éprouvettes polarisées et celles non polarisées il serait donc intéressant, comme souligné précédemment, de soumettre les éprouvettes à des conditions d'exposition plus agressives.

4.3. Analyses *in situ* au microspectromètre Raman

Les éprouvettes suivies au Raman ont été re-polies et ré-isolées par une lame de verre quelques mois après la fin du traitement. Elles ont été immergées dans l'eau afin d'étudier une éventuelle reprise de corrosion et de la comparer à celle observée avant traitement (rouille verte chlorurée). Après 20 jours d'immersion, seule l'éprouvette I1-57, traitée 1 jour, présentait une reprise de corrosion importante (Figure 102). De la rouille verte visiblement

non chlorurée (pas de bandes à 320 et 360 cm^{-1}) a été caractérisée dans l'ensemble des zones de corrosion, pure ou avec la bande caractéristique de la magnétite, plus ou moins intense. Dans le cas de la rouille verte pure, le spectre correspond à une rouille verte sulfatée avec la bande caractéristique à 987 cm^{-1}. La corrosion est très active.

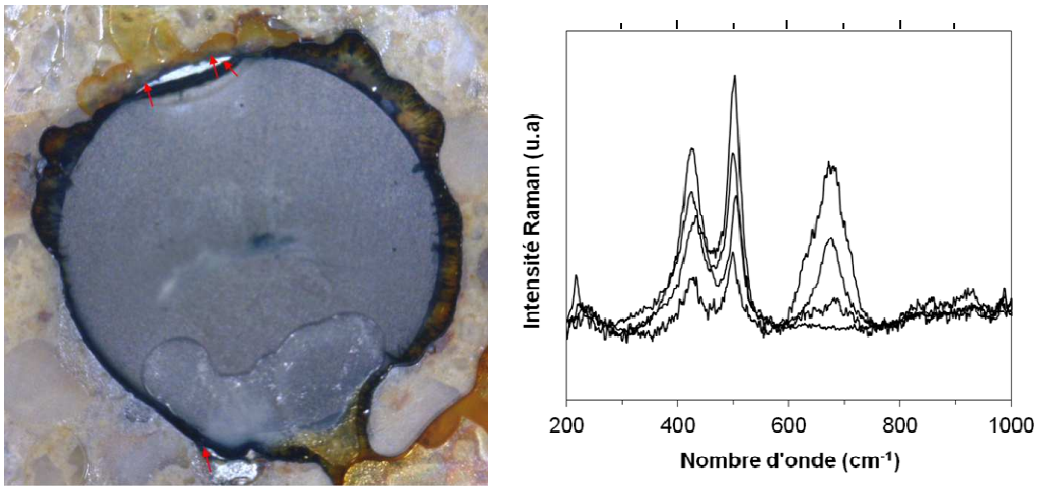


Figure 102 : Reprise de corrosion active sur l'éprouvette I1-57 (traitée 1 jour) et spectres obtenus au microspectromètre Raman.

Sur l'éprouvette I1-11, traitée 5 jours, des spectres pouvant correspondre à un mélange de ferrihydrite et d'akaganéite sont obtenus sur la piqûre vers l'intérieur du métal apparue au cours de l'immersion (Figure 103). Cela traduit la présence de chlorures résiduels et leur rôle dans la reprise de corrosion.

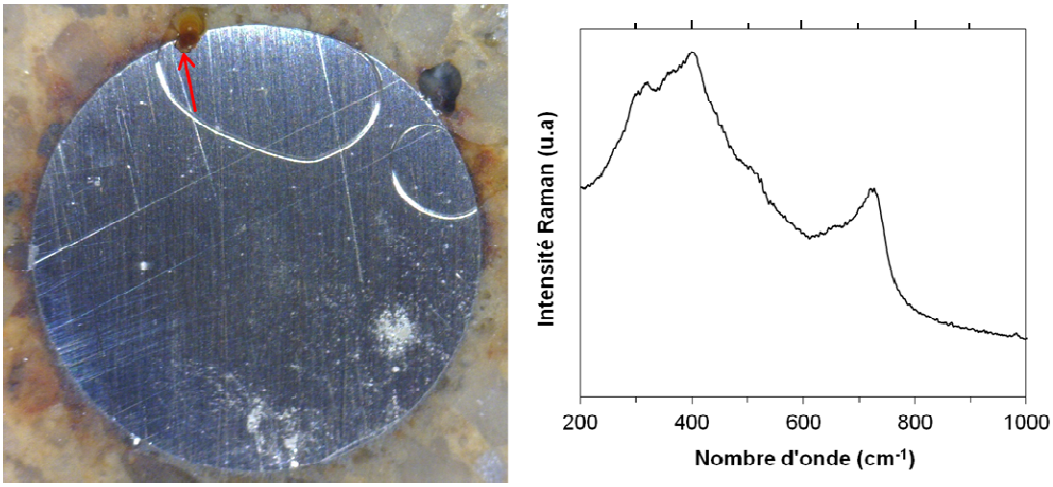


Figure 103 : Spectre pouvant correspondre à un mélange de ferrihydrite et d'akaganéite sur l'éprouvette I1-11 (traitée 5 jours).

Pour les autres éprouvettes, ayant subit des traitements supérieurs à 10 jours, l'interface est restée saine (G1-11, G1-50, G3-06, G3-64, I3-73) ou comporte une ou deux zones où un

spectre de ferrihydrite couplé à une fluorescence importante est ponctuellement retrouvé (G1-37 et G1-56) (exemple de l'éprouvette G1-56 sur la Figure 104).

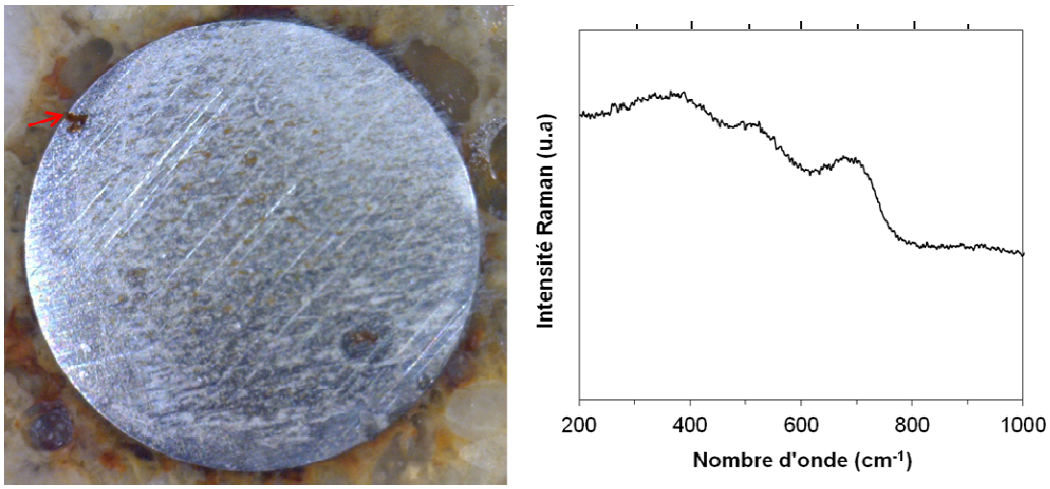


Figure 104 : Spectre Raman de la ferrihydrite detecté sur l'éprouvette G1-56.

Ces résultats montrent que le système n'est pas revenu à un état armature passive dans un béton sain.

5. Discussion et conclusions

Dans ce cinquième chapitre, la durabilité du traitement a été étudiée sur une période de 4 à 12 mois pendant lesquels les éprouvettes des quatre formulations étaient exposées en enceinte climatique (cycles à 20°C ; 1 semaine à 92%HR et 2 semaines à 60%HR). L'efficacité du traitement sur le moyen terme a été examinée en regard des différentes techniques.

La stabilisation des caractéristiques électrochimiques de l'armature dans le micro-béton à un niveau de corrosion négligeable a été vérifiée pour les éprouvettes traitées au minimum 14 jours. Pour les quatre formulations le potentiel est resté compris entre -200 et -100 mV, ce qui correspond au potentiel de corrosion mesuré sur les éprouvettes saines. Le courant de corrosion est resté compris entre 0,01 et 0,1 µA/cm², ce qui correspond à celui obtenu sur les éprouvettes saines pour les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM I. Pour les éprouvettes saines fabriquées avec le ciment CEM III/A, le courant de corrosion diminue à des valeurs inférieures à 0,01 µA/cm².

La stabilisation des grandeurs électrochimiques confirme l'efficacité du traitement sur le moyen terme. Les résultats présentés dans ce document sont en accord avec ceux de la littérature. Bennet et al [21] ont étudié l'évolution du potentiel de corrosion sur 12 mois pour

des corps d'épreuves en laboratoire et sur 10 mois pour des piles de pont. Les résultats obtenus en laboratoire ont montré une stabilisation des potentiels de corrosion autour de -40 à -90 mV (électrode $Cu/CuSO_4$). Les résultats sur terrain ont montré sur 98% des zones une stabilisation des potentiels de corrosion à des valeurs supérieures à -200 mV ($Cu/CuSO_4$). Polder et al [37] ont également obtenu une stabilisation du potentiel de corrosion sur une durée de suivi de 10 mois en exposition extérieure.

Les caractérisations électrochimiques dépendent à la fois de la teneur résiduelle en ions chlorure et de la remontée de pH du béton au niveau de l'armature. En effet, il a été mis en évidence sur les éprouvettes simplement immergées mais non polarisées que l'extraction des ions chlorure sans remontée de pH ne permettait pas de stabiliser le courant de corrosion des armatures à un niveau négligeable.

Bouteiller et al. [49] et Garcès et al. [52], pour des durabilités plus longues, respectivement 17 mois en piscine d'eau salée et 3 ans en enceinte humide, ont également observé une stabilisation des valeurs de potentiels après traitement (mais à des valeurs plus électronégatives, de l'ordre de -500 mV et de -700 mV). Pour ces deux études l'évolution du courant de corrosion a été suivie et celui-ci a été trouvé supérieur à 1 µA/cm² juste après dépolarisation et dans la durée du suivi.

Enfin Abdelaziz et al. [58] ont trouvé des résultats intermédiaires, avec une diminution du courant de corrosion à des valeurs comprises entre 0,01 et 0,1 µA/cm² suite au traitement puis une réaugmentation de celui-ci au cours du temps. Lors de leur étude, l'impact de l'électrolyte, du ciment, de la quantité de chlorures initiale, du courant imposé et de la durée du traitement a été étudié. L'augmentation du courant de corrosion lors des 52 semaines de suivi a systématiquement été observée jusqu'à des valeurs supérieure à 1 µA/cm² sauf dans un cas (OPC, 1 A/m², 8 semaines) pour lequel celui-ci reste inférieur à 0,1 µA/cm² sur la période de suivi. Ces résultats pourraient en partie être expliqués par une extraction d'un maximum de 40% des ions chlorure obtenue lors de cette étude.

L'éventuelle re-distribution des ions chlorure résiduels (non extraits) dans les éprouvettes n'a pas été vérifiée dans cette étude étant donné les teneurs très faibles. Cet effet a été étudié dans la littérature pour des enrobages et pour des quantités d'ions chlorure résiduelles plus importantes [46]. Pour l'étude de Stoop et al [46]., la teneur en ions chlorure, moins importante au voisinage de l'armature juste après traitement, tend à se réhomogéniser au sein de l'enrobage béton d'après les résultats observés un an après traitement.

Le pH du béton au niveau de l'armature est resté supérieur à 9 pour les éprouvettes traitées (ce qui a permis la stabilisation des caractéristiques électrochimiques). Pour les éprouvettes fabriquées avec du ciment CEM I, l'épaisseur de l'anneau est restée constante sur une

durée de 9 à 11 mois alors que pour les éprouvettes fabriquées avec du ciment CEM III/A, une diminution de l'épaisseur de l'anneau (de 0,5 à 0,8 mm) sur une période de suivi de 6 à 8 mois a été observée.

Les observations par MEB/EDS ont mis en évidence une légère augmentation de l'épaisseur moyenne du liseré de corrosion pour les éprouvettes polarisées. Les éprouvettes immergées mais non polarisées, ont présenté une évolution de la corrosion plus importante avec une augmentation notable de l'épaisseur moyenne du liseré de corrosion et l'observation de zones de piquration importante riches en chlorures sur deux des éprouvettes (I1 et G3).

Lors de l'autopsie des éprouvettes polarisées (56j) après 6 à 11 mois, il a été observé que l'armature (rond lisse) s'est détachée de manière "propre" de l'enrobage micro-béton. Ce comportement pourrait être en lien avec la migration relativement importante de composants du ciment constatée dans le Chapitre 4 et à l'observation d'une fissuration dans les produits de corrosion remplie de sels observés en microspectrométrie Raman. Ce comportement observé pour des aciers "rond lisse" suggèrerait donc potentiellement un risque de perte d'adhérence entre l'acier et le béton.

Lors du suivi de la durabilité du traitement par analyses *in situ* en microspectrométrie Raman, deux des éprouvettes ont montré une reprise de corrosion importante mais leur durée de traitement était inférieure à une semaine. Les autres éprouvetttes testées, ne montrent pas de reprise de corrosion bien que de la ferrihydrite soit présente localement à l'interface acier/micro-béton.

Une thèse précédente (Y.Y. Tong [116]) sur l'efficacité du traitement électrochimique de réalcalinisation a montré qu'il fallait au moins 18 mois pour pouvoir mettre en évidence une reprise de corrosion. Ce temps n'a pas été atteint dans le cadre des résultats présentés dans ce mémoire (12 mois maximum) mais le suivi des éprouvettes sera prolongé après cette thèse afin de mieux évaluer la durabilité de ce traitement électrochimique cathodique.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Les objectifs de cette étude visaient à appréhender les processus de corrosion des armatures lorsque le béton est doublement contaminé (carbonatation et ions chlorure) et à évaluer une solution de réparation de type traitement électrochimique d'extraction des ions chlorure (ECE). Pour répondre à ces objectifs, trois étapes ont été programmées : (1) des vieillissements artificiels pour conduire à la double contamination, (2) un traitement ECE et (3) un suivi de la durabilité du traitement. Pour chacune de ces étapes, les évolutions (a) de la corrosion des armatures dans le béton, (b) de l'interface armature/béton (c) de la matrice cimentaire et (d) de la nature des produits de corrosion ont été investiguées. L'approche scientifique de l'étude, avec des analyses multiples, des observations à différentes échelles et l'utilisation de techniques non destructives, destructives ou *in situ*, a permis de rendre compte des processus de corrosion avant et après traitement et de discuter de l'évolution des résultats en fonction des critères d'efficacité proposés.
L'étude a été réalisée en prenant en compte deux ciments (CEM I et CEM III/A) et en considérant deux modes des vieillissements artificiels de double contamination (ions chlorures au gâchage puis carbonatation, ou carbonatation puis pénétration des ions chlorure par cycles d'immersion/séchage). Trois cent vingt éprouvettes en micro-béton armé répondant à quatre formulations ont ainsi été étudiées.

Concernant les processus de corrosion étudiés pendant les vieillissements artificiels, les résultats obtenus sur les quatre formulations d'éprouvettes, doublement contaminées, ont montré :

- des teneurs en ions chlorure libres comprises entre 0,9 et 2,1% par rapport à la masse de ciment ;
- une faible quantité d'ions chlorure liés dans une matrice entièrement carbonatée, que les chlorures aient été ajoutés au gâchage ou introduits par des cycles d'immersion/séchage ;
- des courants de corrosion importants de l'ordre de 10 µA/cm² et des épaisseurs de produits de corrosion de l'ordre de 10-20 µm qui résultent de la double contamination ;
- la présence majoritaire de rouille verte chlorurée (observée *in situ* par microspectrométrie Raman) qui montre à la fois la présence des ions chlorure et des ions Fe^{2+} au voisinage de l'interface ;
- la présence d'ions chlorure dans les produits de corrosion a également été observée par MEB/EDS ;
- un comportement particulier pour une des quatre formulations. Les éprouvettes fabriquées avec le ciment CEM III/A, carbonatées puis chlorurées par

immersion/séchage présentent une corrosion très hétérogène. En effet, malgré la carbonatation, une corrosion piqûrante très localisée a été observée sur de nombreuses éprouvettes du corpus.

L'étude du traitement ECE a permis de mettre en évidence :

- l'efficacité du traitement en termes d'extraction des ions chlorure avec des pourcentages d'extraction supérieurs à 90% pour une durée optimisée de 14 à 28 jours. Ces résultats particulièrement satisfaisants et supérieurs à ceux rapportés dans la littérature, peuvent en partie s'expliquer par la double contamination qui conduit à la présence quasi exclusive d'ions chlorure sous forme libres qui sont donc plus mobilisables ;
- une augmentation du pH du micro-béton au niveau de l'armature sur des épaisseurs comprises voisines de 1 cm ;
- une augmentation significative des valeurs de potentiels (autour de -200 mV) et une diminution significative des courants de corrosion (inférieurs à 0,1 µA/cm²) après traitement indiquant un niveau de corrosion négligeable. Ceci n'est pas observé pour les éprouvettes déchlorurées par immersion sans polarisation ;
- la transformation de la rouille verte en magnétite lors de l'étude Raman *in situ* qui confirme une augmentation de pH. Le phénomène de repassivation de l'armature ou l'arrêt de la corrosion n'ont toutefois pas été démontrés ;
- le peu d'influence du type de ciment, du mode de contamination et de la nature de l'électrolyte qui ne modifient pas de manière significative l'efficacité du traitement (à l'exception de la formulation I3 dans certains cas) ;
- peu d'effets délétères du traitement sur la matrice cimentaires (par les techniques complémentaires de macro-analyses). En revanche, les micro-analyses par MEB/EDS mettent en évidence une migration de cations vers l'armature (Ca, Na, Al…) et une fissuration au sein de la couche de produits de corrosion.

Enfin, la durabilité du traitement étudiée sur des durées allant jusqu'à 12 mois (variable selon la formulation) a mis en évidence :

- une corrosion qui reste ralentie comme en témoignent les grandeurs électrochimiques qui restent stables et la non-reprise de corrosion en suivi *in situ* Raman d'éprouvettes dont le temps de traitement était supérieur à une semaine ;
- une reprise de corrosion pour les échantillons simplement immergés qui montre que l'augmentation de pH est nécessaire à la stabilisation du système (l'extraction des ions chlorure seule ne suffit pas) ;
- pour les ciments CEM III/A, les tests à la phénolphtaléine montrent que la zone de pH>9 diminue avec le temps.

Différentes perspectives à ce travail peuvent être proposées :

- des essais d'arrachement pourraient infirmer ou confirmer l'impact du traitement sur l'adhérence acier/béton ;
- lors de cette étude, l'évolution de la tension des éprouvettes au cours du traitement et l'extraction optimale des ions chlorure semblaient être corrélées. Cette piste pourrait être explorée plus en détail en vue de proposer une durée optimisée de traitement avec un monitoring relativement aisé à mettre en place et relayer ces résultats dans des recommandations ;
- il serait intéressant d'étudier d'autres formulations pour optimiser les valeurs de densité de courant et la durée de traitement ;
- l'efficacité du traitement ECE sur une durée d'environ 12 mois a été démontrée mais il faudrait vérifier que ce résultat reste valide sur des durées plus longues (années) et pour des conditions d'expositions naturelles.

Références

1. Bentur, A., Diamond, S. and Berke, N.S., *Steel corrosion in concrete : fundamentals and civil engineering practice*. Modern concrete technology 6, ed. C. Hall. 1997, London: E & FN SPON.
2. Broomfield, J.P., *Corrosion of steel in concrete : understanding, investigation and repair*, ed. C. Hall. 1997, London: E & FN SPON. 238.
3. *Béton-Spécification, performance, production et conformité-Complément national à la norme NF EN 206*. 2014.
4. Woodward, R., Cullington, D.W., Daly, A.F., Vassie, P.R.W., Haardt, P. and Kashner, R., *Bridge management in Europe (BRIME)-Deliverable D14-Final Report*. 2001. p. 228.
5. Bertolini, L., Elsener, B., Pedeferri, P. and Polder, R., *Corrosion of steel in concrete: prevention, diagnosis, repair.*, W.W.V. Verlagsgesellschaft, Editor. 2004.
6. Cox, R.N., Cigna, R., Vennesland, O. and Valente, T., *COST 509-Corrosion and protection of metals in contact with concrete - Final Report : European Commission*, in *Research and Development*, D.G. Science, Editor. 1997: Brussels.
7. Cigna, R., Andrade, C., Nürnberger, U., Polder, R., Weydert, R. and Seitz, E., *COST 521-Corrosion of steel in reinforced concrete structures - Final Report: European Communities*. 2003: Luxembourg.
8. Ormellese, M., Berra, M., Bolzoni, F. and Pastore, T., *Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(3): p. 536-547.
9. Söylev, T.A. and Richardson, M.G., *Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report.* Construction and Building Materials, 2008. **22**(4): p. 609-622.
10. Raupach, M., Elsener, B., Polder, R. and Mietz, J., *Corrosion of reinfrocement in concrete - Mechanisms, monitoring, inhibitors and rehabilitation techniques*, W.P.a.M. Publishing, Editor. 2007.
11. Tilly, G.P. and Jacobs, J., *Concrete repairs: performance in service life and current practice.* ConRepNet, 2007.
12. AFNOR, *NF EN ISO 12696 - Cathodic protection of steel in concrete*. 2017.
13. AFNOR, *Electrochemical re-alkalisation and chloride extraction treatments for reinforced concrete-Part 2 : chloride extraction*, in *CEN/TS 14038-2*. 2011.
14. Slater, J.E., Lankard, D.L. and Moreland, P.J., *Electrochemical removal of chlorides from concrete bridges decks.* Materials Performance, 1976: p. 6.
15. Morrison, G.L., Virmani, Y.P., Stratton, F.W. and Gilliland, W.J., *Chloride removal and monomer impregnation of bridge deck concrete by electro-osmosis.* . 1976, Federal Highway Administration Kansas Department of Transportation. p. 41.
16. Lankard, D.R., Slater, J.E., Hedden, W.A. and Niesz, D.E., *Neutralization of chloride in concrete*. 1975, Federal Highway Administration. p. 143.
17. Noteby, *"Removal of chlorides from concrete" European Patent Application N° 86 30 2888.2*. 1986.
18. Noteby, *Norwegian Patent Application N° 87 54 38*. 1987.
19. Vennesland, O. and Opsahl, O., *Removal of chloride(s) from reinforced concrete| by electrolysis using voltage applied between reinforcement and electrolyte coating on the concrete.* Noteby Norsk Teknis, 1986.
20. Bennett, J., Fong, K.F. and Schue, T.J., *SHRP-S-669 Electrochemical chloride removal and protection of concrete bridge components: field trials*. 1993.
21. Bennett, J. and Schue, T.J., *SHRP-C-620 Evaluation of NORCURE process for electrochemical chloride removal from steel-reinforced concrete bridge components*. 1993.
22. Bennett, J. and Schue, T.J., *SHRP-S-347 Chloride Removal Implementation Guide*. 1993.

23. Bennett, J., Schue, T.J., Clear, K.C., Lankard, D.L., Hart, W.H. and Swiat, W.J., *SHRP-S-657 Electrochemical chloride removal and protection of concrete bridge components: laboratories Studies*. 1993, Strategic Highway Research Program.
24. C-SHRP, *Electrochemical chloride extraction from concrte bridge components*. 1995.
25. Pocock, D., *Chloride extraction and realkalisation - six years on* in *corrosion and protetion of reinforced concrete conference*. 1994: Dubai. p. 1298-1303.
26. Mietz, J., *Electrochemical Rehabilitation Methods for Reinforced Concrete Structures: A State of the Art Report*. European Federation of Corrosion Publications Number 24. 1998. 57.
27. Wang, Y., Li, L.Y. and Page, C.L., *A two-dimensional model of electrochemical chloride removal from concrete.* Computational Materials Science, 2001. **20**(2): p. 196-212.
28. Hansson, I.L.H. and Hansson, C.M., *Electrochemical extraction of chlorides from concrete part I - A qualitative model of the process.* Cement and Concrete Research, 1993. **23**(5): p. 1141-1152.
29. Tritthart, J., *Changes in the composition of pore solution and solids during electrochemical chloride removal in contaminated concrete*, in *2nd CANMET/ACI Inter. Symp. On Advances in Concrete Technology*. 1995. p. 127-143.
30. Tritthart, J., *Electrochemical chloride removal - a case study and laboratory tests*, in *Fourth International Symposium on Corrosion of Reinforcement in concrete construction*. 1996, The royal society of chemistry Cambridge, United Kingdom. p. 433-447.
31. Angst, U., Elsener, B., Larsen, C.K. and Vennesland, Ø., *Critical chloride content in reinforced concrete — A review.* Cement and Concrete Research, 2009. **39**(12): p. 1122-1138.
32. Elsener, B., Molina, M. and Böhni, H., *The electrochemical removal of chlorides from reinforced concrete.* Corrosion Science, 1993. **35**(5–8): p. 1563-1570.
33. Green, W.K., Lyon, S.B. and Scantlebury, J.D., *Electrochemical changes in chloride-contaminated reinforced concrete following cathodic polarisation.* Corrosion Science, 1993. **35**(5–8): p. 1627-1631.
34. Polder, R.B., Walker, R. and Page, C.L., *Electrochemical chloride removal test of concrete cores from coastal structure*, in *Proceedings of the Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel and Concrete*, R.N. Swamy, Editor. 1994, Sheffield Academic Press: Sheffield, UK. p. 1463-1472.
35. Buenfeld, N.R. and Broomfield, J.P., *Effect of chloride removal on rebar bond strength & Concrete properties*, in *International Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete*, R.N. Swamy, Editor. 1994: Sheffield, UK. p. 1438-1451.
36. Tang, L., Bertsson, L., Aavik, J. and Nilsson, L.O., *Effect of an electrical field on the removal of chloride ions from concrete slabs*, in *Third international conference on durability of concrete*, V.M. Malhorta, Editor. 1994: Nice. p. 597-608.
37. Polder, R.B., *Electrochemical chloride removal from concrete prisms containing chloride penetrated from sea water.* Construction and Building Materials, 1995. **10**(1): p. 83-88.
38. Armstrong, K., Grantham, M.G. and Farland, B.M., *The trial repair of Victoria pier, St Helier Jersay using electrochemical desalination*, in *Corrosion of reinforcement in concrete construction*, C.L. Page, P.B. Bamforth, and J.W. Figg, Editors. 1996: Royal Society of Chemistry Cambridge. p. 466-477.
39. G.G. Clemena and Jackson, D.R., *Pilot applications of electrochemical chloride extraction on concrete piers in Viriginia - Interim report VTRC-96-IR4*. 1996, US Department of Transportation Federal Highway Administration.
40. Arya, C., Sa'id-Shawqi, Q. and Vassie, P.R.W., *Factors influencing electrochemical removal of chloride from concrete.* Cement and Concrete Research, 1996. **26**(6): p. 851-860.

41. Ihekwaba, N.M., Hope, B.B. and Hansson, C.M., *Structural shape effect on rehabilitation of vertical concrete structures by ECE technique.* Cement and Concrete Research, 1996. **26**(1): p. 165-175.
42. Ihekwaba, N.M., Hope, B.B. and Hansson, C.M., *Pull-out and bond degradation of steel rebars in ECE concrete.* Cement and Concrete Research, 1996. **26**(2): p. 267-282.
43. Vennesland, O., Humstad, E.P., Gautefall, O. and Nustad, G., *Electrochemical removal of chlorides from concrete - Effect of bond strength and removal efficiency*, in *Corrosion of reinforcement in concrete construction*, C.L. Page, P.B. Bamforth, and J.W. Figg, Editors. 1995: Royal society of Chemistry, Cambridge. p. 448-455.
44. Marcotte, T.D., Hansson, C.M. and Hope, B.B., *The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar Part I: Electrochemical measurements.* Cement and Concrete Research, 1999. **29**(10): p. 1555-1560.
45. Marcotte, T.D., Hansson, C.M. and Hope, B.B., *The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar Part II: Microstructural characterization.* Cement and Concrete Research, 1999. **29**(10): p. 1561-1568.
46. Stoop, B.T.J. and Polder, R.B., *Redistribution of chloride after electrochemical chloride removal from reinforced concrete prisms.* HERON, 1999. **44**(1): p. 14.
47. Chang, J.J., *Bond degradation due to the desalination process.* Construction and Building Materials, 2003. **17**(4): p. 281-287.
48. Orellan, J.C., Escadeillas, G. and Arliguie, G., *Electrochemical chloride extraction: efficiency and side effects.* Cement and Concrete Research, 2004. **34**(2): p. 227-234.
49. Bouteiller, V., Laplaud, A., Maloular, A., Morelle, R., Duchesne, B. and Morin, M., *Electrochemical chloride extraction of a beam polluted by chlorides after 40 years in the sea.* Journal de Physique, 2006. **4**: p. 10.
50. Orellan Herrera, J.C., Escadeillas, G. and Arliguie, G., *Electro-chemical chloride extraction: Influence of C3A of the cement on treatment efficiency.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(10): p. 1939-1946.
51. Fajardo, G., Escadeillas, G. and Arliguie, G., *Electrochemical chloride extraction (ECE) from steel-reinforced concrete specimens contaminated by "artificial" sea-water.* Corrosion Science, 2006. **48**(1): p. 110-125.
52. Garcés, P., Sánchez de Rojas, M.J. and Climent, M.A., *Effect of the reinforcement bar arrangement on the efficiency of electrochemical chloride removal technique applied to reinforced concrete structures.* Corrosion Science, 2006. **48**(3): p. 531-545.
53. Swamy, R.N. and McHugh, S., *Effectiveness and structural implications of electrochemical chloride extraction from reinforced concrete beams.* Cement and Concrete Composites, 2006. **28**(8): p. 722-733.
54. Yeih, W., Chang, J.J. and Hung, C.C., *Selecting an adequate procedure for the electrochemical chloride removal.* Cement and Concrete Research, 2006. **36**(3): p. 562-570.
55. Miranda, J.M., Cobo, A., Otero, E. and González, J.A., *Limitations and advantages of electrochemical chloride removal in corroded reinforced concrete structures.* Cement and Concrete Research, 2007. **37**(4): p. 596-603.
56. Miranda, J.M., González, J.A., Cobo, A. and Otero, E., *Several questions about electrochemical rehabilitation methods for reinforced concrete structures.* Corrosion Science, 2006. **48**(8): p. 2172-2188.
57. Elsener, B. and Angst, U., *Mechanism of electrochemical chloride removal.* Corrosion Science, 2007. **49**(12): p. 4504-4522.
58. Abdelaziz, G.E., Abdelalim, A.M.K. and Fawzy, Y.A., *Evaluation of the short and long-term efficiencies of electro-chemical chloride extraction.* Cement and Concrete Research, 2009. **39**(8): p. 727-732.
59. Pérez, A., Climent, M.A. and Garcés, P., *Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete using a conductive cement paste as the anode.* Corrosion Science, 2010. **52**(5): p. 1576-1581.

60. Reou, J.S. and Ann, K.Y., *The distribution of hydration products at the steel–concrete interface for concretes subjected to electrochemical treatment.* Corrosion Science, 2010. **52**(6): p. 2197-2205.
61. Sánchez, M. and Alonso, M.C., *Electrochemical chloride removal in reinforced concrete structures: Improvement of effectiveness by simultaneous migration of calcium nitrite.* Construction and Building Materials, 2011. **25**(2): p. 873-878.
62. Ueda, T., Kameda, T. and Nanasawa, A., *A new electrochemical rehabilitation method for reinforced concrete employing the DFRCC anode system.* Separation and Purification Technology, 2011. **79**(2): p. 204-207.
63. Ueda, T., Wakitani, K. and Nanasawa, A., *Influence of electrolyte temperature on efficiency of electrochemical chloride removal from concrete.* Electrochimica Acta, 2012. **86**(0): p. 23-27.
64. Cañón, A., Garcés, P., Climent, M.A., Carmona, J. and Zornoza, E., *Feasibility of electrochemical chloride extraction from structural reinforced concrete using a sprayed conductive graphite powder–cement paste as anode.* Corrosion Science, 2013. **77**(0): p. 128-134.
65. Chang, C.C., Yeih, W., Chang, J.J. and Huang, R., *Effects of stirrups on electrochemical chloride removal efficiency.* Construction and Building Materials, 2014. **68**(0): p. 692-700.
66. Ueda, T., Kushida, J., Tsukagoshi, M. and Nanasawa, A., *Influence of temperature on electrochemical remedial measures and complex deterioration due to chloride attack and ASR.* Construction and Building Materials, 2014. **67, Part A**(0): p. 81-87.
67. Carmona, J., Garcés, P. and Climent, M.A., *Efficiency of a conductive cement-based anodic system for the application of cathodic protection, cathodic prevention and electrochemical chloride extraction to control corrosion in reinforced concrete structures.* Corrosion Science, 2015. **96**: p. 102-111.
68. Kim, K.B., Hwang, J.P. and Ann, K.Y., *Influence of cementitious binder on chloride removal under electrochemical treatment in concrete.* Construction and Building Materials, 2016. **104**: p. 191-197.
69. Zhu, J.-H., Wei, L., Wang, Z., Liang, C.K., Fang, Y. and Xing, F., *Application of carbon-fiber-reinforced polymer anode in electrochemical chloride extraction of steel-reinforced concrete.* Construction and Building Materials, 2016. **120**: p. 275-283.
70. Martinez, I., Rozas, F., Ramos-Cillan, S., Gonzalez, M. and Castellotte, M., *Chloride electroremediation in reinforced structures: preminimary electrochemical tests to detect the steel repassivation during the treatment.* Electrochimica Acta, 2015. **181**: p. 288-300.
71. Yeih, W., Chang, J.J., Chang, C.C., Chen, K.L. and Chi, M.C., *Electrochemical chloride removal for reinforced concrete with steel rebar cage using auxiliary electrodes.* Cement and Concrete Composites, 2016. **74**: p. 136-146.
72. Page, C.L. and Yu, S.W., *Potential effects of electrochemical desalination of concrete on alkali-silica reaction.* Magazine of Concrete Research, 1995. **47**(170): p. 9.
73. Bertolini, L., Yu, S.W. and Page, C.L., *Effects of electrochemical chloride extraction on chemical and mechanical properties of hydrated cement paste.* Advances in Cement Research, 1996. **8**(31): p. 8.
74. Tritthart, J., *Ion transport in cement paste during electrochemical chloride removal.* Advances in Cement Research, 1999. **11**(4): p. 12.
75. Sharp, S.R., Clemena, G.G., Virmani, Y.P., Stoner, G.E. and Kelly, R.G., *Electrochemical Chloride Extraction : Influence of Concrete Surface on Treatment*. 2002. p. 49 p.
76. Shan, H., Xu, J., Wang, Z., Jiang, L. and Xu, N., *Electrochemical chloride removal in reinforced concrete structures: Improvement of effectiveness by simultaneous migration of silicate ion.* Construction and Building Materials, 2016. **127**: p. 344-352.
77. Siegwart, M., Lyness, J.F. and McFarland, B.J., *Change of pore size in concrete due to electrochemical chloride extraction and possible implications for the migration of ions.* Cement and Concrete Research, 2003. **33**(8): p. 1211-1221.

78. Ihekwaba, N.M., *Aspects of electochemical rehabilitation of chloride contaminated concrete structures*, in *Civil Engineering*. 1996, Queen's University (Canada). p. 227.
79. Ihekwaba, N.M., Hope, B.B. and Hansson, C.M., *Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete.* Cement and Concrete Research, 1996. **26**(7): p. 1095-1107.
80. Chatterji, S., *Simultaneous chloride removal and realkalinization of old concrete structures.* Cement and Concrete Research, 1994. **24**(6): p. 4.
81. Monteiro, P.J.M., Helene, P., Aoki, I., Barbosa, P. and Monteiro, E., *Influence of water-cement ratio and cover thickness on chloride extraction of reinforced concrete.* ACI Materials journal, 2005.
82. Bouteiller, V., Laplaud, A., Maloula, A., Morelle, R., Duchesne, B. and Morin, M., *Electrochemical chloride extraction of a beam polluted by chlorides after 40 years in the sea*, in *Nucperf*, LCPC, Editor. 2006. p. 8.
83. Orellan Herrera, J.C., *Efficacité et effets secondaires des techniques electrochimiques de maintenance des structures en béton armé*. 2002. p. 1 vol. (215p.).
84. Tritthart, J., Pettersson, K. and Sorensen, B., *Electrochemical removal of chloride from hardened cement paste.* Cement and Concrete Research, 1993. **23**(5): p. 1095-1104.
85. Thi Hai Yen, N., Hiroshi, Y. and Katsufumi, H., *Effects of electrochemical chloride extraction on microstructure of various cement paste systems.* Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting IV, 2016: p. 25-32.
86. Siegwart, M., Lyness, J.F., McFarland, B.J. and Doyle, G., *The effect of electrochemical chloride extraction on pre-stressed concrete.* Construction and Building Materials, 2005. **19**(8): p. 585-594.
87. Buenfeld, N.R. and Broomfield, J.P., *Influence of electrochemical chloride extraction on the bond between steel and concrete.* Magazine of Concrete Research, 2000. **52**(2): p. 13.
88. Patel, R.G. and McKenzie, M., *Electrochemical treatment to reinforced concrete*, in *Project Report PR/IS/10/00*. 2000, Transport Research Laboratory.
89. Castellote, M., Fernandez, L., Andrade, C. and Alonso, C., *Chemical changes and phase analysis of OPC astes carbonated at different CO_2 concentrations.* Materials and Structures, 2009. **42**: p. 515-525.
90. Liu, Q.-f., Li, L.-y., Easterbrook, D. and Yang, J., *Multi-phase modelling of ionic transport in concrete when subjected to an externally applied electric field.* Engineering Structures, 2012. **42**(0): p. 201-213.
91. ASTM, *ASTMC8876 Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete*. 1999.
92. ASTM, *ASTMC876 Standard test method for corrosion potentials of uncoated reinforcing steel in concrete*. 2009. p. 7.
93. Andrade, C. and Alonso, C., *Rilem TC 154-EMC 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**: p. 623-643.
94. Torres-Luque, M., Bastidas-Arteaga, E., Schoefs, F., Sánchez-Silva, M. and Osma, J.F., *Non-destructive methods for measuring chloride ingress into concrete: State-of-the-art and future challenges.* Construction and Building Materials, 2014. **68**(0): p. 68-81.
95. AFREM, *Extraction et dosage des chlorures libres et totaux dans le béton*, in *Mode opératoire*. 1996.
96. Castellote, M. and Andrade, C., *Round-Robin test on chloride analysis in concrete—Part I: Analysis of total chloride content.* Materials and Structures, 2001. **34**(9): p. 532-549.
97. Castellote, M. and Andrade, C., *Round-robin test on chloride analysis in concrete — Part II: Analysis of water soluble chloride content.* Materials and Structures, 2001. **34**(10): p. 589-596.

98. Toumi, A., François, R. and Alvarado, O., *Experimental and numerical study of electrochemical chloride removal from brick and concrete specimens.* Cement and Concrete Research, 2007. **37**(1): p. 54-62.
99. Castellote, M., Andrade, C. and Alonso, C., *Electrochemical removal of chlorides: Modelling of the extraction, resulting profiles and determination of the efficient time of treatment.* Cement and Concrete Research, 2000. **30**(4): p. 615-621.
100. Fajardo San Miguel, G.d.J., *Technique d'extraction électrochimique des chlorures : contribution a la connaissance de son domaine d'efficacité*. 2004. p. 1 vol. (226 p.).
101. Page, C.L. and Treadaway, K.W.J., *Aspects of the electrochemistry of steel in concrete.* Nature, 1982. **297**(13): p. 109-115.
102. Velivasakis, E.E., Fellow, ASCE, Henriksen, S.K., Whitmore, D., Member and ASCE, *Chloride extraction and realkalization of reinforced concrete stop steel corrosion.* Journal of performance of constructed facilities, 1998: p. 8.
103. Ihekwaba, N.M. and Hope, B.B., *Mechanical properties of anodic and cathodic regions of ECE treated concrete.* Cement and Concrete Research, 1996. **26**(5): p. 771-780.
104. Manning, D.G. and Piance, F., *Electrochemical removal of chloride ions from reinforced concrete: initial evaluation of the Pier S19 field trial*, in *MAT-90-14*, R.a.D. Branch, Editor. 1990, Ontario Ministry of transportation: Canada.
105. Polder, R.B., Walker, R. and Page, C.L., *Chloride removal from a reinforced concrete quay wall - Laboratory tests*, in *TNO Report*. 1993: Delft the Netherlands.
106. Huang, T., Huang, X. and Wu, P., *Review of recent developments of electrochemical chloride extraction on reinforced concrete in civil engineering.* International Journal of Electrochemical Science, 2014. **9**: p. 4589-97.
107. Hassanein, A.M., Glass, G.K. and Buenfeld, N.R., *A mathematical model for electrochemical removal of chloride from concrete structures.* Corrosion Engineering section, 1998. **54**(4): p. 323-332.
108. Yu, S.W. and Page, C.L., *Computer simulation of ionic migration during electrochemical chloride extraction from hardened concrete.* British Corrosion Journal, 1996. **31**(1): p. 3.
109. Andrade, C., Diez, J.M., Alamán, A. and Alonso, C., *Mathematical modelling of electrochemical chloride extraction from concrete.* Cement and Concrete Research, 1995. **25**(4): p. 727-740.
110. Sa'id-Shawqi, Q., Arya, C. and Vassie, P.R., *Numerical Modeling of Electrochemical Chloride Removal from Concrete.* Cement and Concrete Research, 1998. **28**(3): p. 391-400.
111. Li, L.Y. and Page, C.L., *Modelling of electrochemical chloride extraction from concrete: Influence of ionic activity coefficients.* Computational Materials Science, 1998. **9**(3–4): p. 303-308.
112. Li, L.Y. and Page, C.L., *Finite element modelling of chloride removal from concrete by an electrochemical method.* Corrosion Science, 2000. **42**(12): p. 2145-2165.
113. Liu, Q.-F., Xia, J., Easterbrook, D., Yang, J. and Li, L.-Y., *Three-phase modelling of electrochemical chloride removal from corroded steel-reinforced concrete.* Construction and Building Materials, 2014. **70**(0): p. 410-427.
114. Xia, J. and Li, L.-y., *Numerical simulation of ionic transport in cement paste under the action of externally applied electric field.* Construction and Building Materials, 2013. **39**(0): p. 51-59.
115. Liu, Y. and Shi, X., *Ionic transport in cementitious materials under an externally applied electric field: Finite element modeling.* Construction and Building Materials, 2012. **27**(1): p. 450-460.
116. Tong, Y., *Traitement électrochimique de réalcalinisation pour la réparation du béton armé dégradé par carbonatation*. 2009, UPMC. p. 180.
117. Villain G, C.D., Olivier G, Thiery M, *Vers un mode opératoire performant et discriminant de carbonatation accélérée des bétons pour ouvrages d'art. .* Bulletin de Liaison du Laboratoire des Ponts et Chaussées. **267**: p. 63-78.

118. AFNOR, *NF EN 206/CN Béton – specification, performance, production et conformité*. 2014.
119. Baroghel-Bouny, V., Belin, P., Maultzsch, M. and Henry, D., *AgNO3 spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 1: Non-steady-state diffusion tests and exposure to natural conditions.* Materials and Structures, 2007. **40**(8): p. 759.
120. AFNOR, *Ré-alcalinisation électrochimique et traitements d'extraction des chlorures applicables au béton armé*, in *NF-EN-14038-1*. 2008.
121. Stern, M. and Geary, A.L., *Electrochemical POlarization: I.A. theoretical analysis of the shape of polarization curves.* Journal of Electrochemical Soc., 1957. **104**(1): p. 56-63.
122. Andrade, C. and Gonzalez, J.A., *Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements.* Werkstofjti und Korrosion 1978. **29**: p. 515-519.
123. Andrade, C., Keddam, M., Novoa, X.R., Pérez, M.C., Rangel, C.M. and Takenouti, H., *Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry.* Electrochimica Acta, 2001. **46**(24-25): p. 3905-3912.
124. Alonso, C., Andrade, C., Izquierdo, M., Novoa, X.R. and Pérez, M.C., *Effect of protective oxide scales in the macrogalvanic behaviour of concrete reinforcements.* Corrosion Science, 1998. **40**(8): p. 1379-1389.
125. Raman, C.V. and Krishnan, K.S., *A new type of secondary radiation.* Nature, 1928. **121**: p. 501-502.
126. Smekal, A., *Zur Quantentheorie der Dispersion.* Die Naturwissenschaften, 1923. **11**(43): p. 873-875.
127. Lanarde, L., *Etude de l'influence de la polarisation cathodique sur la nature des produits de corrosion d'un acier bas carbone dans le sol*. 2005, Thèse de l'Université de Paris VI.
128. Cornell, R.M. and Schwertmann, U., *The Iron Oxides - Structure, properties, reactions, occurrence and uses*, ed. Weinheim. 1996.
129. Bouteiller, V., Cremona, C., Baroghel-Bouny, V. and Maloula, A., *Corrosion initiation of reinforced concretes based on Portland or GGBS cements: Chloride contents and electrochemical characterizations versus time.* Cement and Concrete Research, 2012. **42**(11): p. 1456-1467.
130. Macphee, D.E. and Cao, H.T., *Theoretical description of impact of blast furnace slag (BFS) on steel passivation in concrete.* Magazine of Concrete Research, 1993. **45**(162): p. 63-69.
131. Jarrah, N.R., Al-Amoudi, O.S.B., Maslehuddin, M., Ashiru, O.A. and Al-Mana, A.I., *Electrochemical behaviour of steel in plain and blended cement concretes in sulphate and/or chloride environments.* Construction and Building Materials, 1995. **9**(2): p. 97-103.
132. Garcia, V., François, R., Carcasses, M. and Gegout, P., *Potential measurement to determine the chloride threshold concentration that initiates corrosion of reinforcing steel bar in slag concretes.* Materials and structures, 2013. **47**: p. 1483-1499.
133. Liu, W., Cui, H., Dong, Z., Xing, F., Zhang, H. and Lo, T.Y., *Carbonation of concrete made with dredged marine sand and its effect on chloride binding.* Construction and Building Materials, 2016. **120**: p. 1-9.
134. Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G. and Glasser, F.P., *Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems.* Cement and Concrete Research, 2010. **40**: p. 1009-1022.
135. Suryavanshi, A.K. and Swamy, R.N., *Stability of Firedel's salt in carbonated concrete structural elements.* Cement and Concrete Research, 1996. **26**(5): p. 729-741.
136. Saillio, M., Baroghel-Bouny, V. and Barberon, F., *Chloride binding in sound and carbonated cementitious materials with various types of binder.* Construction and Building Materials, 2014. **68**: p. 82-91.

137. Liu, J., Qiu, Q., Chen, X., Wang, X., Xing, F. and Han, N., *Degradation of fly ash concrete under the coupled effect of carbonation and chloride aerosol ingress.* Corrosion Science, 2016. **112**: p. 364-372.
138. Liu, J., Qiu, Q., Chen, X., Xing, F., Han, N., He, Y. and Ma, Y., *Understanding the interacted mechanism between carbonation and chloride aerosol attack in ordinary Portland cement concrete.* Cement and Concrete Research, 2017. **95**: p. 217-225.
139. Sumoondur, A., Shaw, S., Ahmed, I. and Benning, G., *Green rust as a precursor for magnetite: an in situ synchrotron based study*, in *Mineralogical Magazine*. 2008. p. 201-204.
140. Bellot-Gurlet, L., Neff, D., Reguer, S., Monnier, J., Saheb, M. and Dillmann, P., *Raman studies of corrosion layers formed on archeological irons in various media.* Journal of Nano Research, 2009. **8**: p. 147-156.
141. Bourdoiseau, J.A., Jeannin, M., Sabot, R., Rémazeilles, C. and Refait, P., *Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of cristallisation, drying and oxidation.* Corrosion Science, 2008. **50**(11): p. 3247-3255.
142. Bourdoiseau, J.A., Jeannin, M., Rémazeilles, C., Sabot, R. and Refait, P., *The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy.* Journal of Raman Spectroscopy, 2010. **42**: p. 496-504.

Annexes

Annexe 1. Fabrication des éprouvettes en micro-béton

1. Fiches techniques des ciments utilisés

1.1. Ciment CEM I

Holcim France

FICHE TECHNIQUE

Fabriqué à LUMBRES

Mise à jour du 19/12/2014

Ciment Portland

NF EN 197-1/A1	CEM I 52,5 N	01/06/2001
	N° de certificat : 0333-CPR-2701	
CE+NF	**CEM I 52,5 N CE CP2 NF**	**05/02/1998**
NF P15-318	Ciments à teneur en sulfures limitée pour béton précontraint	CP2
CE+BENOR	CEM I 52,5 N CE HES BENOR	13/09/2000
	N° de certificat : 15/33/239	
NBN B12-110	Ciment Portland à haute résistance initiale	HES

Disponibilités : Sac 25 kg, Vrac

COMPOSITION DÉCLARÉE (en %)

Constituant		Régulateur de prise	
Clinker (K)	97	Gypse	5,0
Laitier de haut-fourneau (S)	_	Anhydrite	_
Schiste calciné (T)	_	Autre sulfate de calcium	_
Sulfate de calcium (Cs)	_		
Pouzzolanes naturelles (P)	_	**Additif**	
Cendres volantes siliceuses (V	_	Agent de mouture CXN2	0,06
Cendres volantes calciques (W)	_	Sulfate ferreux _	0,25
Calcaires (L ou LL)	_		
Constituants secondaires	3		

RESISTANCES A LA COMPRESSION (en MPa)

1 jour	2 jours	7 jours	28 jours
24	37	_	60

CARACTÉRISATION PHYSIQUE

Sur poudre		Sur pâte pure		Sur mortier	
Masse volumique (en g/cm³)	3,09	Besoin en eau (en %)	30,5	Chal. hydr. 41h (en J/g)	_
Surface massique (en cm²/g)	4600	Stabilité (en mm)	0,5		
Indice de clarté	66,5	Début de prise (en min)	160		

CARACTÉRISATION CHIMIQUE (en %)

PAF	INS	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	S^-	Cl^-	CO_2	CaO_{libre}	Na_2O éq actif
1,8	0,5	20,1	5,2	3,3	64,1	0,8	3,0	0,76	0,28	0,01	0,07	1,0	1,7	0,78

Composition potentielle du clinker : C3A 8,6 C3S 61 C4AF 11,1

Usine de fabrication afaq ISO14001 ISO9001

La reproduction partielle ou intégrale de ce document est interdite sans accord préalable de notre part.
Les résultats faisant l'objet du présent document sont basés sur des valeurs moyennes et sont donnés à titre purement indicatif. Etant susceptibles de varier dans les limites autorisées par les normes correspondantes, ils ne sauraient engager la responsabilité de Holcim France ou Holcim Belgique.

1.2. Ciment CEM III/A

LAFARGE CIMENTS
Usine du HAVRE

CEM III/A 52,5 L CE CP1 NF
NF EN 197-4 NF P 15 318
NF P 15 590
Le Classic

Fiche produit

• Constituants et composition du ciment

Constituants principaux (%)				Constituants secondaires (%)	
Clinker		Laitier (S)		Fillers Calcaire	4
56	Le Havre	40	Dunkerque		
CaO/SiO2 (%)	3,06	(CaO+MgO)/SiO2	1,37		
MgO (%)	1,09	CaO+MgO+SiO2/total	0,849		
		Taux vitrification	95		
				Total des constituants :	100 %

Autres constituants	Sulfate de calcium (%)		Additifs (%)		
	Gypse	5	Agent de mouture	AMA82	0,08
			ou	TDA7385	0,08
			Sels chlorés		0,8

• Caractéristiques physiques et mécaniques

Résistance à la compression 1 jour (MPa)	9,7		Masse volumique (g/cm3)	3,05
Résistance à la compression 2 jours (MPa)	22,8	✔	Surface spécifique Blaine (cm²/g)	3650
Résistance à la compression 7 jours (MPa)	47,3		Q12h (J/g)	
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	63,5	✔	Q41h (J/g)	
Retrait à 28 jours (µm/m)				
Début de prise (min)	185	✔		
Stabilité (mm)	0,4	✔		

• Caractéristiques chimiques (%)

SiO2	25,9	K2O	0,31		Perte au feu	2,8	✔	Insolubles	0,35 ✔
Al2O3	7,7	Na2O	0,28		TiO2	0,27		CO2	0,1
Fe2O3	1,28	SO3	2,2	✔	MnO	0,15		CaO libre	0,3
CaO	56,8	S--	0,35	✔	P2O5	0,37		Alcalins actifs	0,48
MgO	3,6	▌Cl-	0,35	✔	Non dosé	-2,36			
Total : 100									

• Plans de contrôle

Plan de contrôle en fabrication

Broyeur(s)	Finesse	SO3		Analyse
N°1 Débit moyen (t/h) : 231	12	12		12
Circuit fermé / doseurs pondéraux	/jour	/jour		/jour

Contrôle	Méthode
Finesse	LASER
SO3	Fluorescence X
Analyse	Fluorescence X

Vente hebdomadaire moyenne (t) :

Plan de contrôle "sortie silo"

Nature du contrôle	Fréquence	Méthode
Résistances	2/semaine	NF EN 196-1
Début de prise	2/semaine	NF EN 196-3
Stabilité	2/semaine	NF EN 196-3
Finesse	2/semaine	NF EN 196-6
SO3	2/semaine	Fluorescence X
Perte au feu	2/semaine	NF EN 196-2
Insolubles	2/mois	NF EN 196-2
CaO libre	1/mois	Complexométrie
S--	1/mois	Potentiométrie
Cl-	2/mois	Potentiométrie
Analyses complètes	2/semaine	Fluorescence X
Q12 heures	6/an	NF P 15-436
Q41 heures		

▌: Caractéristique modifiée ✔: Caractéristique normalisée

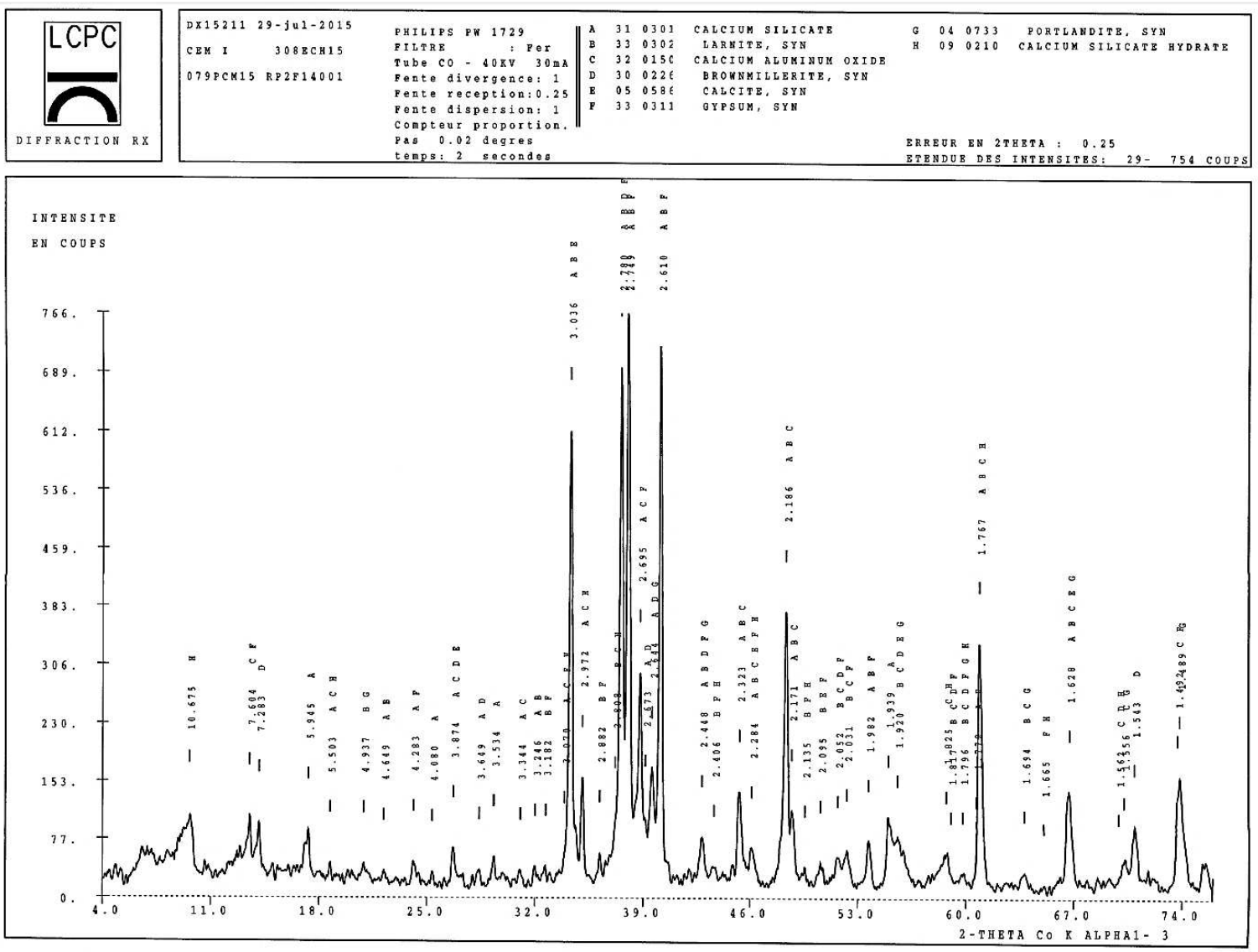
Révision N° : 3 du 10/08/2005

2. Caractérisation des ciments utilisés – Rapports

2.1. Ciment CEM I

L'échantillon est sous la forme d'une poudre.

Analyse diffractométrique :
L'échantillon total donne le diffractogramme DX15211 comportant de nombreuses raies de diffraction avec des intensités moyennes (maximum : 754 coups). Ce diagramme est caractéristique d'un matériau moyennement cristallisé.
Les phases cristallisées principales sont l'alite ou C3S (raies à 2,61 ; 2,74 et 2,78 Å) et la belite ou C2S (raies à 2,61 ; 2,74 et 2,78 Å).
Comme phase secondaire en faible quantité, il y a le C3A (raie à 2,69 Å) et la brownmillerite ou C4AF (raies à 2,64 et 7,28 Å).
Il y aussi des traces de calcite (raie à 3,03 Å) et de gypse (raies à 4,28 et 7,63 Å). On peut aussi noter la présence de phases hydratées comme la portlandite (raies à 2,61 et 4,93 Å) et des C-S-H (raie large à 10,67 Å). Le ciment anhydre a donc pris un peu d'humidité.



Courbe 1 **: Diffractogramme DRX (DX15211) obtenu sur le ciment CEM I.**

DX15211.OUT Wed Feb 10 16:59:10 2016 1

DX15211 29-jul-2015 --079PCM15 RP2F14001 --CEM I 308ECH15

31, 301	CA3 SI O5	CALCIUM SILICATE
33, 302	CA2 SI O4	CALCIUM SILICATE / LARNITE, SYN
32, 150	CA3 AL2 O6	CALCIUM ALUMINUM OXIDE
30, 226	CA2 (AL FE)2 O5	CALCIUM ALUMINUM IRON OXIDE / BROWNMILLERITE, SYN
5, 586	CA C O3	CALCIUM CARBONATE / CALCITE, SYN
33, 311	CA S O4 . 2 H2 O	CALCIUM SULFATE HYDRATE / GYPSUM, SYN
4, 733	CA (O H)2	CALCIUM HYDROXIDE / PORTLANDITE, SYN
9, 210	CA O . SI O2 . H2 O	CALCIUM SILICATE HYDRATE

ERREUR(DEG):0.250

D	I/I1	31- 301		33- 302		32- 150		30- 226		5- 586		33- 311		4- 733		9- 210	
10.675	17															11.002	80
7.604	17					7.560	1					7.630	100				
7.283	16							7.250	45								
5.945	14	5.970	12														
5.503	9	5.530	3			5.430	3									5.500	70
4.937	9			4.892	3									4.900	74		
4.649	8	4.640	2	4.641	9												
4.283	9	4.327	1									4.283	100				
4.080	7	4.103	3														
3.874	11	3.885	10			3.835	1	3.859	4	3.860	12						
3.649	8	3.678	4					3.654	16								
3.534	10	3.553	4														
3.344	8	3.360	1			3.352	5										
3.246	8	3.266	5	3.241	6												
3.182	8			3.176	5							3.172	4				
3.070	10	3.056	60			3.055	7					3.065	75			3.070	100
3.036	81	3.024	65	3.049	9					3.035	100						
2.972	23	2.986	25			2.955	1									2.970	100
2.882	11			2.877	21							2.873	45				
2.808	16			2.814	22	2.816	4									2.810	100
2.780	91	2.789	100	2.783	100			2.784	25			2.789	10				
2.749	100	2.754	65	2.745	83							2.732	2				
2.695	81	2.699	4			2.693	100					2.685	35				
2.673	17	2.664	4					2.673	35								
2.644	25	2.648	4					2.644	100					2.628	100		
2.610	95	2.613	90	2.610	42							2.597	6				
2.448	13	2.459	12	2.448	12			2.434	4			2.452	6	2.447	3		
2.406	8			2.403	18							2.406	4			2.410	20
2.323	21	2.315	25	2.323	2	2.311	3										
2.284	11	2.281	11	2.281	22	2.286	2			2.285	18	2.291	1			2.280	70
2.186	51	2.192	75	2.189	51	2.186	4										
2.171	18	2.172	11	2.165	13	2.172	2										
2.135	8			2.129	7							2.142	2			2.140	70
2.095	9			2.091	6					2.095	18	2.086	25				
2.052	10			2.050	14	2.048	2	2.051	35			2.048	6				
2.031	11			2.027	15	2.032	2					2.032	1				
1.982	13	1.984	12	1.982	24							1.992	4				
1.939	17	1.942	20														
1.920	13			1.911	6	1.919	35	1.928	35	1.913	17			1.927	42		
1.825	11					1.828	1									1.830	100
1.817	7			1.821	3	1.809	1	1.815	45			1.812	13				
1.796	7			1.802	9	1.797	1	1.795	3			1.799	6	1.796	36	1.800	40
1.772	10	1.776	65									1.779	12				
1.767	46	1.768	50	1.766	1	1.759	1									1.760	20
1.694	8			1.696	5	1.690	1							1.687	21		
1.665	5											1.664	6			1.670	100
1.628	21	1.633	25	1.628	12	1.625	3			1.626	4			1.634	1		
1.562	7					1.564	35	1.564	4							1.560	10
1.556	10					1.551	20							1.557	3		
1.543	15							1.538	14								
1.492	20					1.494	3					1.495	1				
1.489	24													1.484	13		

RAIES MANQUANTES

1.638	25	2.718	30	2.206	20	2.576	17	1.875	17	3.799	17	3.112	23	2.070	70
2.339	15	2.020	15	1.891	19	1.578	14	2.495	14	1.900	16	1.449	13	2.000	70
1.949	15	1.893	11	1.347	12	1.321	12	1.604	8	2.219	15	1.060	12	1.550	50
1.994	10	1.604	11	3.426	11	2.155	9	1.525	5	2.074	15	1.143	11	1.432	50
3.740	4	1.707	10	5.110	10	1.863	9	1.440	5	1.880	12	1.311	8	1.406	50
3.705	4	1.611	10	4.409	7	2.210	8	1.518	4	2.495	11	1.014	7	2.520	40
2.717	4	2.545	9	1.358	7	1.501	8	1.045	4	1.784	9	0.850	6	2.480	40
11.021	3	1.898	9	4.215	5	1.733	7	0.964	4	1.621	9	1.037	5	1.620	40
3.445	3	1.805	9	5.380	4	1.520	7	2.845	3	1.439	5	0.814	5	1.500	40
2.573	3	1.615	8	3.394	4	1.390	6	1.510	3	1.366	5	0.955	4	1.245	40
2.557	3	3.378	7	2.375	4	1.420	5	1.422	3	1.646	4	1.176	3	2.220	20
3.603	2	1.584	7	2.270	4	1.359	5	1.100	3	1.505	4	1.128	2	1.880	20
3.435	2	2.083	6	1.963	3	5.193	4	1.154	3	1.326	4	0.804	2	1.730	20
3.409	2	1.587	6	1.906	3	3.406	4	1.047	3	1.323	4	0.862	2	1.600	20
3.390	2	3.024	5	3.696	2	1.452	4	0.977	3	1.963	3	1.228	1	1.520	20

RAIES SUPERPOSEES

2.767	70	2.790	97	2.714	65	3.629	6	1.927	5
2.736	60	1.987	20	2.021	1				
2.619	60	2.410	13						
3.041	55	2.433	9						
1.760	45	2.037	9						

Tableau 1 : Comparaison du diffractogramme DX15211 avec les phases retenues.

Analyse thermique

Sous air :

L'analyse thermique effectuée sous balayage d'air (AT15278) sur ce matériau présente une perte au feu totale apparente de 2,55% à 1240 °C.

Les courbes obtenues montrent plusieurs pertes de poids.

La première (0,52%) entre la température ambiante et 200 °C correspond à premier départ d'eau à basse température correspondant au départ d'eau absorbée et à la déshydratation du gypse ou des C-S-H (ce qui confirme la DRX).

La seconde perte correspond à une perte d'eau à basse température (0,14%), peut être du $Mg(OH)_2$ mal cristallisée (donc non visible sous forme de brucite).

La troisième perte (0,05%) est une perte d'eau continue sans palier.

La quatrième (0,35%) est une perte d'eau à basse température qui se produit dans le domaine de déshydratation de la portlandite, entre 400 °C et 500 °C, avec un pic ATD endothermique à 428°C. Elle permet de déterminer la quantité de portlandite de l'échantillon, 1,4%.

La cinquième perte (0,11%), s'effectue de manière quasi continue. Elle correspond à de l'eau à haute température.

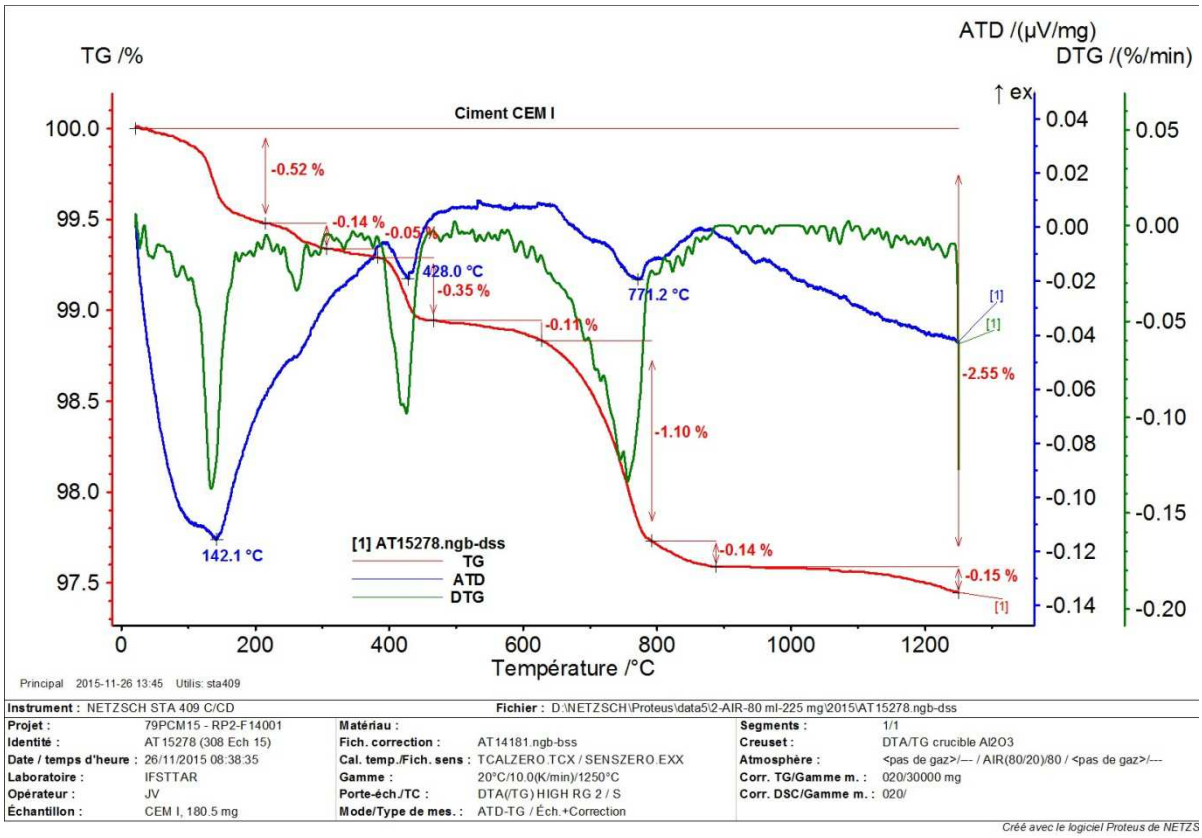
A partir de cette température, la perte de poids correspond à un départ de CO_2.

La courbe présente une perte de poids dans le domaine de la décomposition des carbonates.

Cette perte (1,10%) permet d'estimer la teneur en calcite contenue dans ce ciment.

Il contiendrait donc 2,5% de calcite.

Les analyses thermiques sont cohérentes avec la DRX.



Courbe 2 : **Courbes ATG et ATD du ciment CEM I sous AIR (AT15278).**

Analyse chimique

Les résultats de l'analyse élémentaire après mise en solution acide sont donnés dans le Tableau 2, exprimés en pourcentage massique (%).

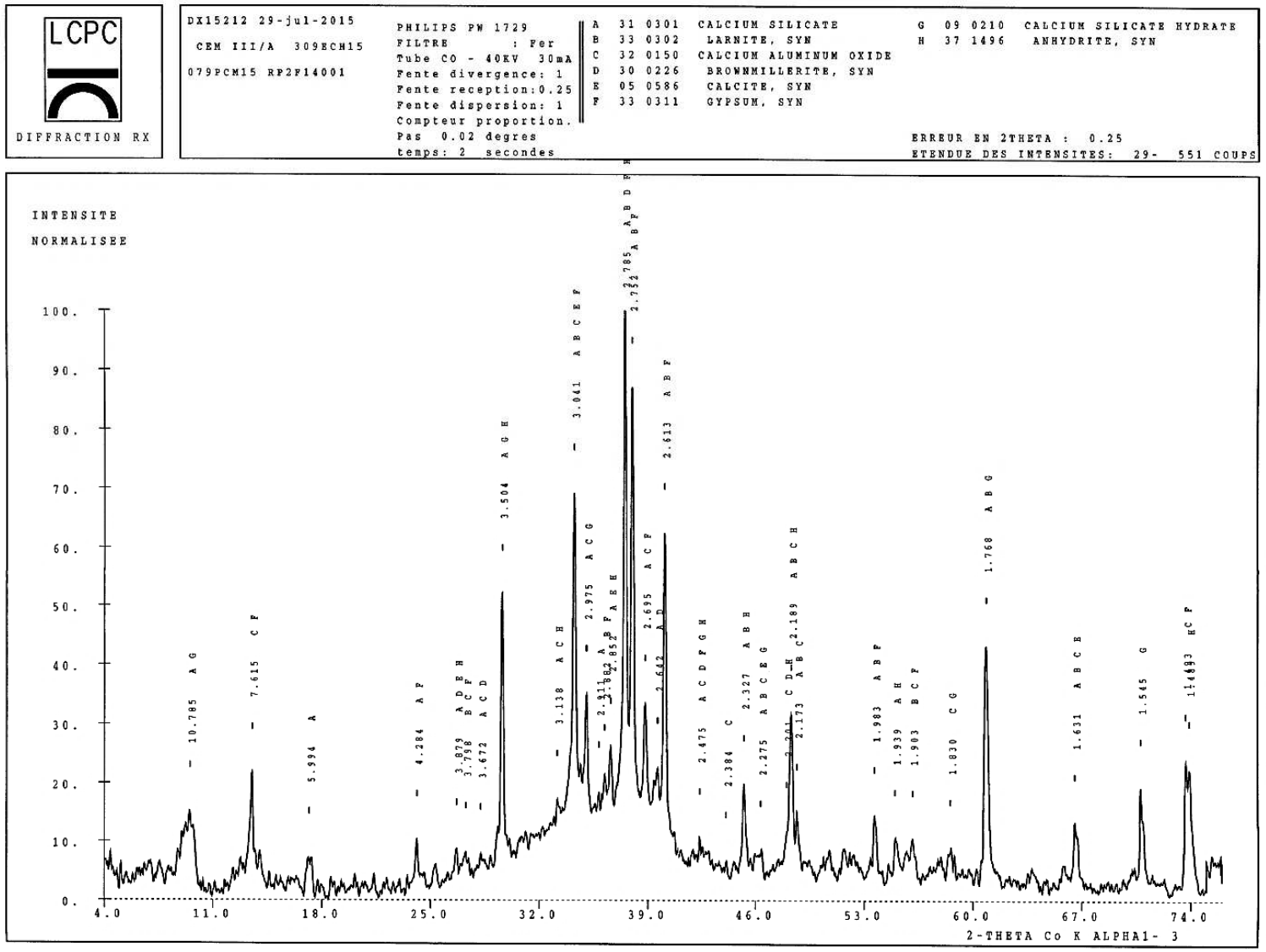
Référence		Méthode	
Silice *soluble*	SiO_2	ICP-AES	18,22
Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	ICP-AES	40,83
Oxyde de titane	TiO_2	ICP-AES	0,35
Oxyde ferrique	Fe_2O_3	ICP-AES	20,94
Oxyde de calcium	CaO	ICP-AES	61,60
Oxyde de magnésium	MgO	ICP-AES	0,74
Oxyde de sodium	Na_2O	ICP-AES	0,33
Oxyde de potassium	K_2O	ICP-AES	0,94
Anhydride sulfurique	SO_3	ICP-AES	30,07
Chlorures	Cl^-	Potentiométrie	0,00
Soufre des sulfures	S^{2-}	LCPC n°M8/ TEST	-
Résidu insolubles	RI	LCPC n°M1	30,43
Perte au feu à 1000°C	PAF	ATG	-
Perte au feu à 1250 °C	PAF	ATG	20,55
Oxyde de manganèse	MnO	ICP-AES	0,07
Oxyde de phosphore	P_2O_5	ICP-AES	0,09
Total des éléments dosés			99,16
Date analyse 04/0215	FL		

Tableau 2 : Résultats de l'analyse chimique du ciment CEM I (attaque acide).

2.2. CEM III/A

L'échantillon est sous la forme d'une poudre.

Analyse diffractométrique :
L'échantillon total donne le diffractogramme DX15212 comportant de nombreuses raies de diffraction avec des intensités peu importantes (maximum : 551 coups) et présentant un anneau de transition vitreuse. Ce diagramme est caractéristique d'un matériau peu cristallisé avec présence d'amorphe.
Les phases cristallisées principales sont l'alite ou C_3S (raies à 2,61 ; 2,74 et 2,78 Å) et la belite ou C_2S (raies à 2,61 ; 2,74 et 2,78 Å).
Comme phase secondaire en faible quantité, il y a le C_3A (raie à 2,69 Å) et probablement la brownmillerite ou C_4AF (raies à 2,64 Å).
Il y aussi des traces de calcite (raie à 3,03 Å) et de gypse (raies à 4,28 et 7,61 Å). On peut aussi noter la présence de phases hydratées comme des C-S-H (raie large à 10,78 Å). Le ciment anhydre a donc pris un peu d'humidité.



Courbe 3 : Diffractogramme DRX (DX15212) obtenu sur le ciment CEM III/A.

DX15212.OUT Wed Feb 10 17:35:46 2016 1

DX15212 29-jul-2015 --079PCM15 RP2F14001 -- CEN III/A 309ECM15

31, 301	CA3 SI O5	CALCIUM SILICATE
33, 302	CA2 SI O4	CALCIUM SILICATE / LARNITE, SYN
32, 150	CA3 AL2 O6	CALCIUM ALUMINUM OXIDE
30, 226	CA2 (AL FE)2 O5	CALCIUM ALUMINUM IRON OXIDE / BROWNMILLERITE, SYN
5, 586	CA C O3	CALCIUM CARBONATE / CALCITE, SYN
33, 311	CA S O4 . 2 H2 O	CALCIUM SULFATE HYDRATE / GYPSUM, SYN
9, 210	CA O . SI O2 . H2 O	CALCIUM SILICATE HYDRATE
37,1496	CA S O4	CALCIUM SULFATE / ANHYDRITE, SYN

ERREUR(DBG) :0.250

D	I/I1	31- 301		33- 302		32- 150		30- 226		5- 586		33- 311		9- 210		37-1496	
10.785	17	11.021	3											11.002	80		
7.615	23					7.560	1					7.630	100				
5.994	9	5.970	12														
4.284	12	4.327	1									4.283	100				
3.879	10	3.885	10					3.859	4	3.860	12					3.878	5
3.798	10			3.824	5	3.835	1					3.799	17				
3.672	10	3.705	4			3.696	2	3.654	16								
3.504	53	3.536	3											3.490	10	3.499	100
3.138	19	3.115	1			3.128	1									3.121	2
3.041	70	3.024	65	3.049	9	3.055	7			3.035	100	3.065	75				
2.975	36	2.986	25			2.955	1							2.970	100		
2.911	20	2.923	1														
2.882	23			2.877	21							2.873	45				
2.852	27	2.838	2							2.845	3					2.850	29
2.785	100	2.789	100	2.783	100			2.784	25			2.789	10			2.797	3
2.752	87	2.767	70	2.745	83							2.732	2				
2.695	34	2.699	4			2.693	100					2.685	35				
2.642	24	2.648	4					2.644	100								
2.613	63	2.613	90	2.610	42							2.597	6				
2.475	12	2.459	12			2.487	1	2.472	2			2.476	1	2.480	40	2.473	7
2.384	8					2.375	4										
2.327	21	2.315	25	2.323	2											2.328	20
2.275	10	2.281	11	2.281	22	2.270	4			2.285	18			2.280	70		
2.201	13					2.206	20	2.210	8							2.209	20
2.189	33	2.192	75	2.189	51	2.186	4									2.184	8
2.173	16	2.180	17	2.165	13	2.172	2										
1.983	16	1.984	12	1.982	24							1.992	4				
1.939	12	1.942	20													1.939	3
1.903	12			1.898	9	1.906	3					1.900	16				
1.830	11					1.835	1							1.830	100		
1.768	44	1.768	50	1.766	1									1.760	20		
1.631	15	1.633	25	1.628	12	1.625	3			1.626	4						
1.545	21													1.550	50		
1.493	25					1.494	3					1.498	1				
1.489	24															1.490	5

RAIES MANQUANTES

1.776	65	2.718	30	1.919	35	7.250	45	2.095	16	2.086	25	3.070	100	1.859	16
1.638	25	2.814	22	1.564	35	1.815	45	1.913	17	2.219	15	2.810	100	1.648	15
1.949	15	2.403	18	1.551	20	2.673	35	1.875	17	2.074	15	1.670	100	1.750	11
1.994	10	2.027	15	1.891	19	2.051	35	2.495	14	1.812	13	5.500	70	1.748	10
2.440	7	2.020	15	1.347	12	1.928	35	1.604	8	1.880	12	2.140	70	2.087	8
3.266	5	2.050	14	3.426	11	2.576	17	1.927	5	1.779	12	2.070	70	1.106	7
3.740	4	2.410	13	5.110	10	1.578	14	1.525	5	2.495	11	2.000	70	1.277	6
3.553	4	2.448	12	4.409	7	1.538	14	1.440	5	1.784	9	1.432	50	1.165	5
2.717	4	1.893	11	1.358	7	1.321	12	1.518	4	1.621	9	1.406	50	1.164	5
2.664	4	1.604	11	4.215	5	2.155	9	1.045	4	2.452	6	2.520	40	1.994	4
5.530	3	1.707	10	3.352	5	1.863	9	0.964	4	2.048	6	1.800	40	1.565	4
5.510	3	1.611	10	5.380	4	1.501	8	1.510	3	1.799	6	1.620	40	1.320	4
4.103	3	4.641	9	3.394	4	1.733	7	1.422	3	1.664	6	1.500	40	1.167	4
4.084	3	2.545	9	2.816	4	1.520	7	1.180	3	1.439	5	1.245	40	1.053	3
4.065	3	2.433	9	5.430	3	3.629	6	1.154	3	1.366	5	2.410	20	1.525	3

RAIES SUPERPOSEES

2.754	65	2.790	97	2.714	65					1.495	1				
3.056	60	1.987	20	2.286	2										
2.736	60	1.911	6	3.782	1										
2.619	60	3.786	5	1.828	1										
3.041	55														

Tableau 3 Comparaison du diffractogramme DX15212 avec les phases retenues.

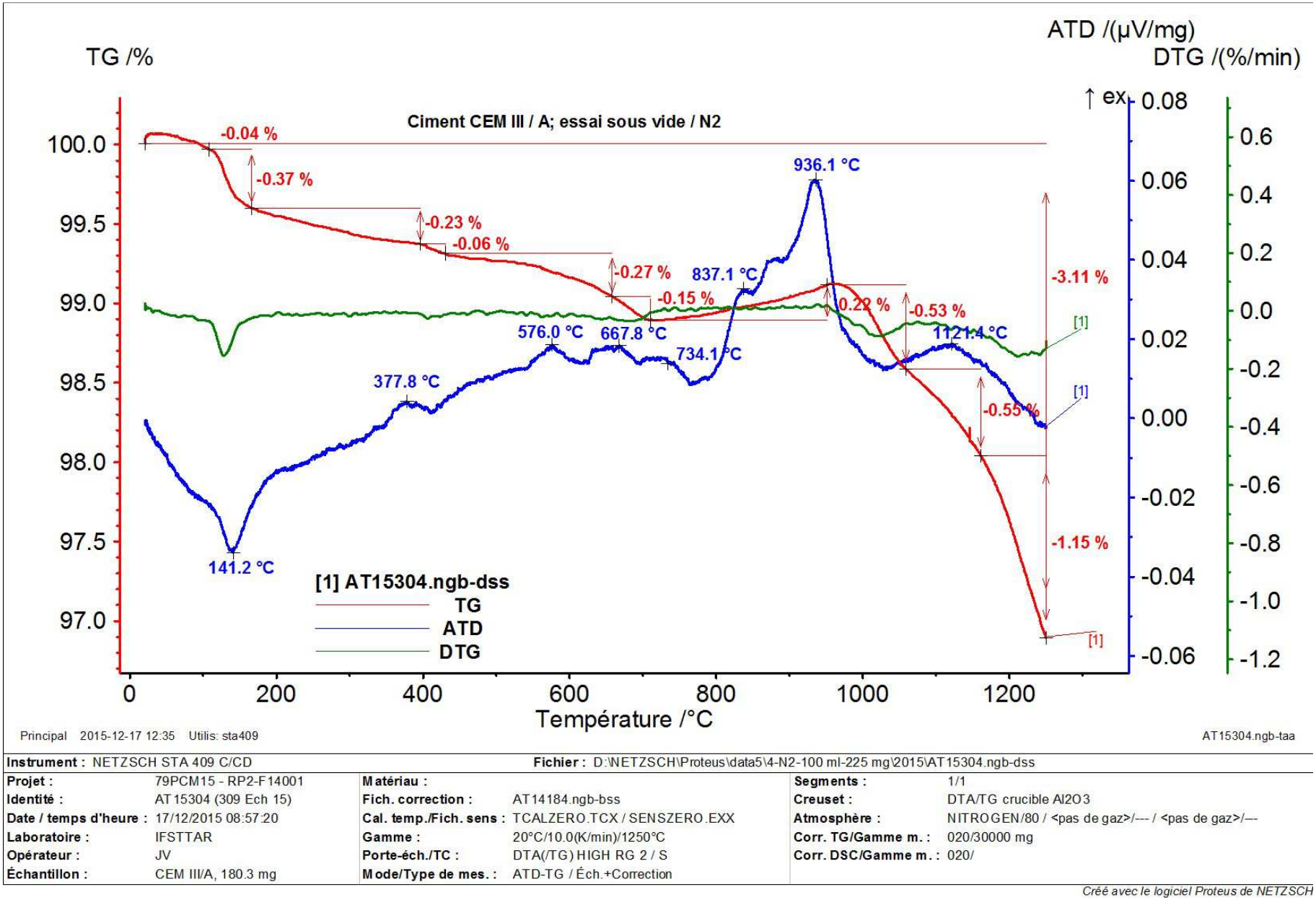
Analyse thermique :

Sous azote :

L'analyse thermique effectuée sous balayage d'air (AT15094) sur ce matériau présente une perte au feu totale apparente de 3,11% à 1250 °C. La courbe de perte de masse présente un phénomène modéré de reprise de masse caractéristique des laitiers. Les pertes de masse jusqu'à 650°C correspondent à de l'eau absorbée, du gypse et de l'eau de phases hydratées. Ces dernières sont donc présentes mais en très faibles quantitées comme l'a montré la DRX. La perte de masse entre 650 et 700° correspond à un départ de CO_2 caractéristique de la calcite mais il est difficile de la quantifier précisément du fait du léger phénomène de reprise de masse voisin.

La courbe ATD présente des pics caractéristiques de recristallisation du laitier (837 et 936°C).

Les analyses thermiques sont donc cohérentes avec la DRX.



Courbe 4 : Courbes ATG et ATD du ciment CEM III/A sous AZOTE (AT15304).

Analyse chimique :

Référence		Méthode de fusion	
Silice *soluble*	SiO_2	ICP-AES	26,79
Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	ICP-AES	8,35
Oxyde de titane	TiO_2	ICP-AES	0,54
Oxyde ferrique	Fe_2O_3	ICP-AES	1,09
Oxyde de calcium	CaO	ICP-AES	49,17
Oxyde de magnésium	MgO	ICP-AES	4,72
Oxyde de sodium	Na_2O	ICP-AES	0,31
Oxyde de potassium	K_2O	ICP-AES	0,48
Anhydride sulfurique	SO_3	ICP-AES	2,54
Chlorures	Cl	Potentiométrie	0,21
Soufre des sulfures	S	LCPC n°M8/ TEST	-
Résidu insolubles	RI	LCPC n°M1	2,40
Perte au feu à 1000°C	PAF	ATG	-
Perte au feu à 1250 °C	PAF	ATG	3,11
Oxyde de manganèse	MnO	ICP-AES	0,17
Oxyde de phosphore	P_2O_5	ICP-AES	0,06
Total des éléments dosés			
Date analyse : 04/02/16	FL		99,94

Tableau 4 : Résultats de l'analyse chimique du ciment CEM III/A.

3. Granulats-fiches producteur

SABLIERES Palvadeau

SABLIERES PALVADEAU
Les Douèmes BP 334
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869

Statistiques
S5 30 02 A123
du 30/01/02 au 30/01/02
Page 1/1, imprimé le mercredi 6 juin 2002

Producteur : **Sablières Palvadeau**
Granulats : **0/0.315 GRANULAT NF**
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : Sable Séché

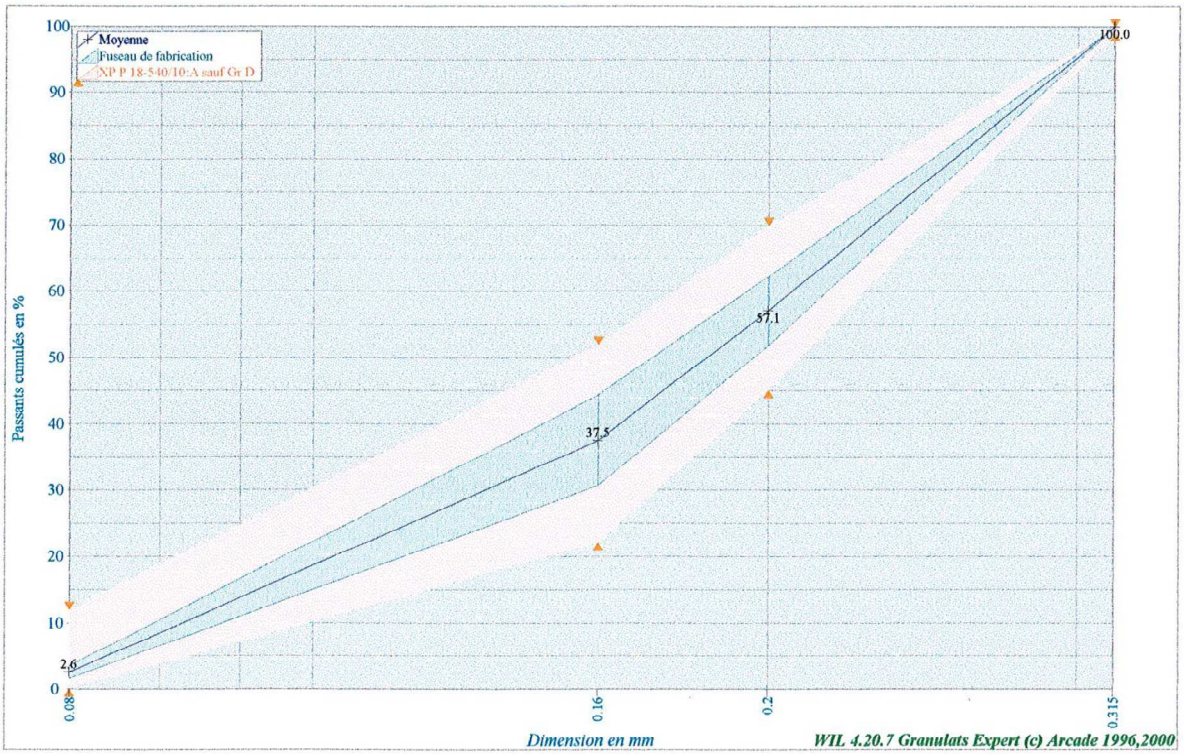
Partie contractuelle
Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire		Norme	Catégorie
0	0.315	Norme P 18-540 Article 10	A sauf Gr D

	0.08	0.16	0.2	D 0.315	MF
V.S.S.	12.0	52.0	70.0	100.0	
V.S.I.	0.0	22.0	45.0	99.0	

Partie informative
Résultats de production du 30/01/02 au 30/01/02

	0.08	0.16	0.2	0.315	MF
Maximum	4.0	46.0	63.2	100.0	0.71
Xf+1.25 Ecart-types	3.5	44.3	62.3	100.0	0.69
Moyenne Xf	2.6	37.5	57.1	100.0	0.62
Xf-1.25 Ecart-types	1.6	30.7	51.9	100.0	0.56
Minimum	1.2	29.4	50.5	100.0	0.54
Ecart-type	0.76	5.45	4.16	0.00	0.05
Nombre de résultats	10	10	10	10	10



SABLIERES Palvadeau

SABLIERES PALVADEAU

Les Douèmes BP 334
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869

Rapport d'essais

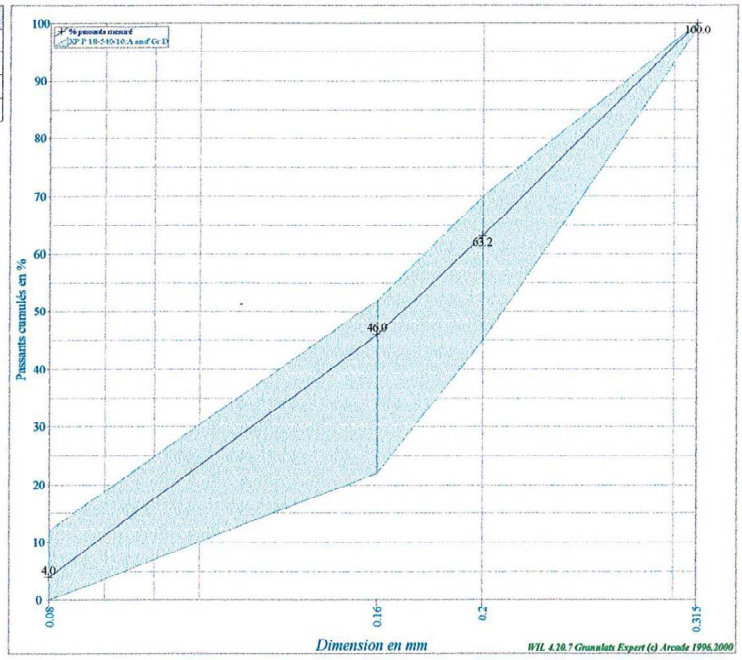
Date : 30/01/ 02

Producteur : **Sablières Palvadeau** ***Utilisateur :*** **TOUS**
Granulats : **0/0.315 GRANULAT NF**
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : Sable Séché

Contrôleur	*Sablières Palvadeau*
Prélèvement n° A2030002	*1002.5 g prélevés le 30/01/ 02*
Classe granulaire	*0/0.315 mm*
Mode	*STANDARD*
Origine	*SUR STOCK*
Fait par	*Nelly*
Observations	*S5 30 02 A123 P2*

ESSAIS	Minimum	Valeur	Maximum	Norme
Module de Finesse		0.54		p 18-541

Tamis	Minimum	%tamisat	Maximum
0.315	99.0	100.0	100.0
0.200	45.0	63.2	70.0
0.160	22.0	46.0	52.0
0.080	0.0	4.0	12.0



RELET Nelly

SABLIERES Palvadeau

SABLIERES PALVADEAU

Les Douèmes BP 334
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869

Stattistiques
S38 19 01 A118
du 19/09/01 au 19/09/01
Page 1/1, imprimé le mercredi 5 juin 2002

Producteur : **Sablières Palvadeau**
Granulats : **0.315/1 GRANULAT NF**
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : Sable Séché

Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

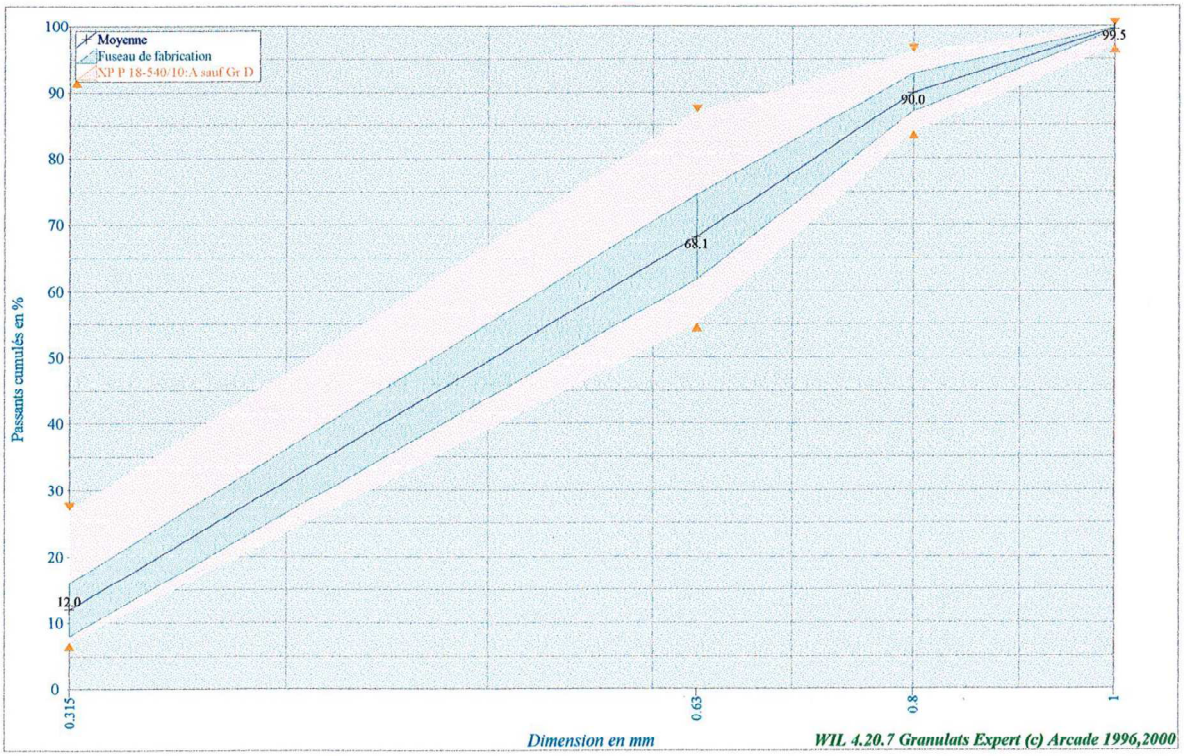
Classe granulaire		Norme	Catégorie
0.315	*1*	*Norme P 18-540 Article 10*	*A sauf Gr D*

	d	(d+D)/2		D	
	0.315	**0.63**	**0.8**	**1**	**MF1**
V.S.S.	27.0	87.0	96.0	100.0	
V.S.I.	7.0	55.0	84.0	97.0	

Partie informative

Résultats de production du 19/09/01 au 19/09/01

	0.315	0.63	0.8	1	MF1
Maximum	17.3	76.4	94.7	99.8	1.32
Xf+1.25 Ecart-types	15.9	74.5	92.8	99.7	1.30
Moyenne Xf	12.0	68.1	90.0	99.5	1.20
Xf-1.25 Ecart-types	8.0	61.8	87.1	99.3	1.10
Minimum	7.6	60.3	86.5	99.3	1.07
Ecart-type	3.18	5.11	2.28	0.15	0.08
Nombre de résultats	35	35	35	35	35



SABLIERES Palvadeau

SABLIERES PALVADEAU

Les Douèmes BP 334
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869

Rapport d'essais

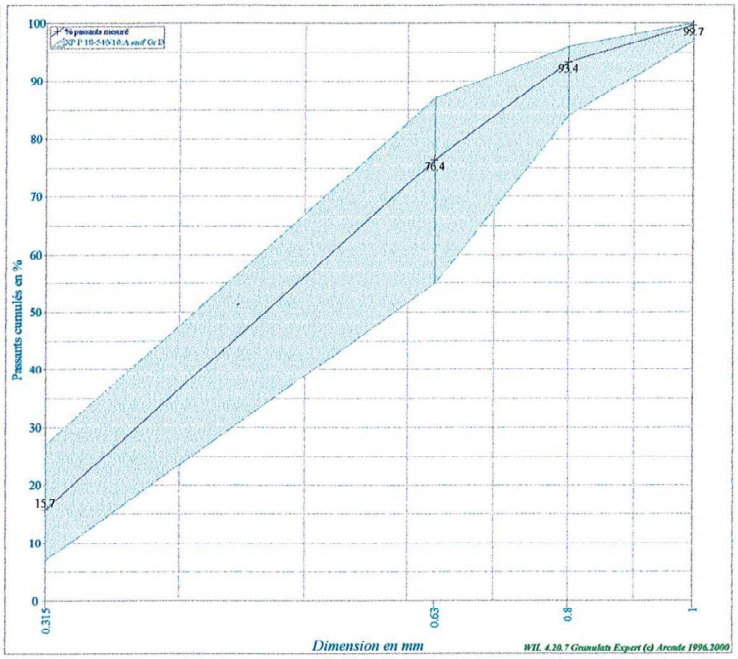
Date : 19/09/ 01

Producteur : **Sablières Palvadeau** ***Utilisateur :*** **TOUS**
Granulats : **0.315/1 GRANULAT NF**
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : Sable Séché

Contrôleur	*Sablières Palvadeau*
Prélèvement n° A1262010	*1000 g prélevés le 19/09/ 01*
Classe granulaire	*0.315/1 mm*
Mode	*STANDARD*
Origine	*SUR STOCK*
Fait par	*Nelly*
Observations	*S38 19 01 A118 P10*

ESSAIS	Minimum	Valeur	Maximum	Norme
Module de Finesse		1.08		p 18-541

Tamis	Minimum	%tamisat	Maximum
1.000	97.0	99.7	100.0
0.800	84.0	93.4	96.0
0.630	55.0	76.4	87.0
0.315	7.0	15.7	27.0



RELET Nelly

SABLIERES Palvadeau

SABLIERES PALVADEAU

Les Douèmes BP 334
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869

Statistiques Série
S19 11 01 A114
du 14/05/01 au 14/05/01
Page 1/1, imprimé le jeudi 6 juin 2002

Producteur : **Sablières Palvadeau**
Granulats : **0.5/1 GRANULAT NF**
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : Sable Séché

Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

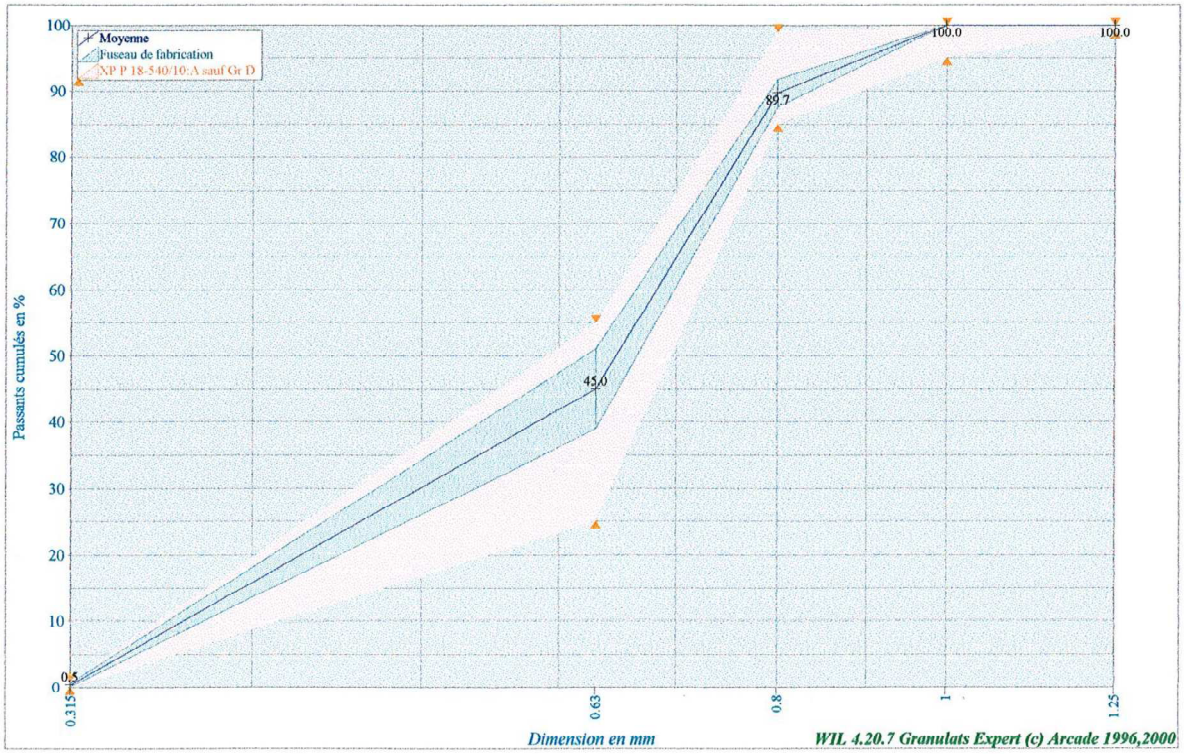
Classe granulaire		Norme	Catégorie
0.5	*1*	*Norme P 18-540 Article 10*	*A sauf Gr D*

	0.63xd		(d+D)/2	D	1.25xD	
	0.315	**0.63**	**0.8**	**1**	**1.25**	**MF1**
V.S.S.	1.0	55.0	99.0	100.0	100.0	
V.S.I.	0.0	25.0	85.0	95.0	99.0	

Partie informative

Résultats de production du 14/05/01 au 14/05/01

	0.315	**0.63**	**0.8**	**1**	**1.25**	**MF1**
Maximum	0.8	51.2	91.6	100.0	100.0	1.67
Xf+1.25 Ecart-types	0.7	51.1	91.8	100.0	100.0	1.61
Moyenne Xf	0.5	45.0	89.7	100.0	100.0	1.55
Xf-1.25 Ecart-types	0.2	38.9	87.7	100.0	100.0	1.48
Minimum	0.0	32.9	85.4	100.0	100.0	1.48
Ecart-type	0.22	4.85	1.65	0.02	0.00	0.05
Nombre de résultats	20	20	20	20	20	20



SABLIERES Palvadeau

SABLIERES PALVADEAU

Les Douèmes BP 334
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869

Rapport d'essais
Date : 14/05/ 01

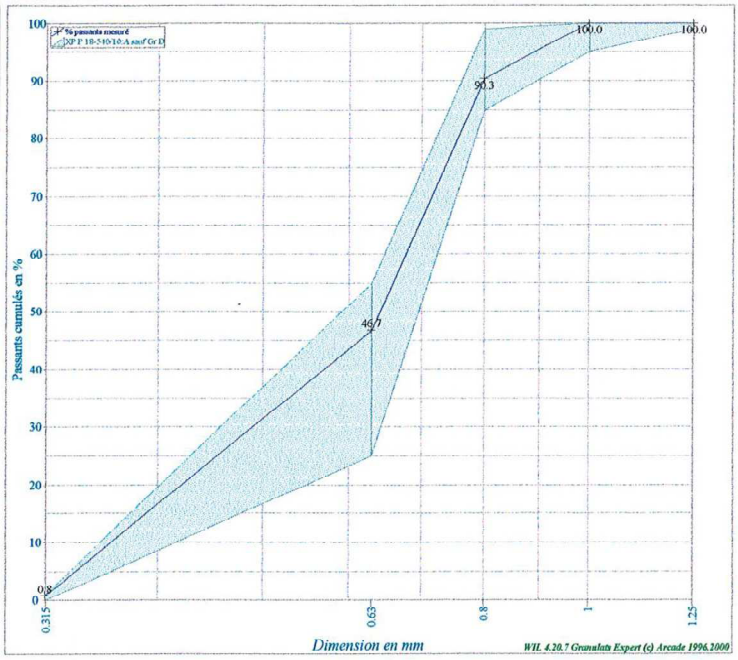
Page 1/1, imprimé le mardi 25 juin 2002

Producteur : **Sablières Palvadeau** ***Utilisateur :*** **TOUS**
Granulats : **0.5/1 GRANULAT NF**
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : Sable Séché

Contrôleur	*Sablières Palvadeau*
Prélèvement n° A1134006	*1001.5 g prélevés le 14/05/ 01*
Classe granulaire	*0.5/1 mm*
Mode	*STANDARD*
Origine	*SUR STOCK*
Fait par	*Nelly*
Observations	*S19 11 01 A114 P6*

ESSAIS	Minimum	Valeur	Maximum	Norme
Module de Finesse		1.52		p 18-541

Tamis	Minimum	%tamisat	Maximum
1.250	99.0	100.0	100.0
1.000	95.0	100.0	100.0
0.800	85.0	90.3	99.0
0.630	25.0	46.7	55.0
0.315	0.0	0.8	1.0



RELET Nelly

SABLIERES Palvadeau

SABLIERES PALVADEAU

Les Douèmes BP 334
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869

Statistiques Série S45 09 01 A120
du 12/11/01 au 12/11/01
Page 1/1, imprimé le lundi 12 novembre 2001

Producteur : **Sablières Palvadeau**
Granulats : **1/4 GRANULAT REF NF**
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : Sable Séché

Partie normative

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

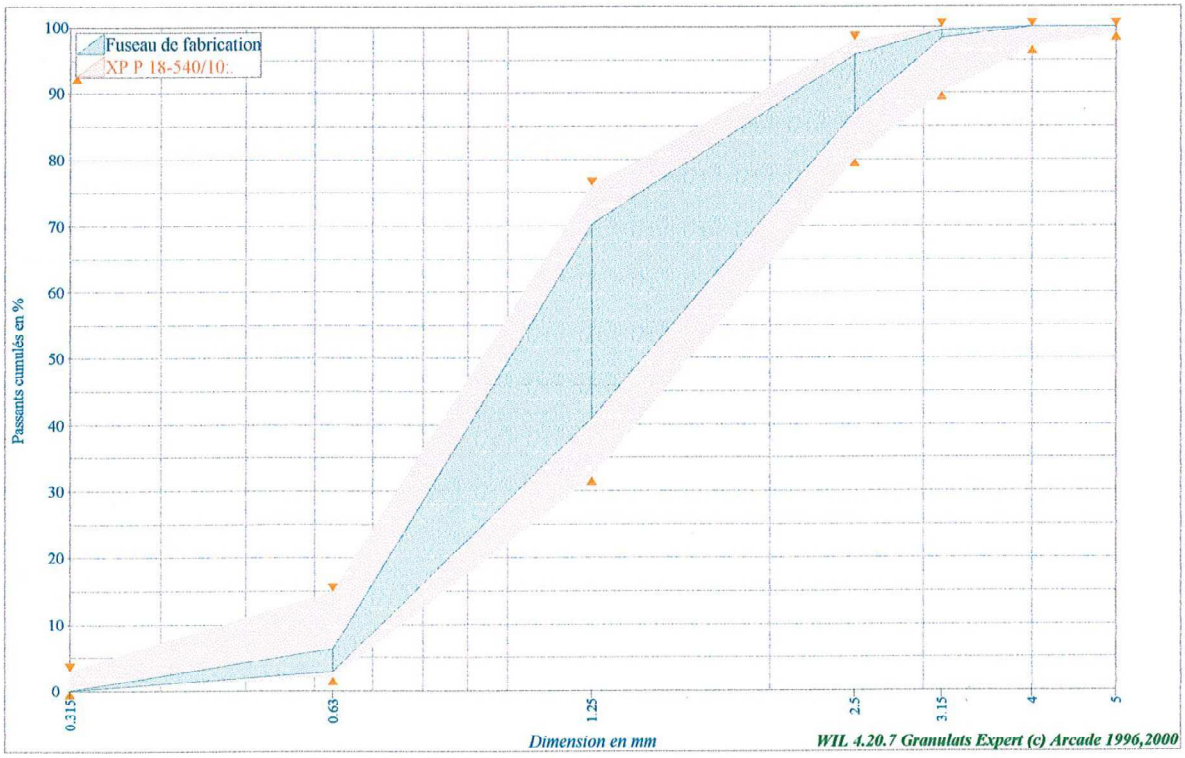
Classe granulaire		Norme	Catégorie
1	4	Norme P 18-540 Article 10	.

		0.63xd		(d+D)/2		D	1.25xD	
	0.315	**0.63**	**1.25**	**2.5**	**3.15**	**4**	**5**	**MF1**
V.S.S.	3.0	15.0	76.0	98.0	100.0	100.0	100.0	
V.S.I.	0.0	2.0	32.0	80.0	90.0	97.0	99.0	

Partie informative

Résultats de production du 12/11/01 au 12/11/01

	0.315	**0.63**	**1.25**	**2.5**	**3.15**	**4**	**5**	**MF1**
Maximum	0.0	7.3	74.3	96.9	99.7	100.0	100.0	2.77
Xf+1.25 Ecart-types	0.1	6.2	70.3	95.8	99.5	100.0	100.0	2.69
Moyenne Xf	0.0	4.5	55.6	91.5	98.9	100.0	100.0	2.48
Xf-1.25 Ecart-types	0.0	2.8	41.0	87.1	98.4	100.0	100.0	2.28
Minimum	0.0	2.7	34.2	84.3	98.1	100.0	100.0	2.22
Ecart-type	0.01	1.34	11.71	3.49	0.45	0.00	0.00	0.16
Nombre de résultats	34	34	34	34	34	34	34	34



SABLIERES Palvadeau

SABLIERES PALVADEAU

Les Douèmes BP 334
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869

Rapport d'essais
Date : 12/11/ 01

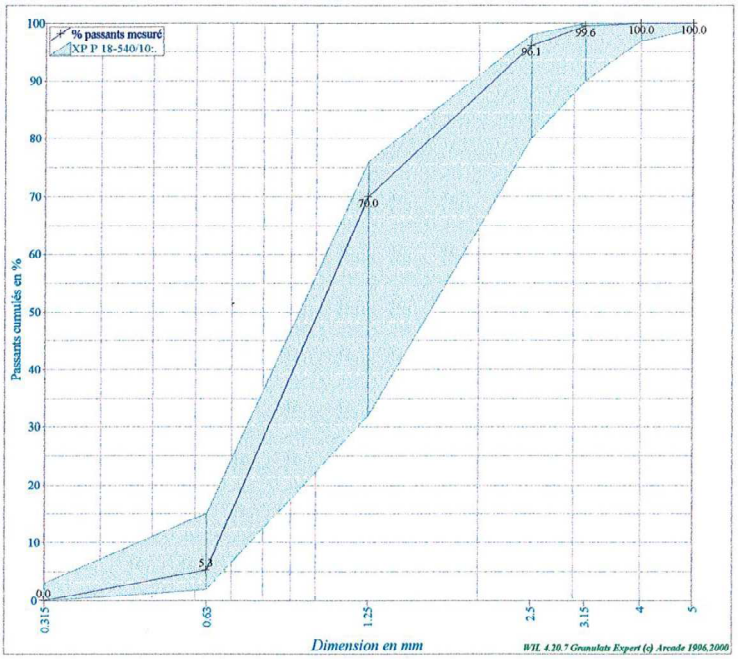
Page 1/1, imprimé le lundi 12 novembre 2001

Producteur : **Sablières Palvadeau** ***Utilisateur :*** **TOUS**
Granulats : **1/4 GRANULAT REF NF**
Pétrographie : Alluvions / Silice et Quartz
Elaboration : Sable Séché

Contrôleur	*Sablières Palvadeau*
Prélèvement n° A1316008	*1000.5 g prélevés le 12/11/ 01*
Classe granulaire	*1/4 mm*
Mode	*STANDARD*
Origine	*SUR STOCK*
Fait par	*Nelly*
Observations	*S45 09 01 A120 P8*

ESSAIS	Minimum	Valeur	Maximum	Norme
Module de Finesse		2.29		p 18-541

Tamis	Minimum	%tamisat	Maximum
5.000	99.0	100.0	100.0
4.000	97.0	100.0	100.0
3.150	90.0	99.6	100.0
2.500	80.0	96.1	98.0
1.250	32.0	70.0	76.0
0.630	2.0	5.3	15.0
0.315	0.0	0.0	3.0



RELET Nelly

SABLIERES Palvadeau

SABLIERES PALVADEAU

Les Douèmes BP 334
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869

Sablières Palvadeau

Statistiques Série
S40 04 00 A103 P1 à P17

du 09/10/2000 au 09/10/2000

imprimé le 09 octobre 2000

Granulats : **2/4 GRANULAT REF NF**
Pétrographie : **Alluvions / Silice et Quartz**
Elaboration : **Gravillon Séché**

Partie normative

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

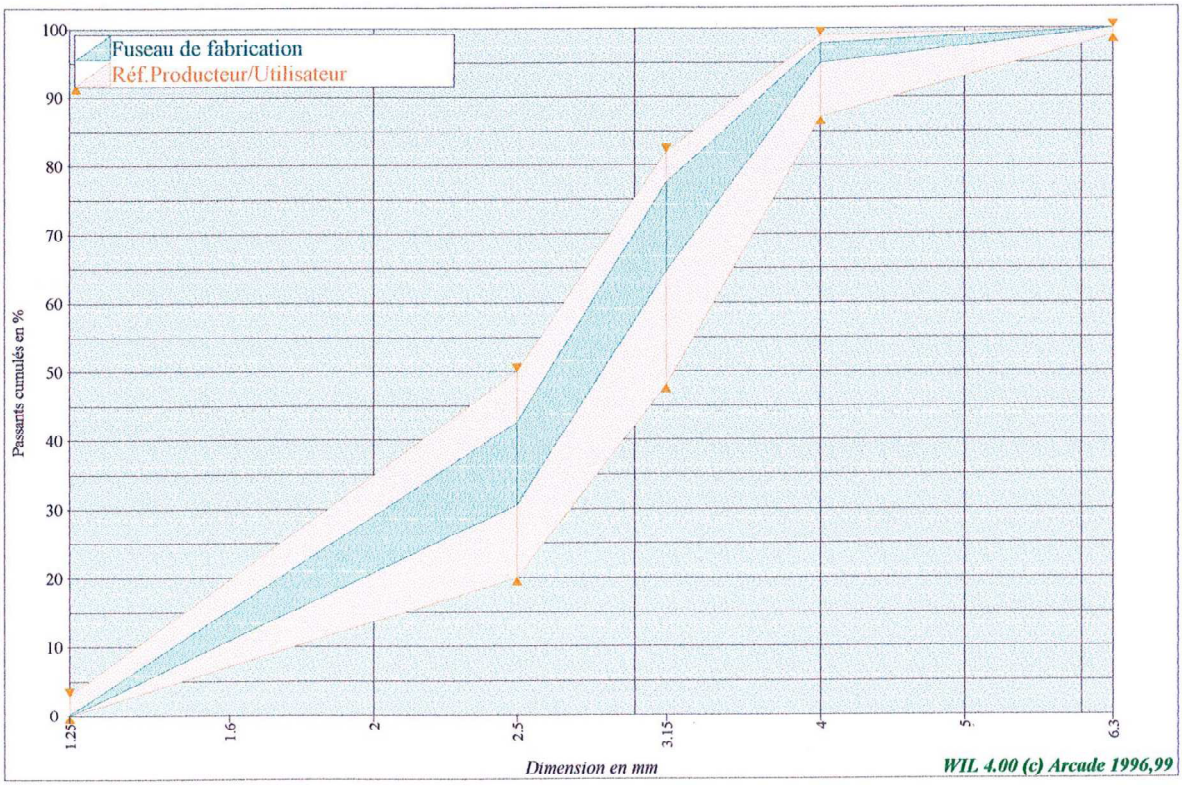
Classe granulaire		Norme	Catégorie
2	4		*Réf.Producteur/Utilisateur*

	0.63xd		(d+D)/2	D	1.58xD
	1.25	**2.5**	**3.15**	**4**	**6.3**
V.S.S.	3.00	50.00	82.00	99.00	100.00
V.S.I.	0.00	20.00	48.00	87.00	99.00

Partie informative

Résultats de production du 09/10/2000 au 09/10/2000

	1.25	**2.5**	**3.15**	**4**	**6.3**
Maximum	0.25	45.60	77.57	97.60	100.00
Xf+1.25 écart-types	0.17	42.65	77.50	97.88	100.00
Moyenne Xf	0.09	36.62	71.05	96.45	100.00
Xf-1.25 écart-types	0.00	30.59	64.59	95.02	100.00
Minimum	0.05	26.79	59.37	93.70	100.00
Ecart-type	0.07	4.82	5.16	1.14	0.00
Nombre de résultats	17	17	17	17	17



SABLIERES Palvadeau

SABLIERES PALVADEAU

Les Douêmes BP 334
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869

Sablières Palvadeau

Fiche d'essais

Date : 09/10/2000

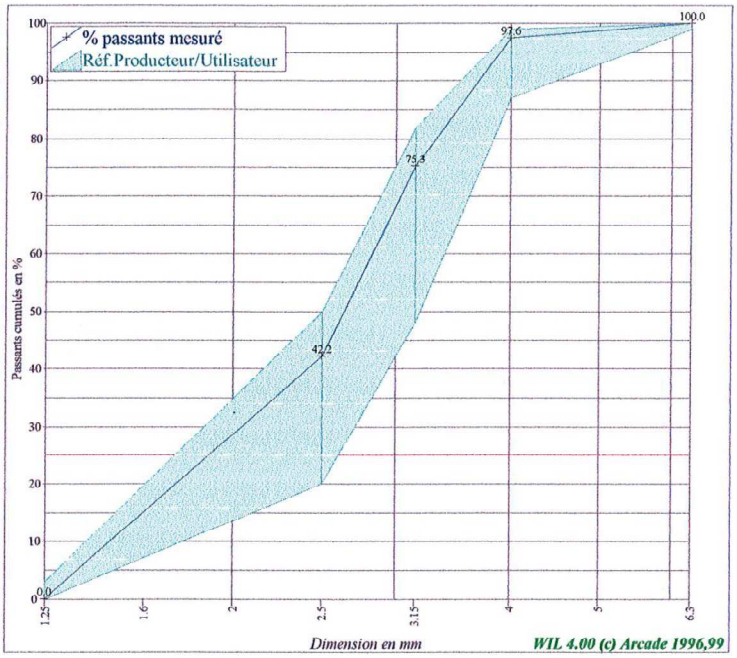
imprimé le 09 octobre 2000

Granulats 2/4 NF : **2/4 GRANULAT REF NF** ***Utilisateur :*** **TOUS**
Pétrographie : **Alluvions / Silice et Quartz**
Elaboration : **Gravillon Séché**

Contrôleur PALVADEAU	*Sablières Palvadeau*
Prélèvement n° 00283008	*1001 g prélevés le 09/10/2000*
Fait par	*NELLY*
Observations	*S40 04 00 A103 P8*

TAMIS	minimum	%tamisat	maximum
6.300	99.00	100.00	100.00
4.000	87.00	97.55	99.00
3.150	48.00	75.27	82.00
2.500	20.00	42.21	50.00
1.250	0.00	0.05	3.00

Signature

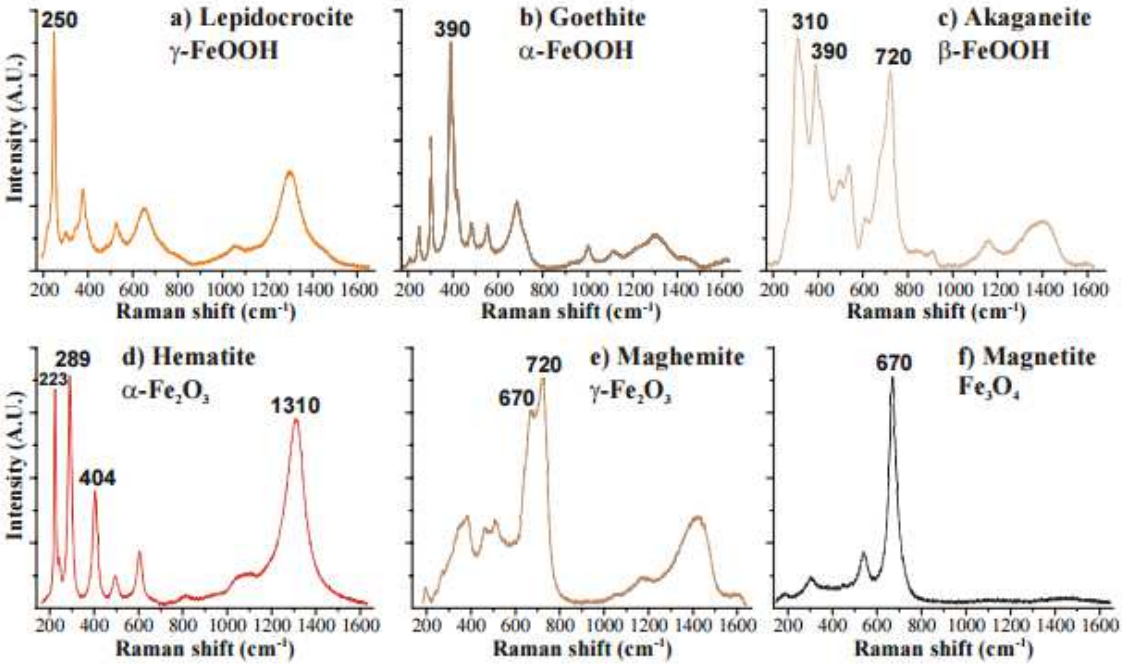


WIL 4.00 (c) Arcade 1996,99

Annexe 2. Spectres Raman de référence

1. Spectres Raman des phases stables

Ces spectres sont largement représentés dans la littérature. Ci-dessous sont repportés les spectres Raman représentatifs (λ=532 nm, puissance laser à l'échantillon < 100 µW, temps d'acquisition de 15 min (a-d) et 60 min (e-f)) présentés par Bellot-Gurlet et al. [140].



2. Spectres Raman des phases instables

2.1. Hydroxydes

Ces spectres ont été enregistrés au LISE lors de la thèse de Lise Lanarde, UPMC 2005.

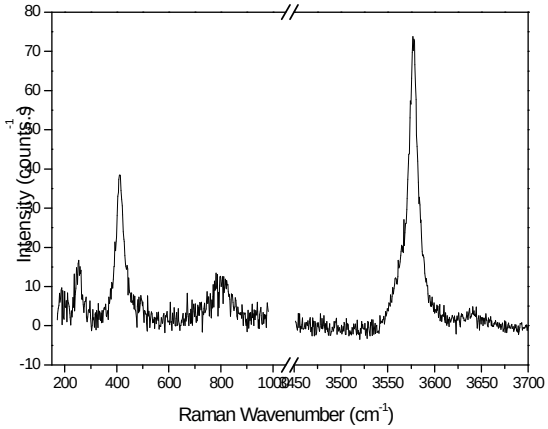


Figure 1 : Spectre Raman in situ de $Fe(OH)_2$ - 40s – 5mW

Bande caractéristiques de l'élongation O-H à 3575 cm^{-1}.

En présence d'une faible quantité d'oxygène, $Fe(OH)_2$ subit une oxydation partielle des ions fer II compensée par l'intercalation dans la structure d'anions (sulphate, carbonate, chlorure).

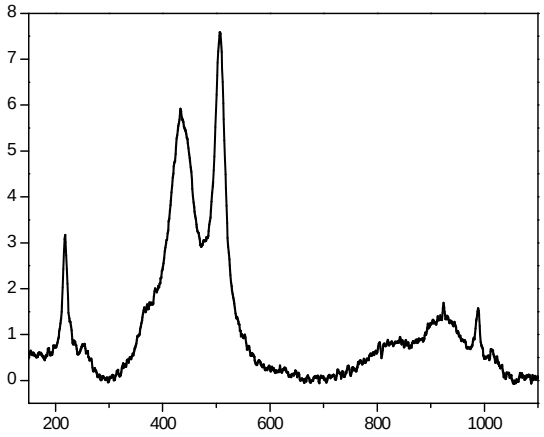


Figure 1 : Spectre Raman ex-situ d'un cristal hexagonal de GR(SO_4^{2-}) précipitée à pH7 puis nettoyée à l'eau dé-ionisée. 300s – 1mW

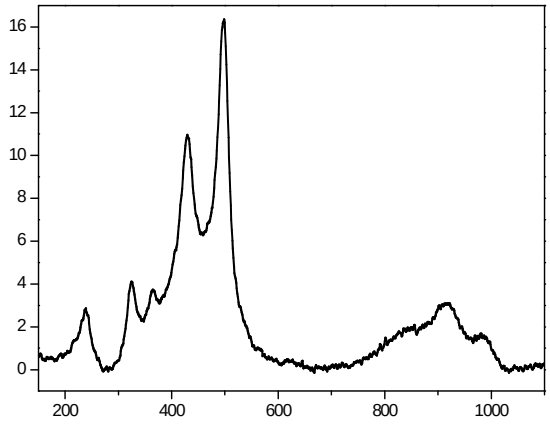


Figure 2 : Spectre Raman ex-situ d'un cristal hexagonal de GR(Cl^-) précipitée à pH7 puis nettoyée à l'eau dé-ionisée. 300s – 1mW

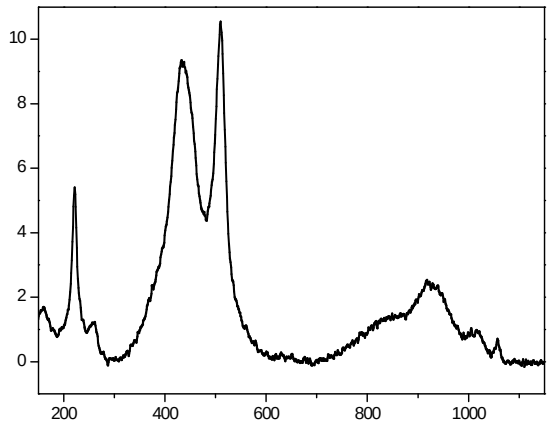


Figure 3 : Spectres Raman ex-situ d'une GR(CO_3^-) précipitée à pH11 puis nettoyée à l'eau dé-ionisée. 300s – 1mW

Tableau -1 : Nombres d'onde (cm^{-1}) des modes Raman des rouilles vertes chlorurées, carbonatées et sulfatées.

Bandes Raman (cm^{-1})		
GR(SO_4^{2-})	GR(Cl^-)	GR(HCO_3^-)
		1057
988		
1013	983	1013
933	915	926
840	840	835
506	497	509
433	429	435
368	364	
	237, 324	
218, 252	220	220, 258

Les principales différences entre les trois formes de la rouille verte sont :

- l'existence de deux bandes attribuables aux anions sulfates et cabonates à respectivement 990 et 1060 cm^{-1} ;
- l'existence de deux bandes attribuables à une liaison fer-chlorure à 240 et 320 cm^{-1} ;
- et, l'écartement des deux bandes principales, à 75 cm^{-1} pour les rouilles vertes sulfatées et carbonatées et 70 cm^{-1} pour la rouille verte chlorurée.

2.2. Oxyde hydraté

Ces rouilles vertes s'oxydent très rapidement à l'air, pour donner un composé mal défini, la ferrihydrite ($5Fe_2O_3.9H_2O$) qui évoluera lui-même vers un des oxyhydroxydes selon les conditions d'exposition.

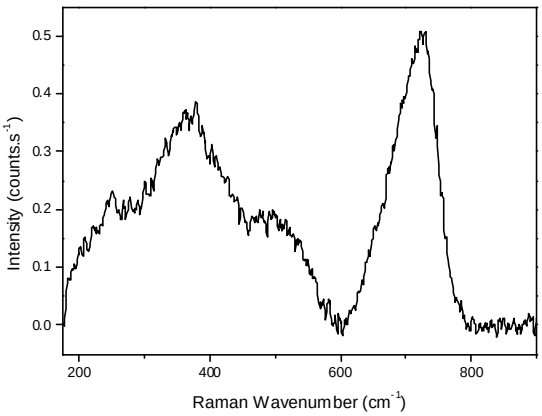


Figure 5: Spectre Raman dela ferrihydrite $5Fe_2O_3.9H_2O$ 10×300s – 0,1mW

2.3. Sulfures

Les travaux de Bourdoiseau et al. sur les sulfures de fer ont été utilisé [141, 142].

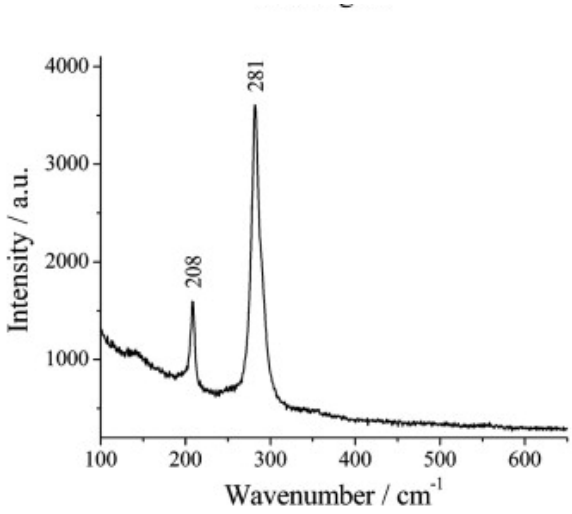
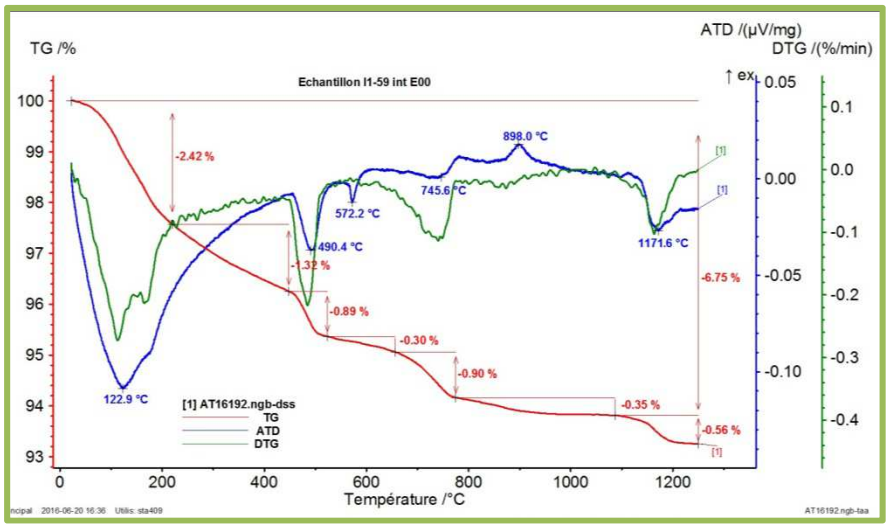


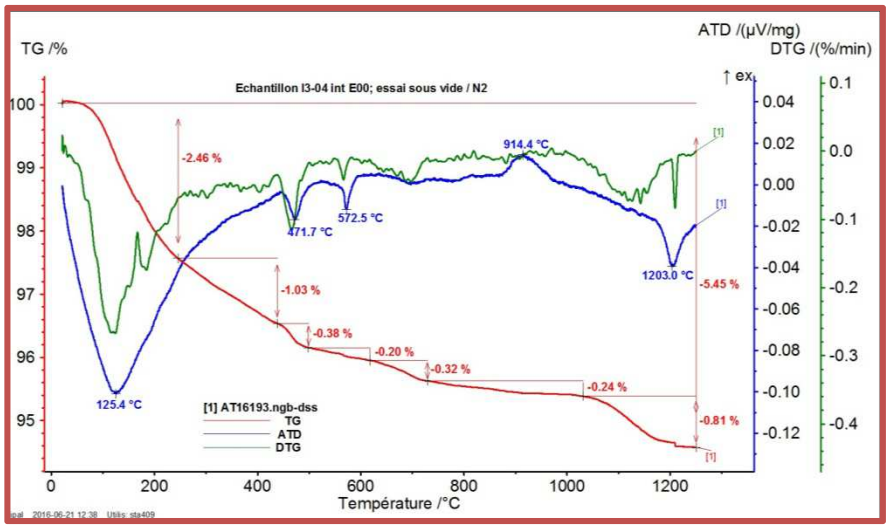
Figure 6 : Spectre d'un précipité initial FeS, mackinawite [141].

Les auteurs montrent qu'en vieillissant, la bande à 280 cm^{-1} s'élargie et se déplace vers 291 cm^{-1}.

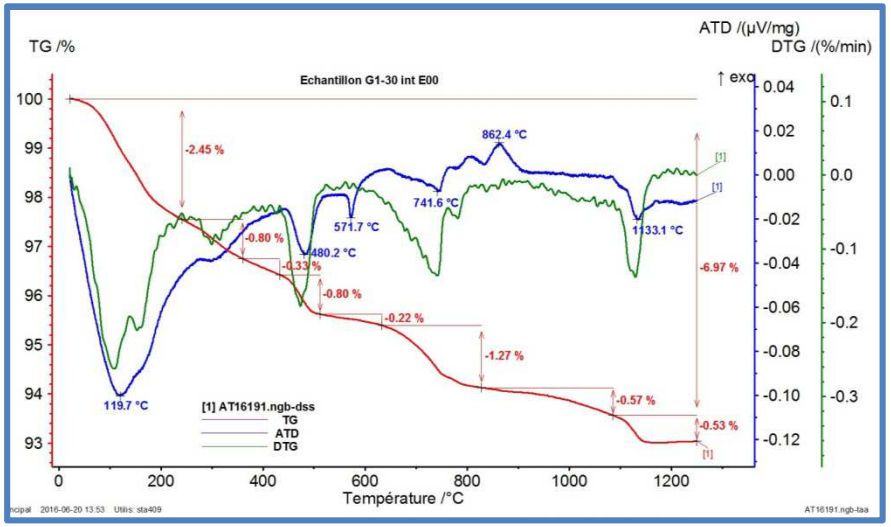
Annexe 3. Ensemble des résultats obtenus par analyses thermiques

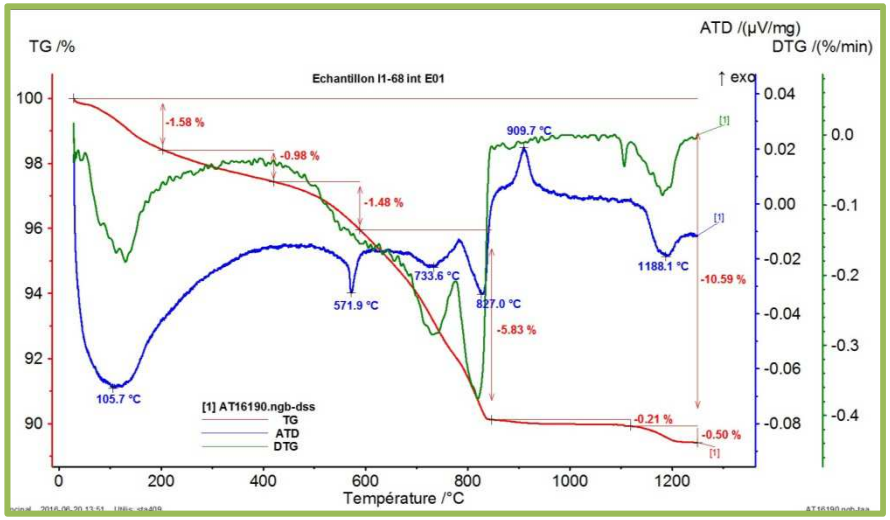
1. Eprouvettes saines

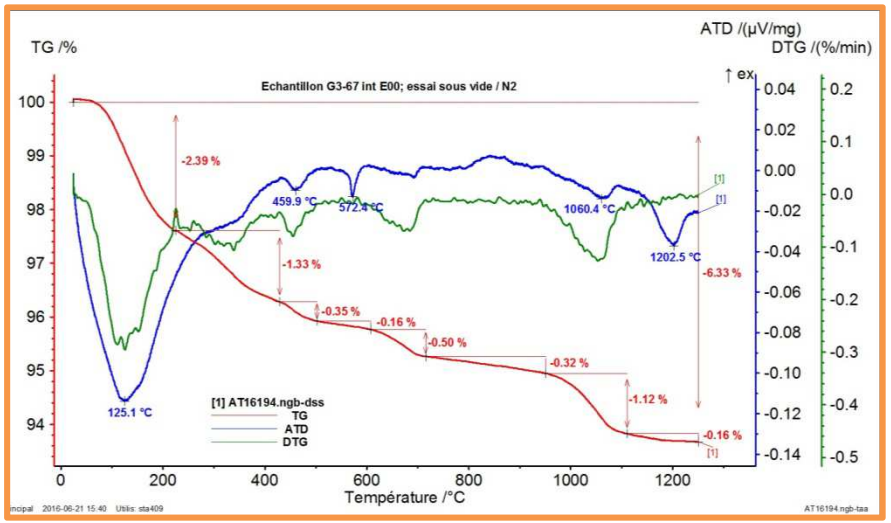


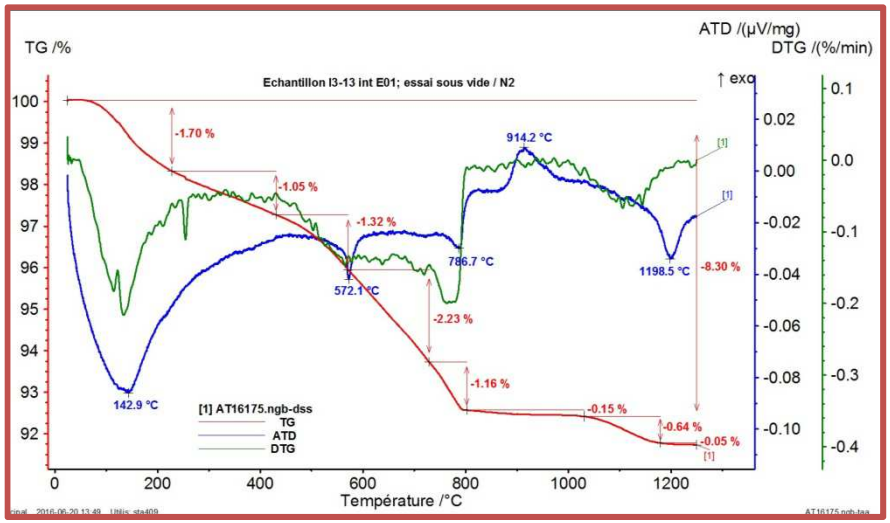


2. Eprouvettes saines chlorurées (G1 et G3) ou carbonatées (I1 et I3)

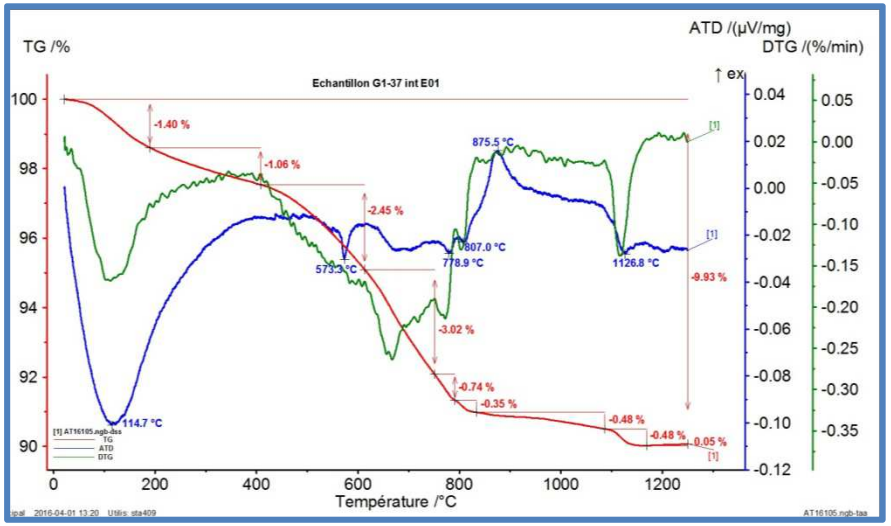


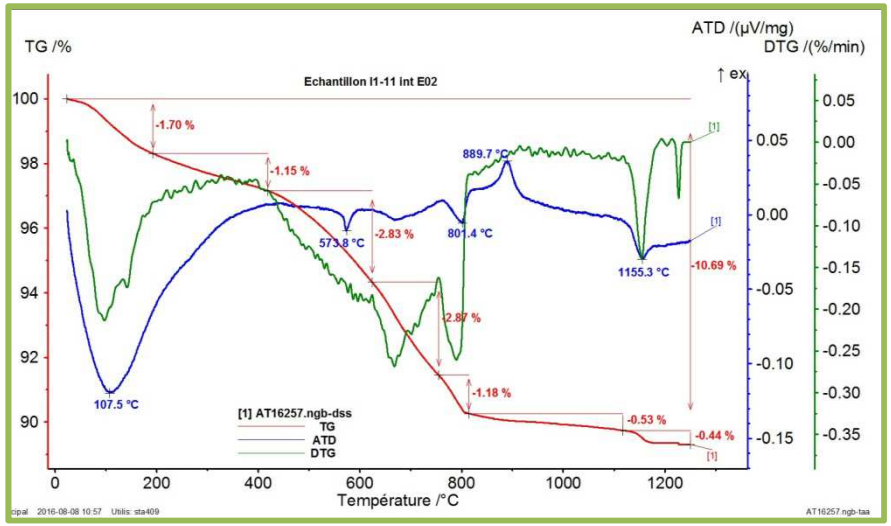


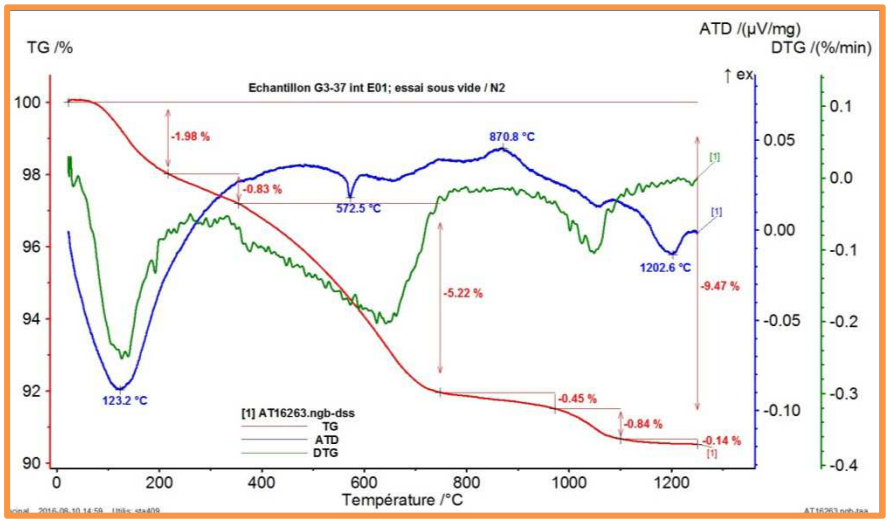


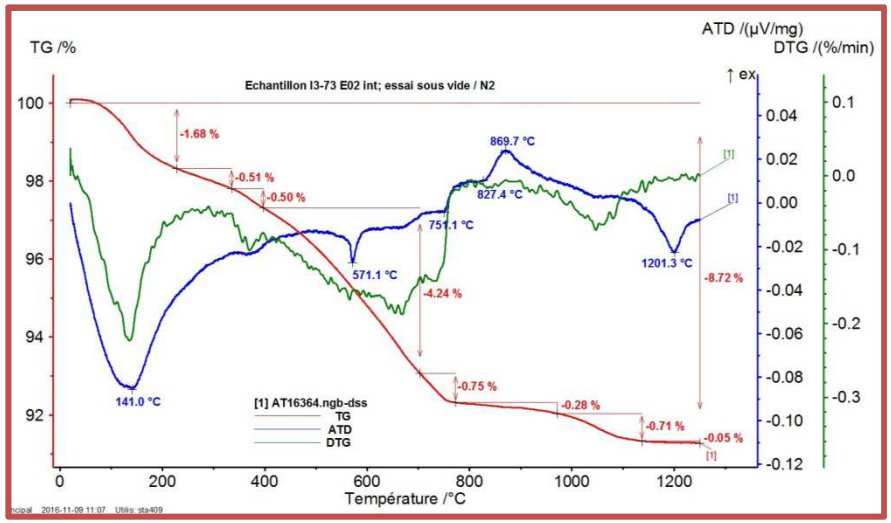


3. Eprouvettes chlorurées et carbonatées (G1 et G3) ou carbonatées et chlorurées (I1 et I3)

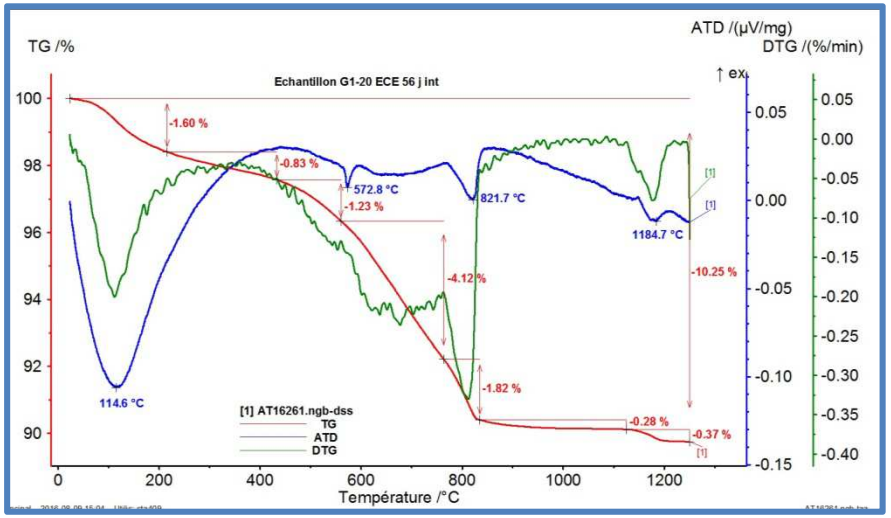


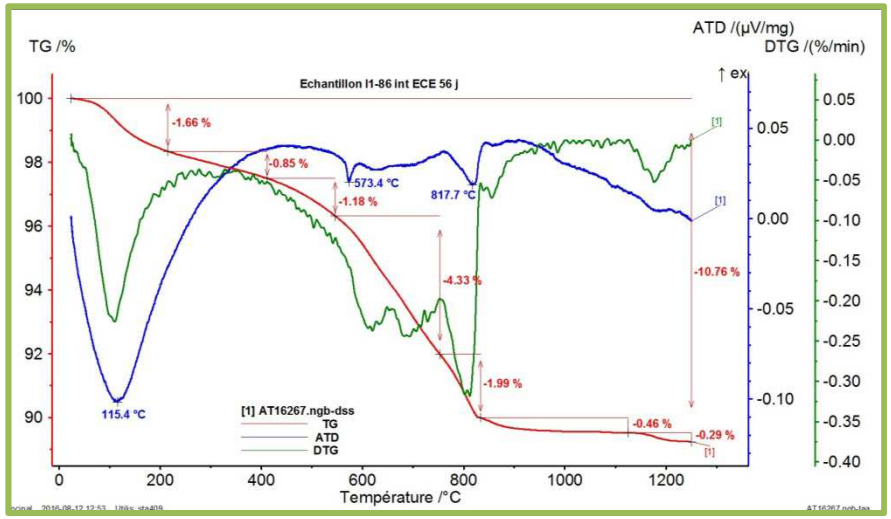


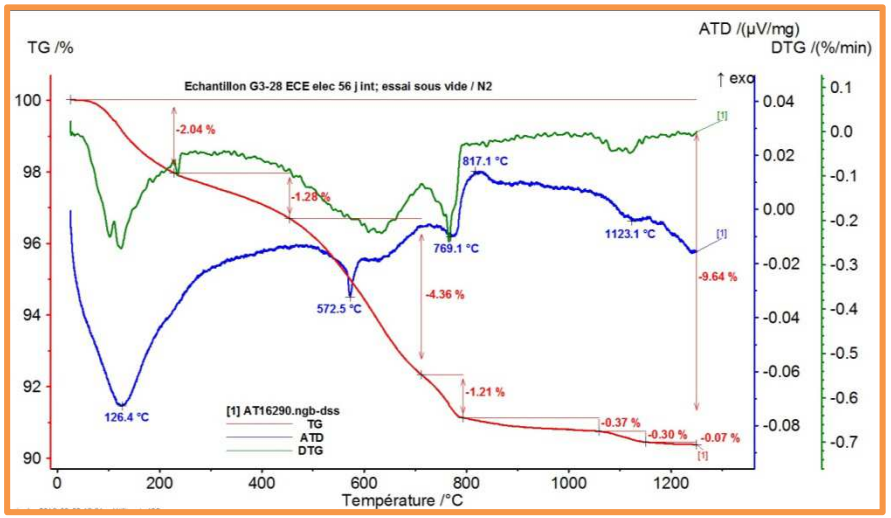


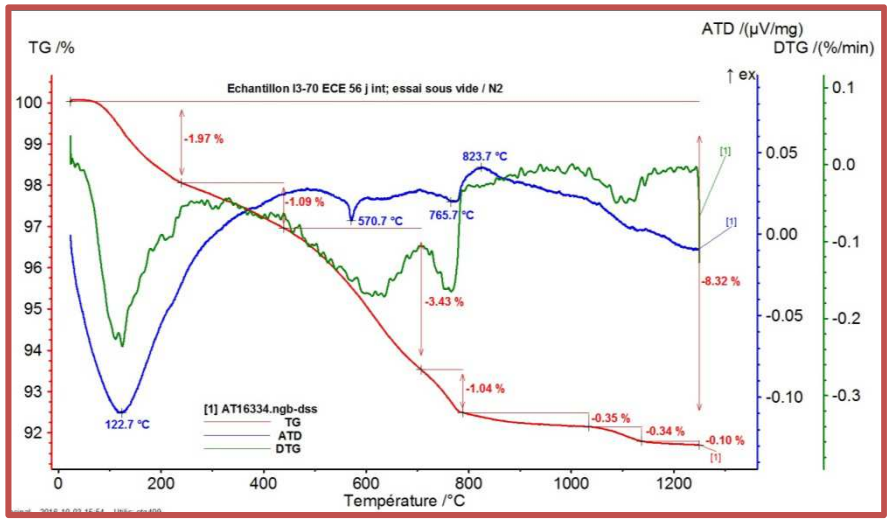


4. Eprouvettes traitées par polarisation cathodique 56 jours dans le $Na_2B_4O_7.10H_2O$

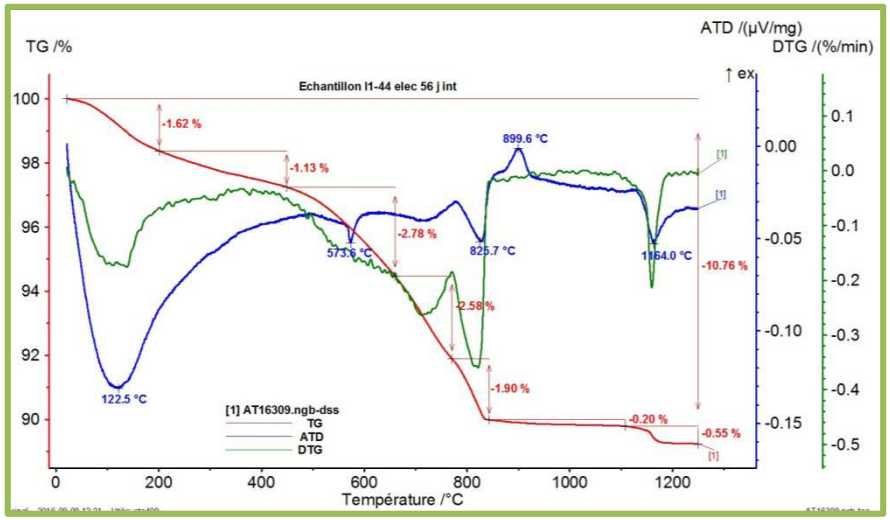


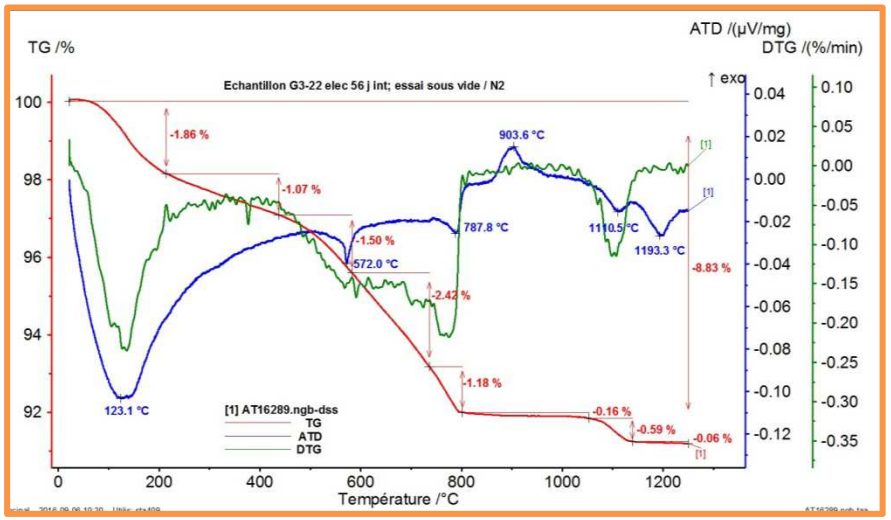


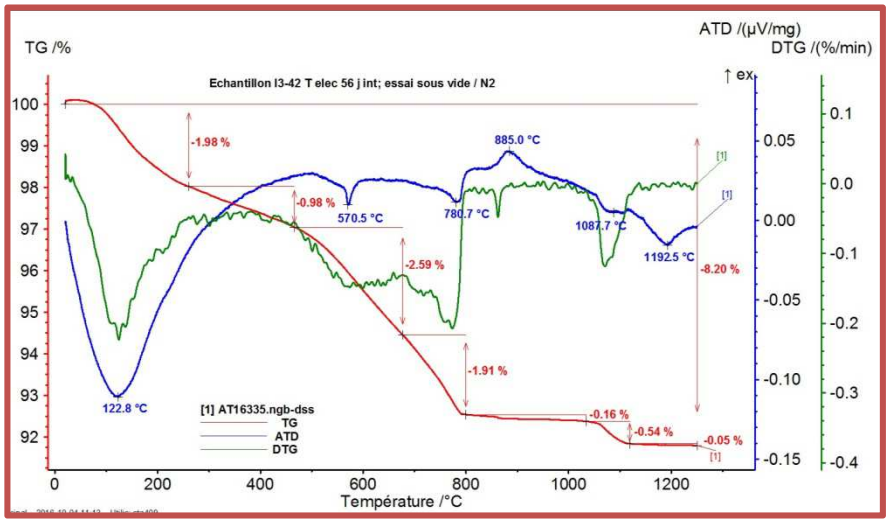




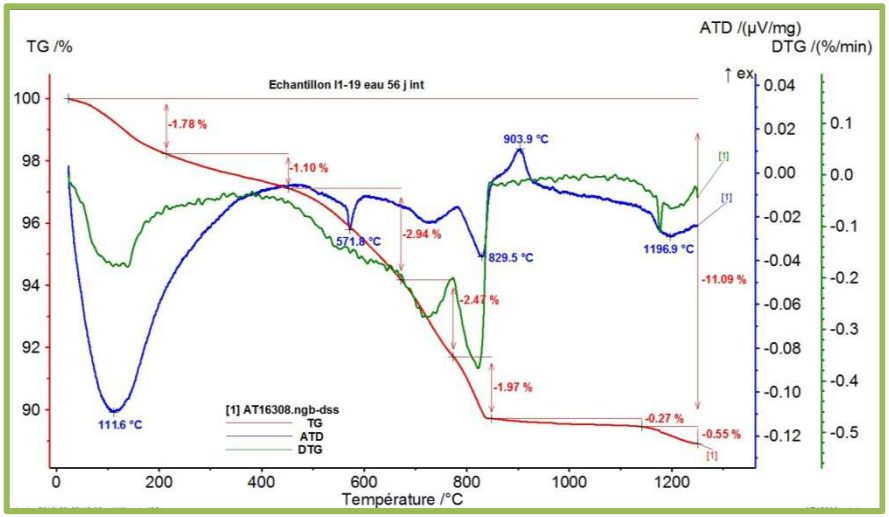
5. Eprouvettes immergées pendant 56 jours dans le $Na_2B_4O_7.10H_2O$

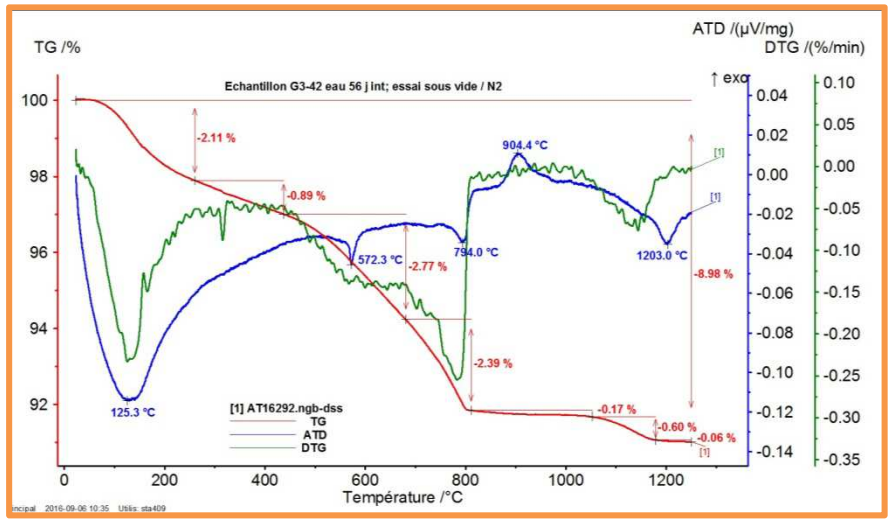


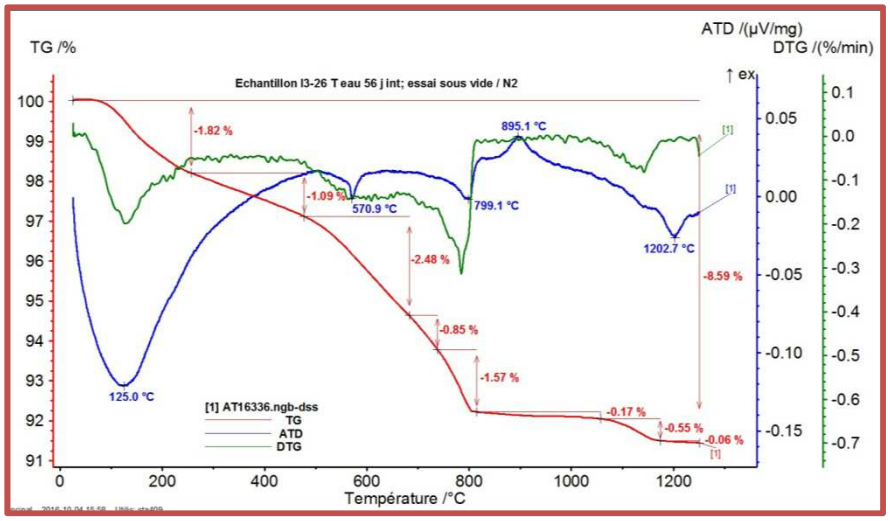




6. Eprouvettes immergées pendant 56 jours dans l'eau

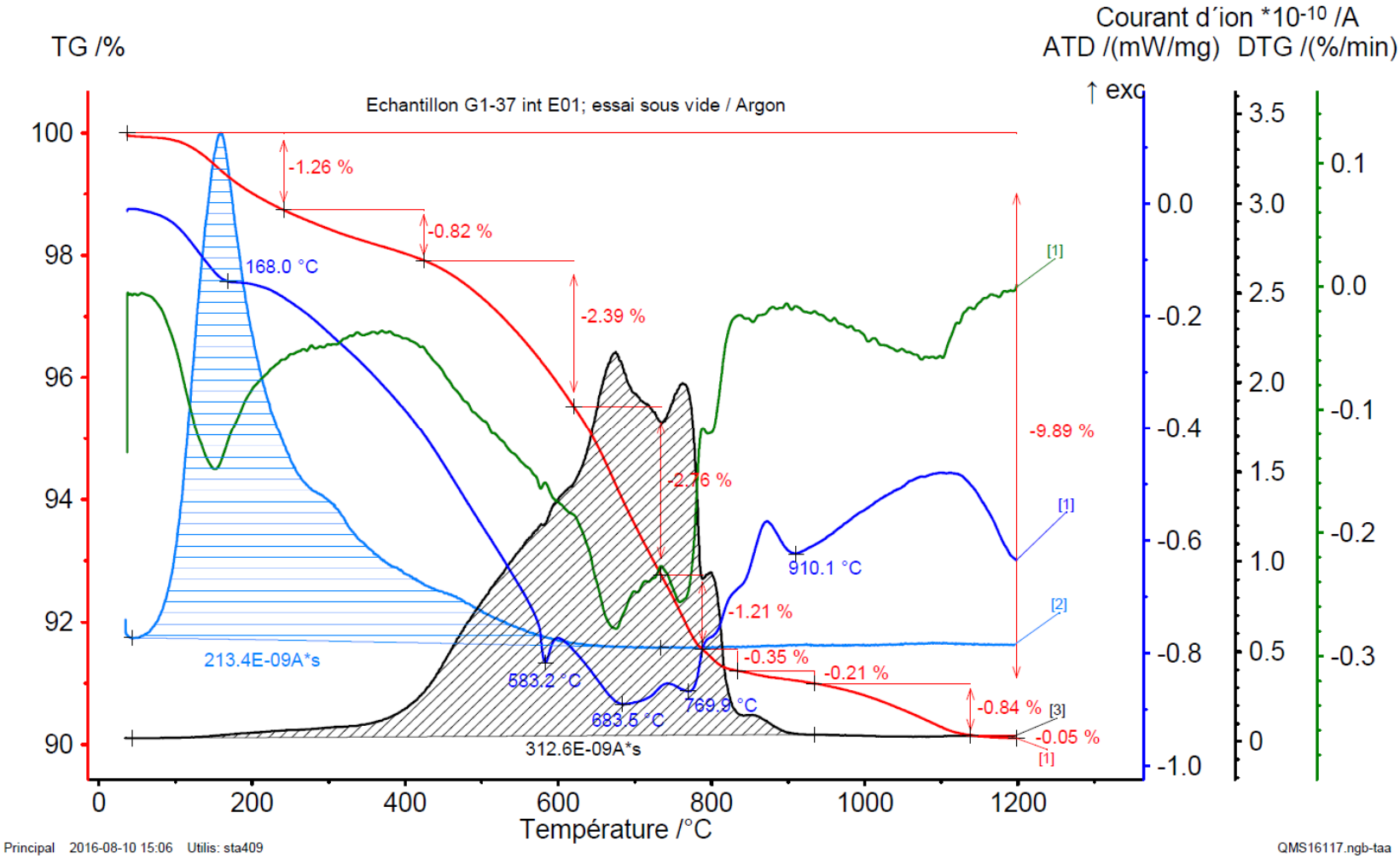




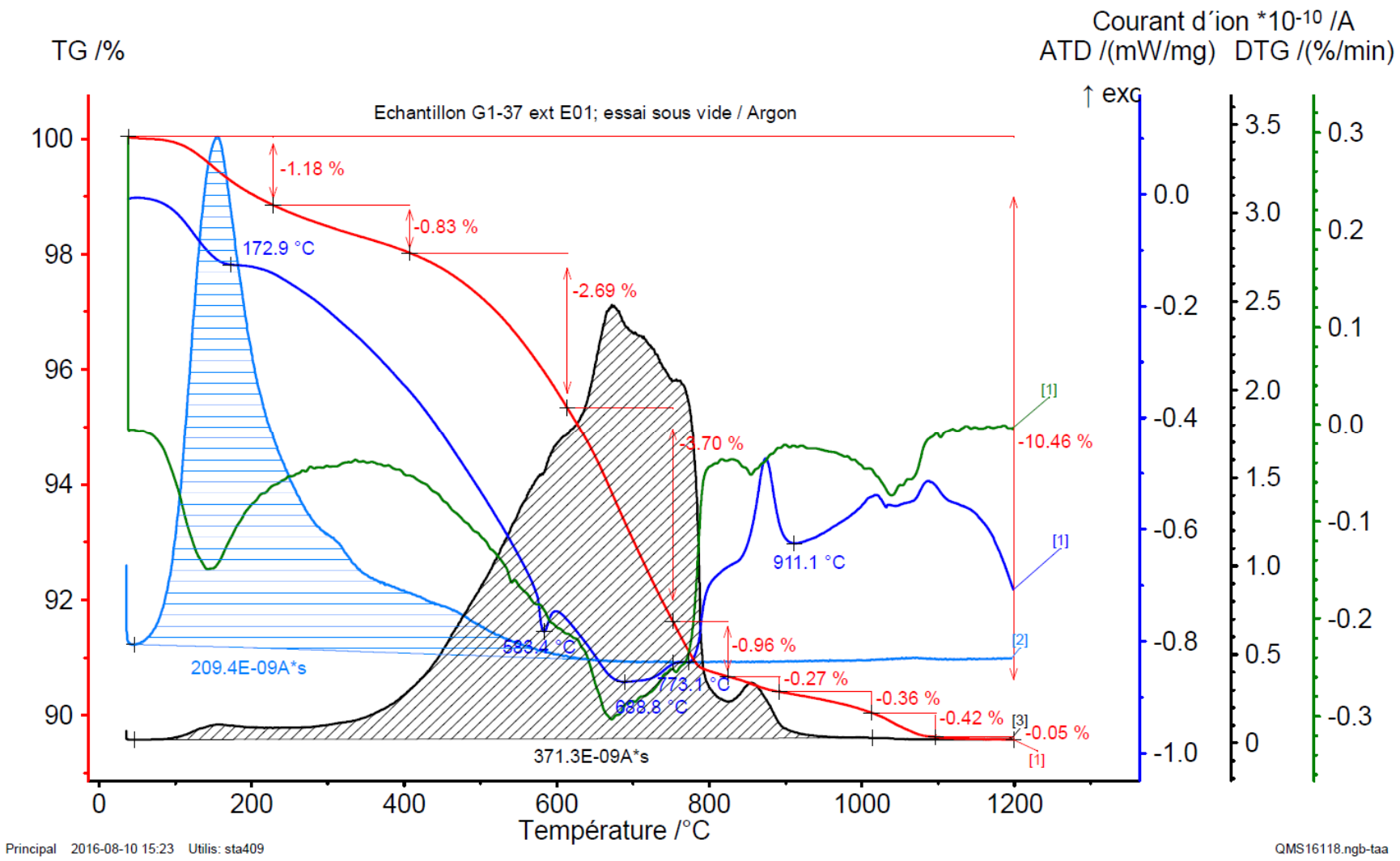


7. Essais ATG-MS

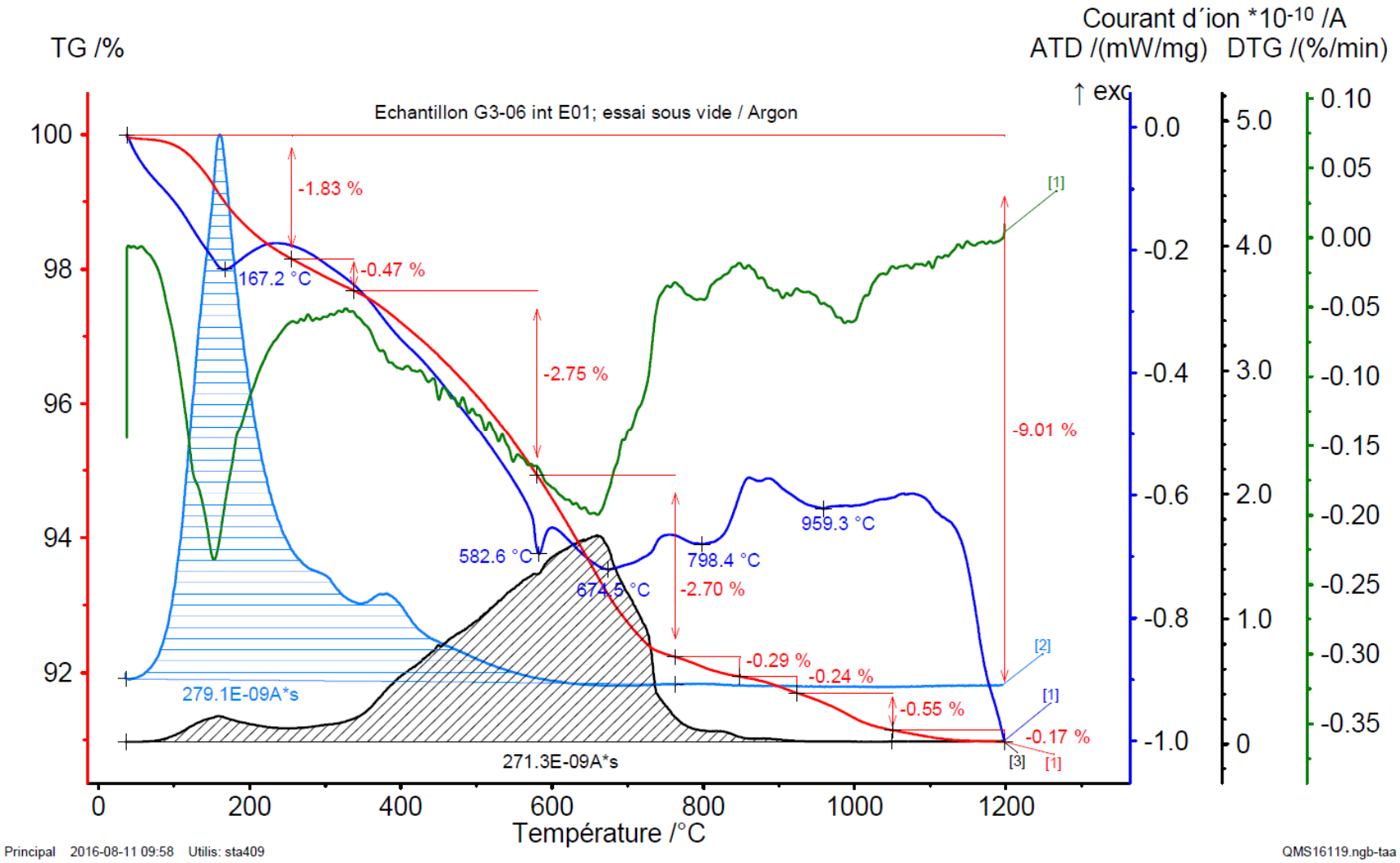
7.1. Eprouvette G1 partie interne



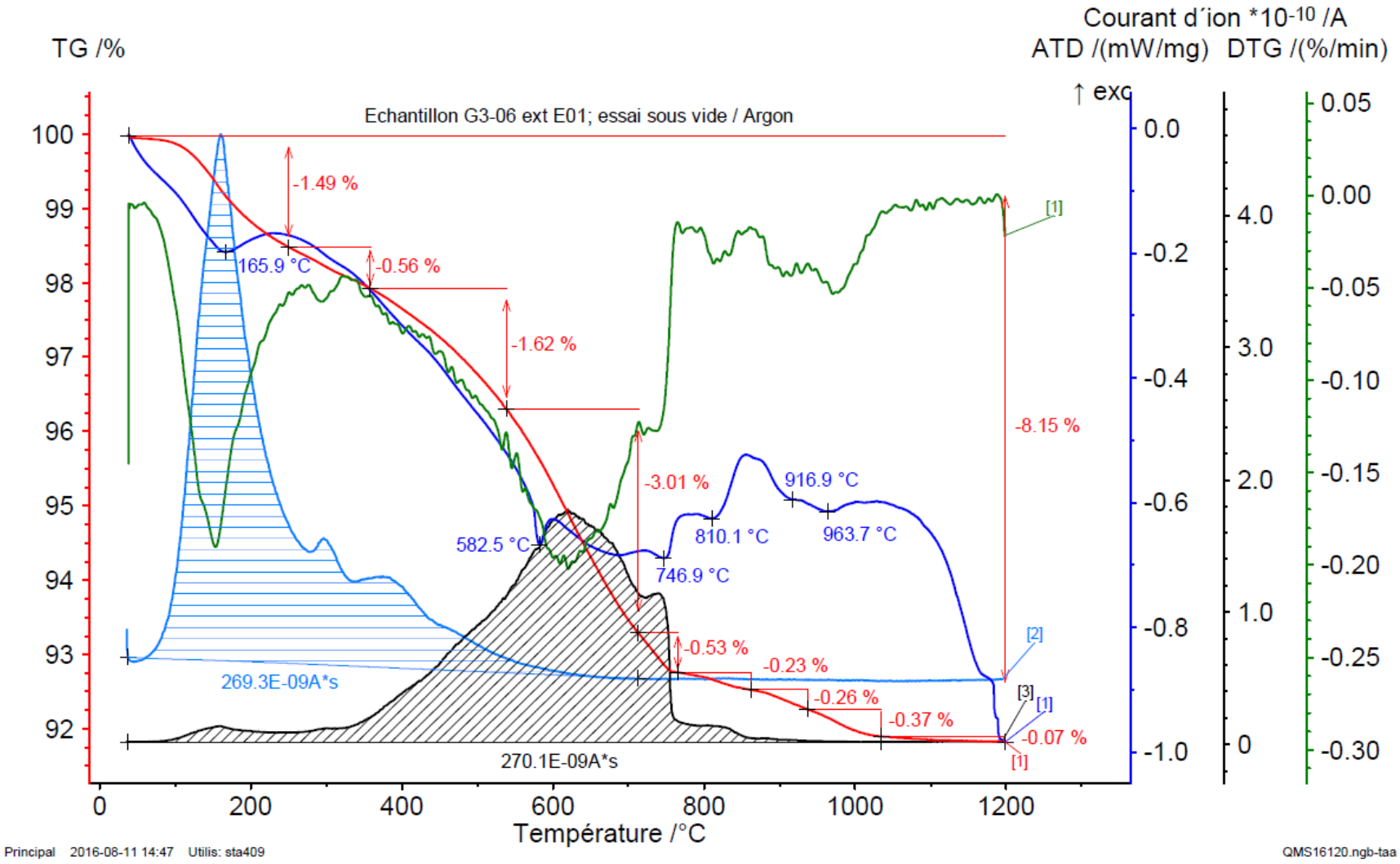
7.2. Eprouvette G1 partie externe



7.3. Eprouvette G3 partie interne

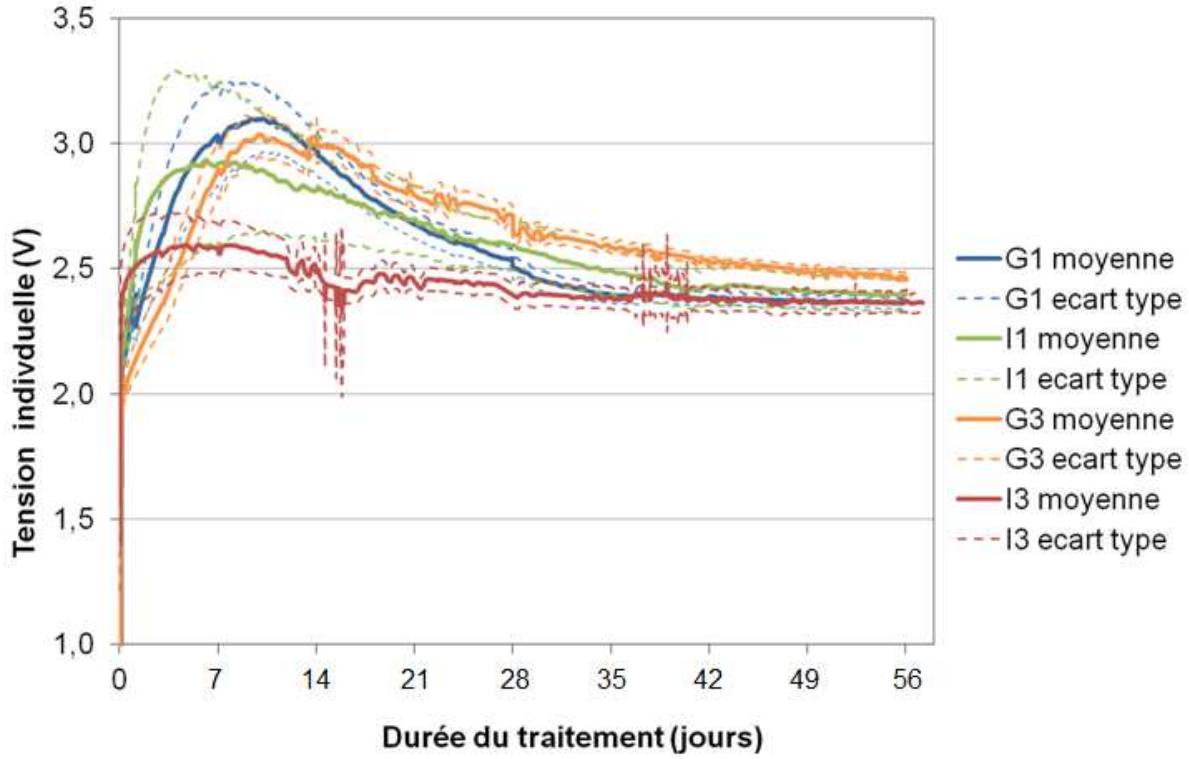


7.4. Eprouvette G3 partie externe



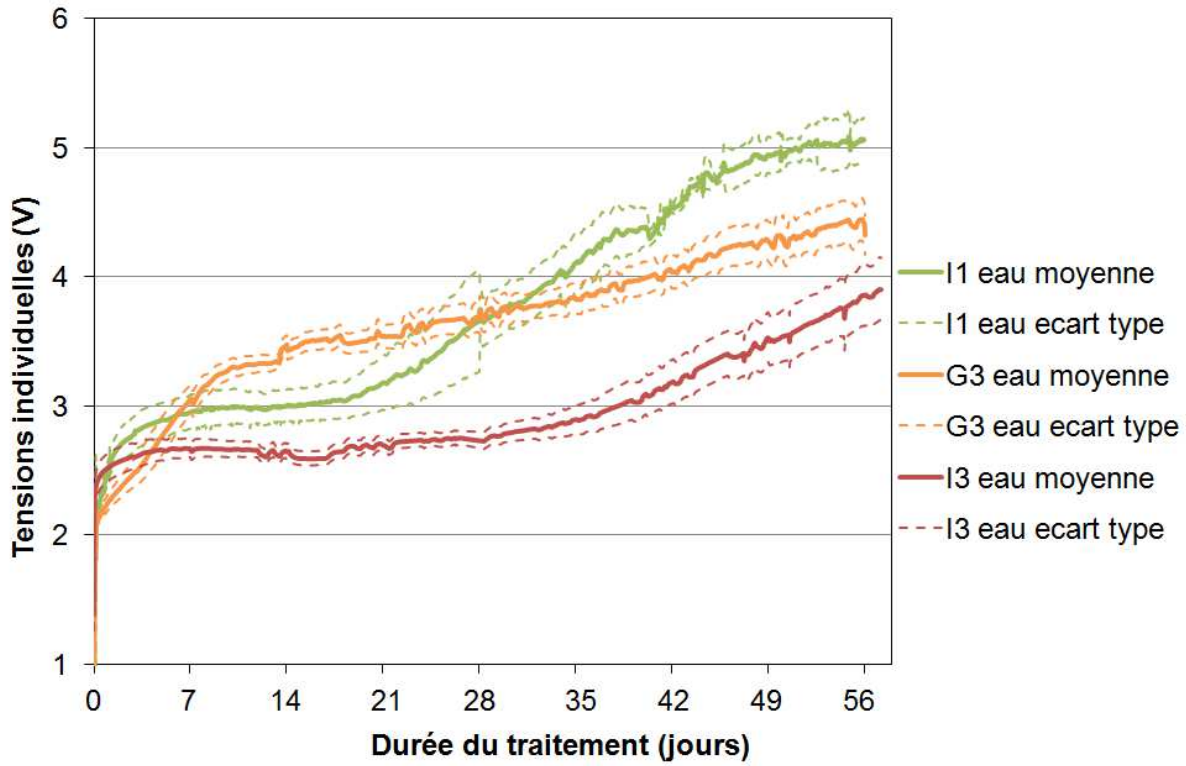
Annexe 4. Suivi des tensions individuelles et écarts-types

1. Electrolyte $Na_2B_4O_7.10H_2O$



Concernant les éprouvettes traitées dans le disodium de tetraborate decahydraté, la dispersion est plus importante autour du « pic » (écart type compris entre 0,1 et 0,6 selon la formulation) puis diminue lors de la stabilisation de la tension mesuré (écart type compris entre 0,01 et 0,06 selon la formulation). La période du traitement pendant laquelle la dispersion et la plus importante, en début de traitement, semble correspondre au moment ou les transformations sont plus importantes, la dispersion diminue en même temps que la tension se stabilise. A noter que le nombre d'éprouvette en traitement diminue également au cours du temps (10 en fin de traitement).

2. Electrolyte « eau »



Concernant les éprouvettes traitées dans l'eau, entre 3 et 13 jours l'écart type reste environ constant. Il est plus important en fin de traitement ce qui peut s'expliquer par un nombre réduit d'éprouvettes (3).

Annexe 5. Efficacité du traitement électrochimique

1. Tableau récapitulatif

	G1 (% masse de ciment)			
	totaux		libres	
	ext	int	ext	int
Cl+CO_2	0,94±0,23	1,52±0,17	0,94±0,06	1,35±0,13
P 3j	0,51±0,02	1,10±0,19	0,43±0,02	1,01±0,16
P 7j	0,34±0,02	0,46±0,09	0,28±0,03	0,41±0,07
P 14j	0,11±0,02	0,12±0,01	0,05±0,01	0,05±0,00
P 28j	0,09±0,04	0,06±0,01	0,05±0,02	0,04±0,00
P 56j	0,06±0,02	0,09±0,02	0,06±0,02	0,06±0,01

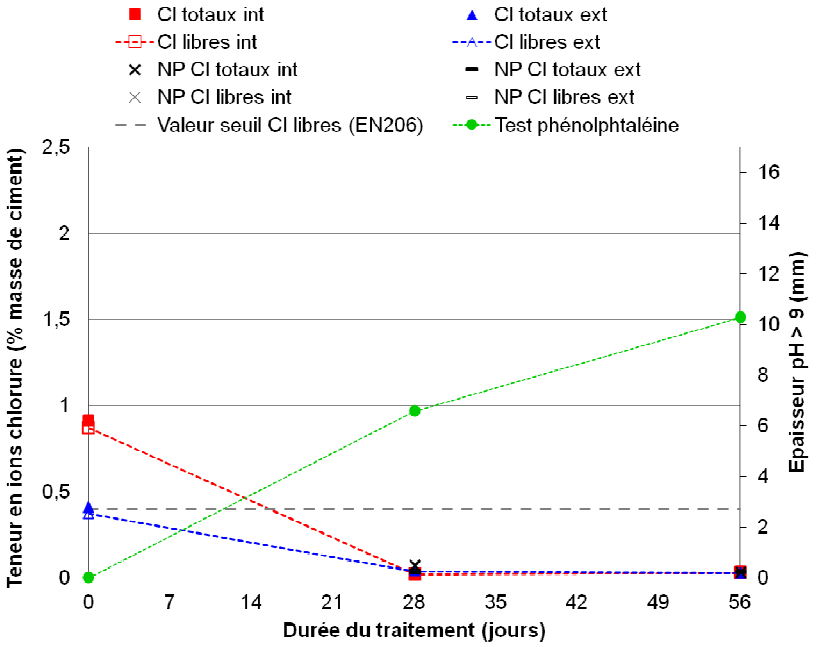
	I1 (% masse de ciment)			
	totaux		libres	
	ext	int	ext	int
CO_2+Cl	0,41±0,03	0,91±0,03	0,37±0,03	0,87±0,02
P 3j	0,19±0,01	0,54±0,05	0,17±0,01	0,51±0,04
P 7j	0,13±0,02	0,15±0,07	0,12±0,01	0,13±0,05
P 14j	0,06±0,01	0,05±0,01	0,04±0,01	0,04±0,02
P 28j	0,04±0,01	0,03±0,00	0,03±0,00	0,03±0,01
P 56j	0,04±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	0,03±0,01

	G3 (% masse de ciment)			
	totaux		libres	
	ext	int	ext	int
Cl+CO_2	0,82±0,04	2,07±0,01	0,76±0,05	2,10±0,01
P 3j	0,34±0,00	1,24±0,08	0,33±0,00	1,27±0,09
P 7j	0,24±0,01	0,39±0,03	0,21±0,00	0,40±0,02
P 14j	0,11±0,00	0,10±0,02	0,09±0,02	0,10±0,01
P 28j	0,05±0,00	0,06±0,02	0,04±0,01	0,07±0,03
P 56j	0,05±0,01	0,06±0,01	0,06±0,02	0,08±0,03

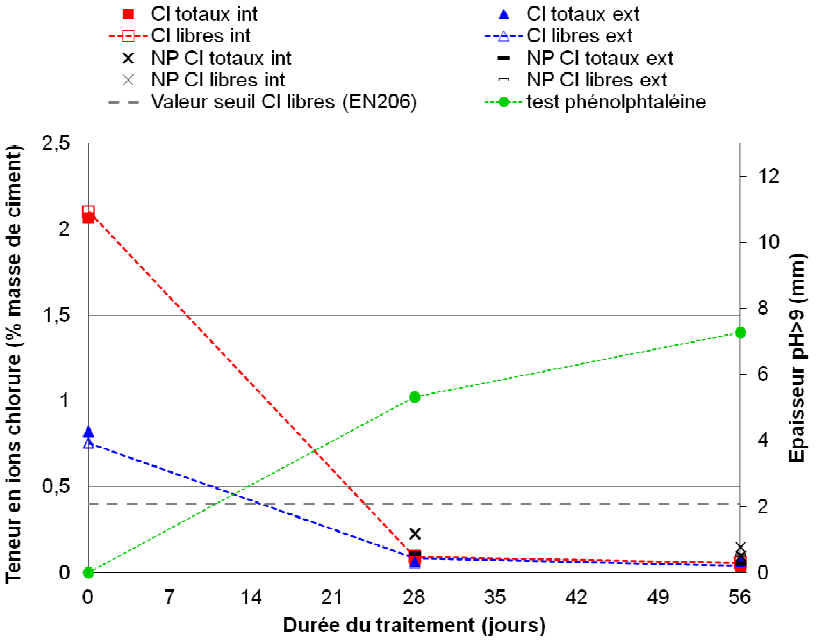
	I3 (% masse de ciment)			
	totaux		libres	
	ext	int	ext	int
CO_2+Cl	0,63±0,03	1,04±0,09	0,75±0,02	1,09±0,08
P 3j	0,18±0,01	0,53±0,21	0,15±0,01	0,49±0,20
P 7j	0,25±0,03	0,31±0,07	0,09±0,03	0,13±0,06
P 14j	0,22±0,01	0,29±0,04	0,20±0,01	0,27±0,03
P 28j	0,28±0,01	0,24±0,02	0,24±0,00	0,24±0,01
P 56j	0,27±0,04	0,33±0,06	0,19±0,01	0,21±0,02

2. Evolution de la teneur en ions chlorure et du pH

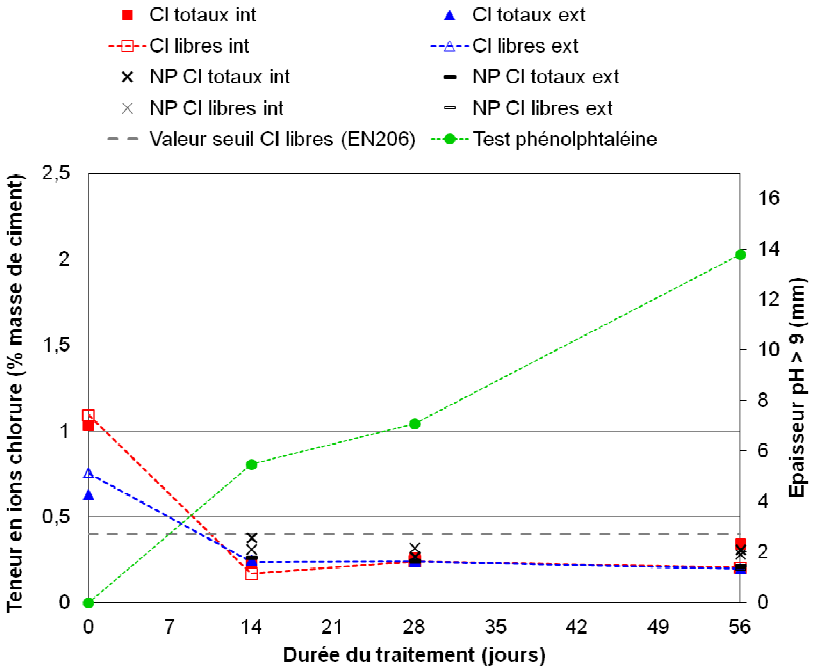
2.1. Eprouvettes I1



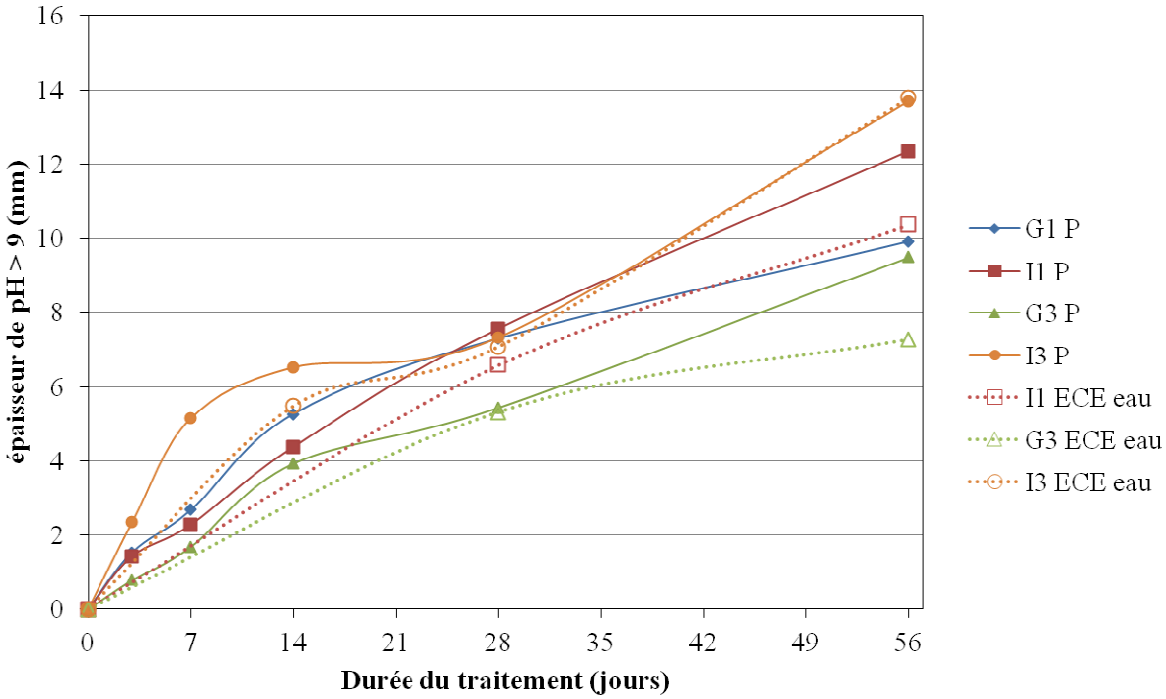
2.2. Eprouvettes G3



2.3. Eprouvettes I3

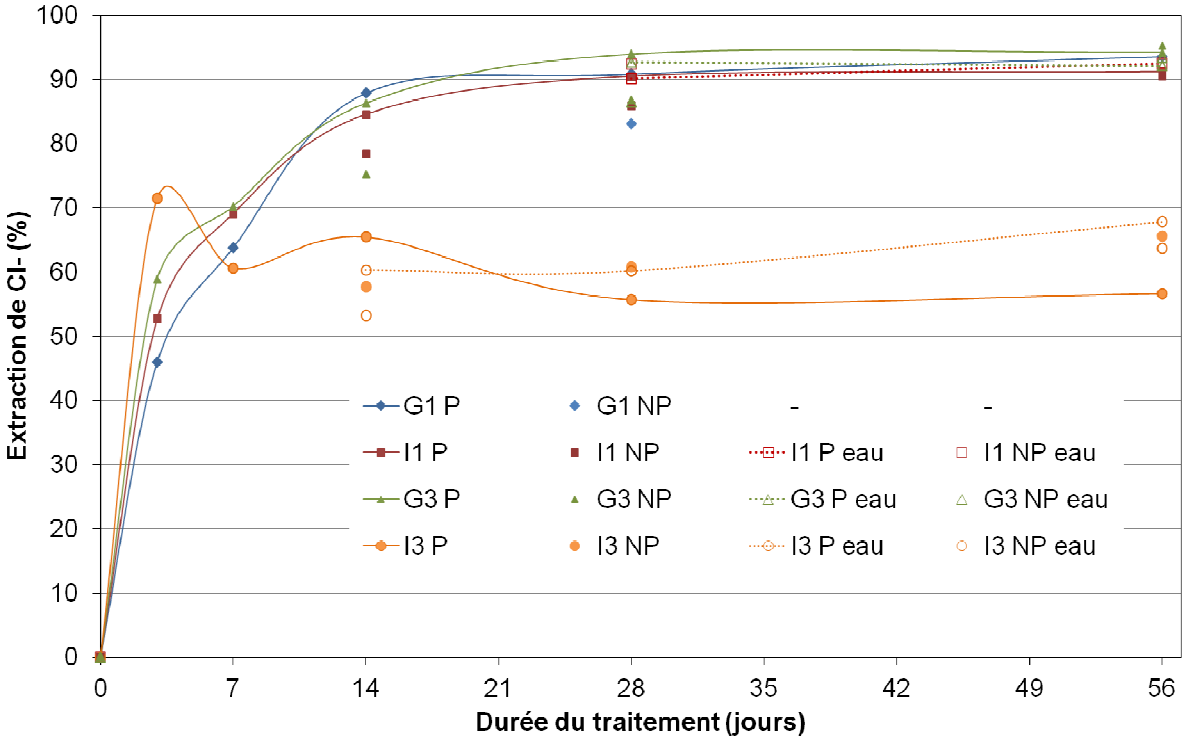


2.4. Synthèse de l'évolution de l'épaisseur de pH>9 autour de l'armature

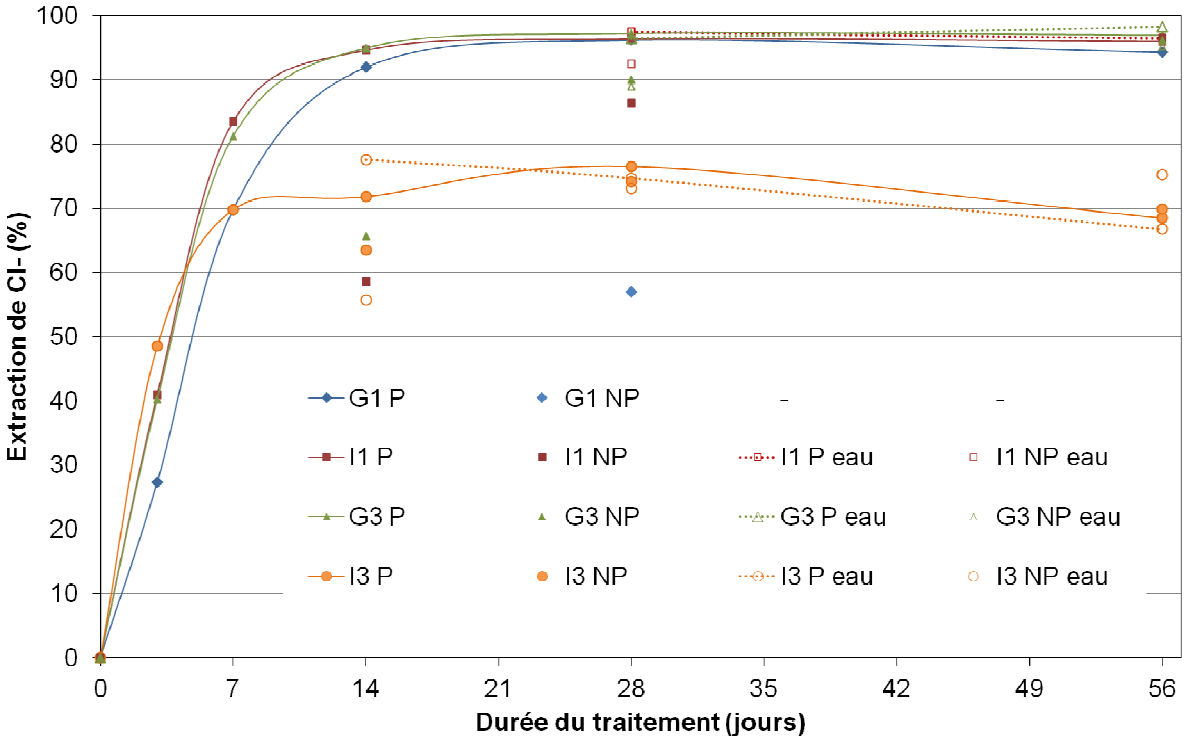


3. Evolution de l'efficacité d'extraction des ions chlorure

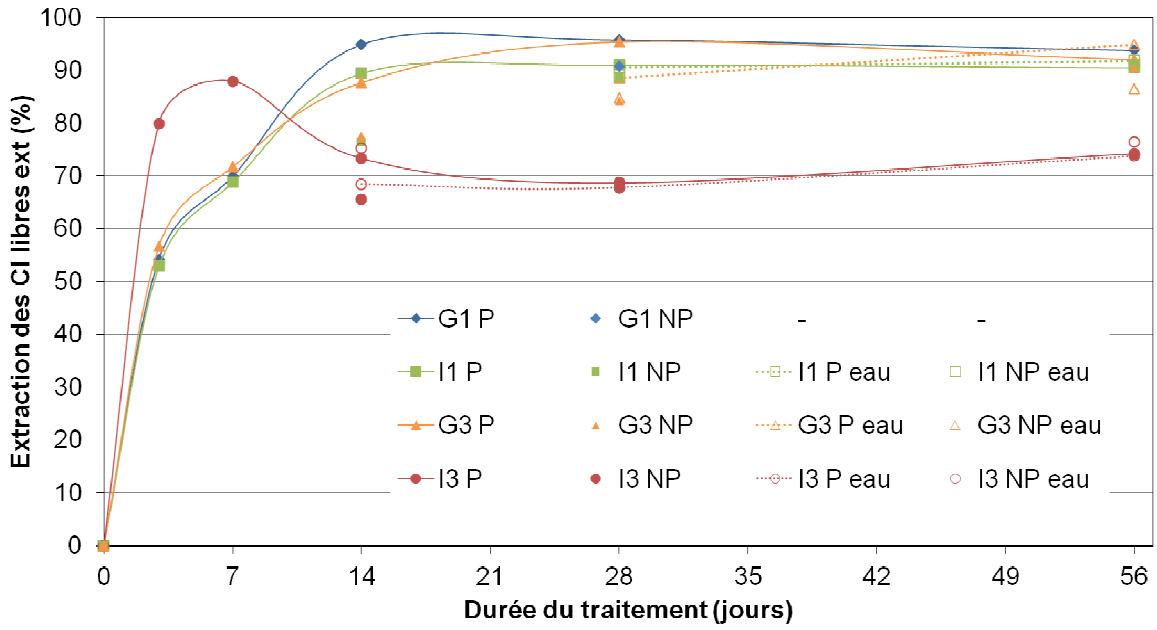
3.1. Chlorures totaux extraits dans la partie externe de l'enrobage



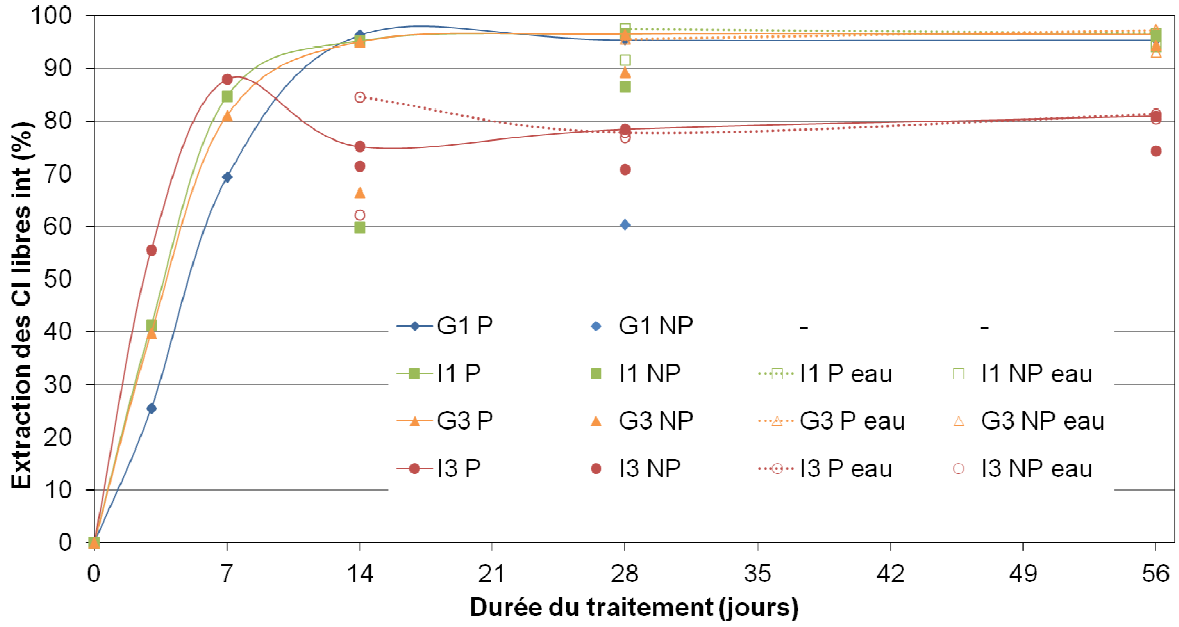
3.2. Chlorures totaux extraits dans la partie interne de l'enrobage



3.3. Chlorures libres extraits dans la partie externe de l'enrobage

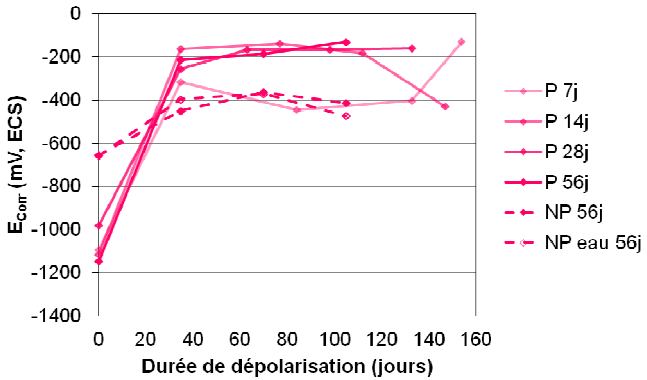


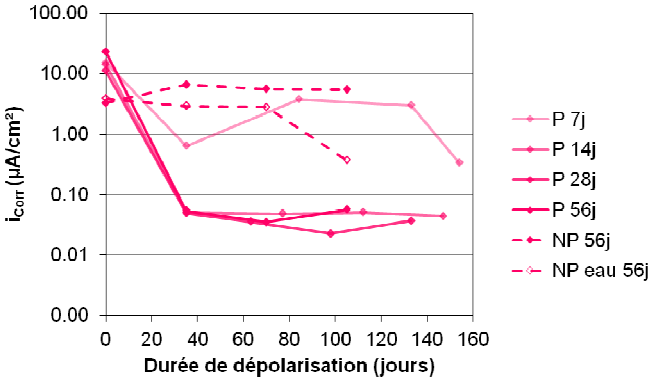
3.4. Chlorures libres extraits dans la partie interne de l'enrobage

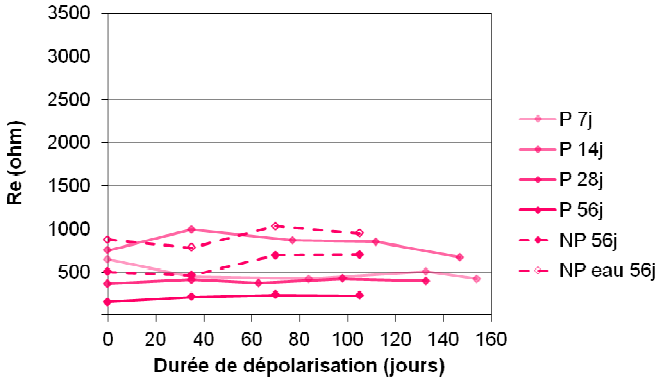


Annexe 6. Suivi de dépolarisation de l'ensemble des éprouvettes

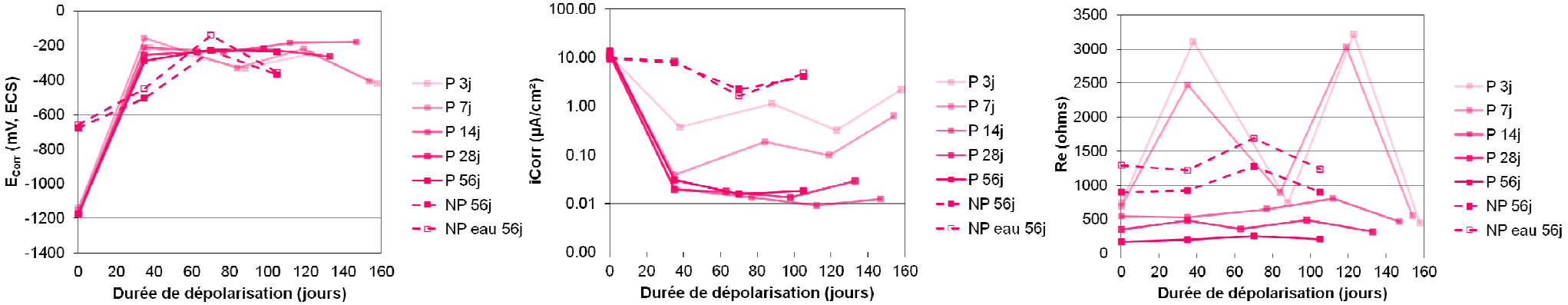
1. Eprouvettes G1



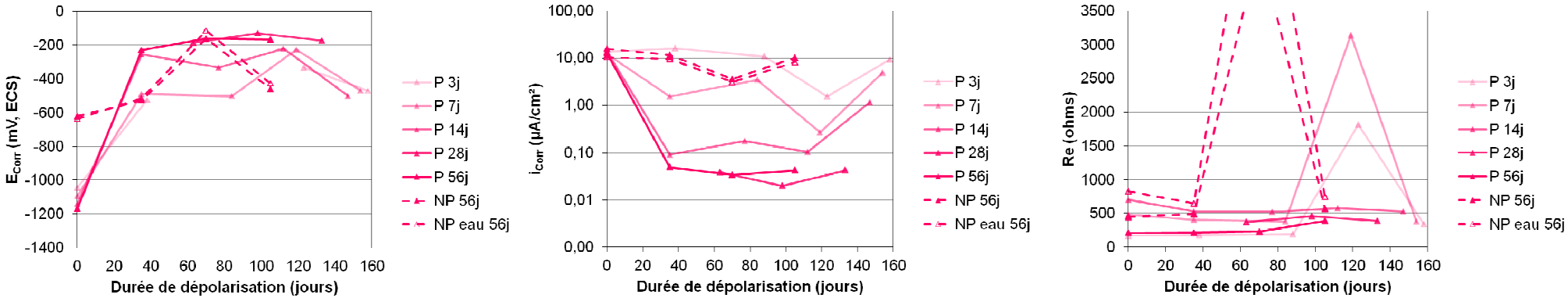




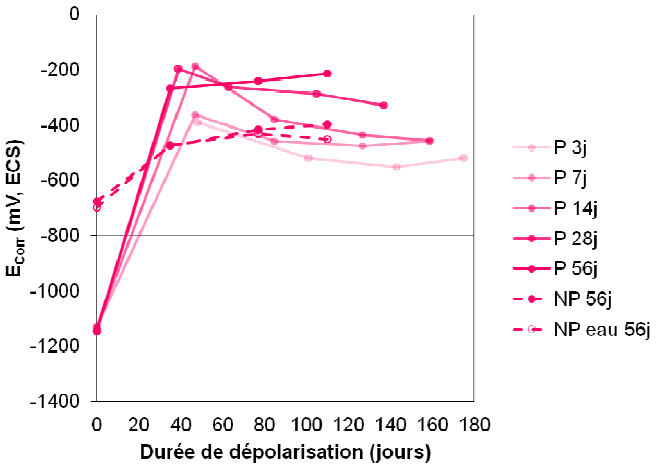
2. Eprouvettes I1

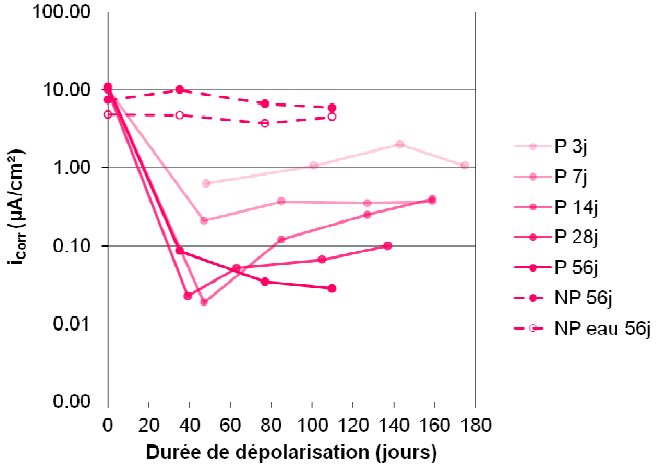


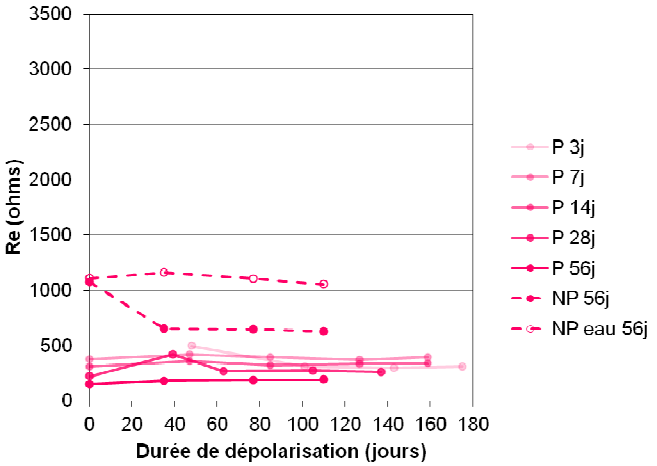
3. Eprouvettes G3



4. Eprouvettes I3



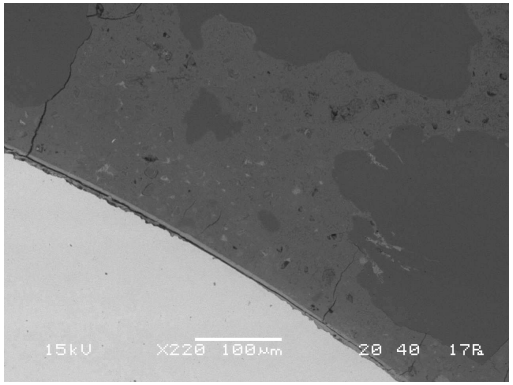


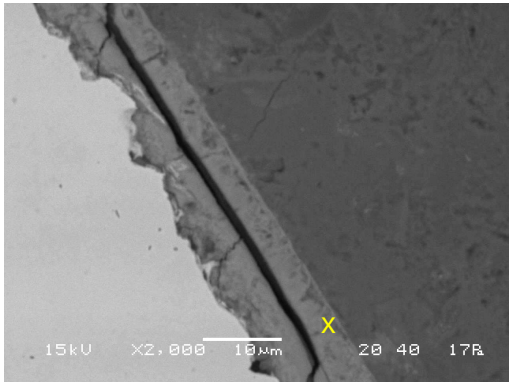
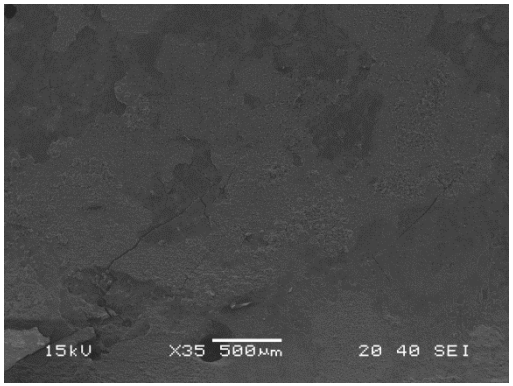
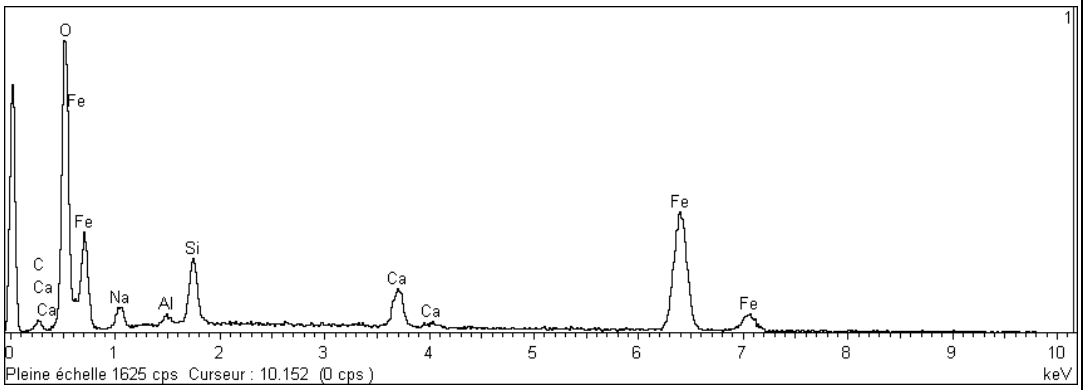


Annexe 7. Résultats obtenus par analyses au MEB/EDS avec l'électrolyte «eau»

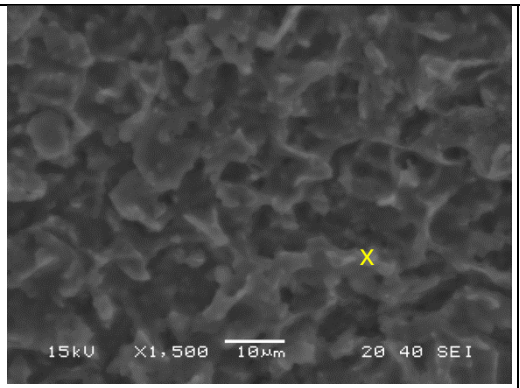
1. Etude de l'interface acier/micro-béton au MEB couplé à l'EDS

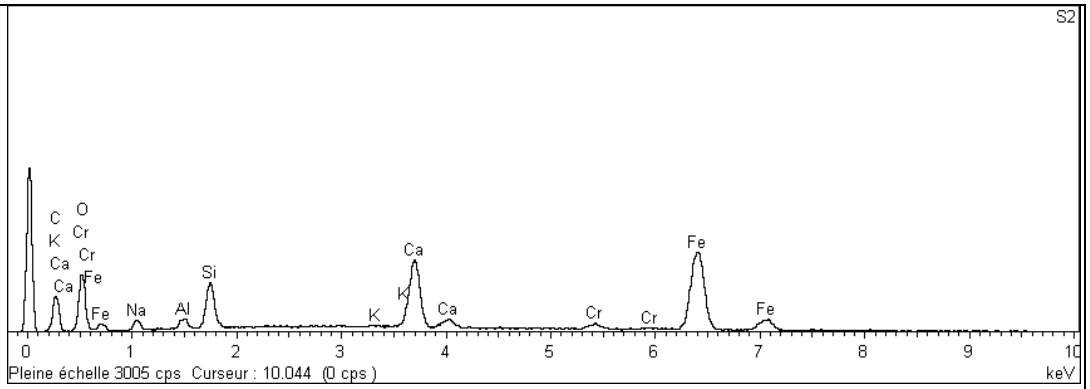
1.1. Eprouvettes I1

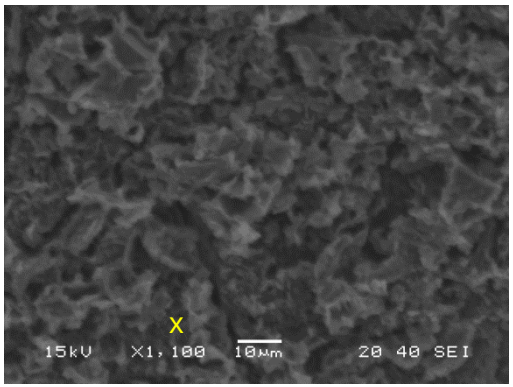
Echéance /échantillon	Surface polie	
I1-P eau 56j	ECE eau 56j (vue ens) 	

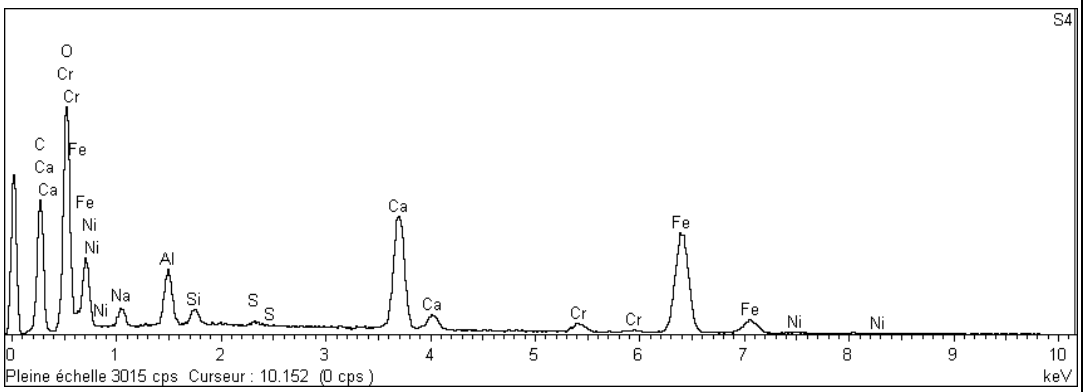
	Zone a   	(zone a ECE eau 56j)  Majoritairement

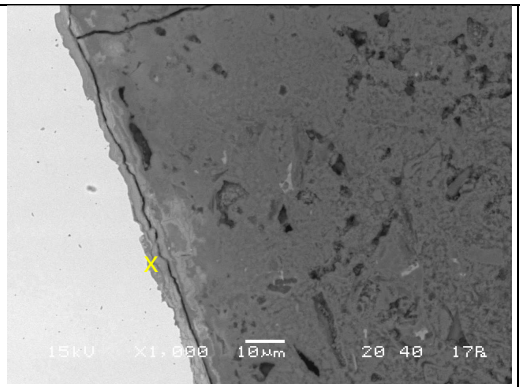
I1-NP eau 56j	NP eau 56j zone b	(zone b NP eau 56j)

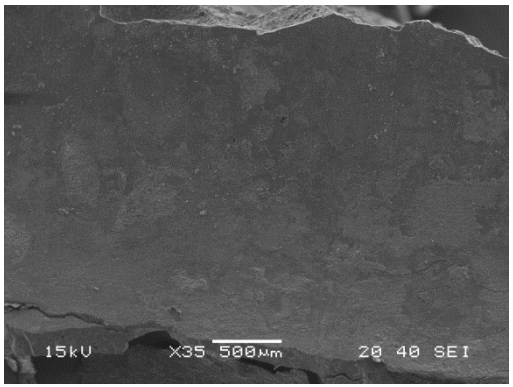


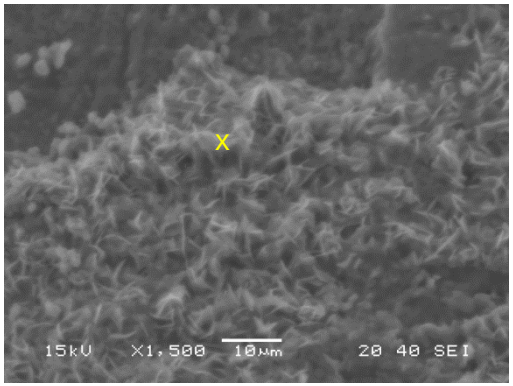


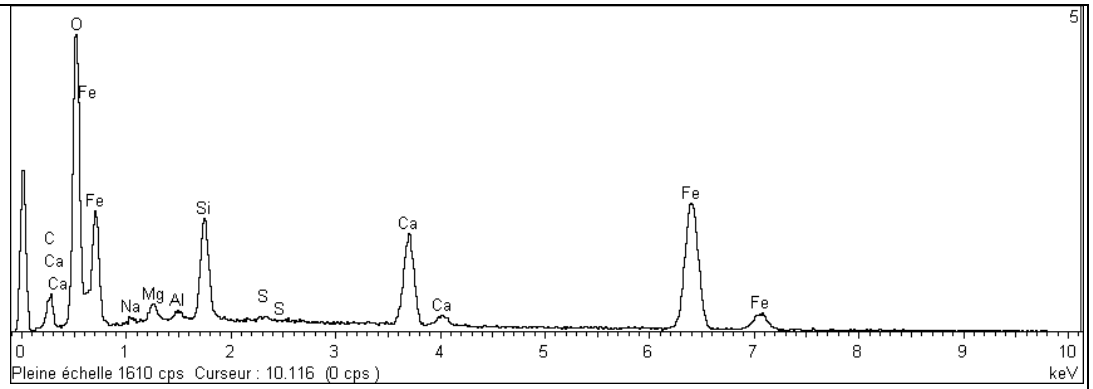


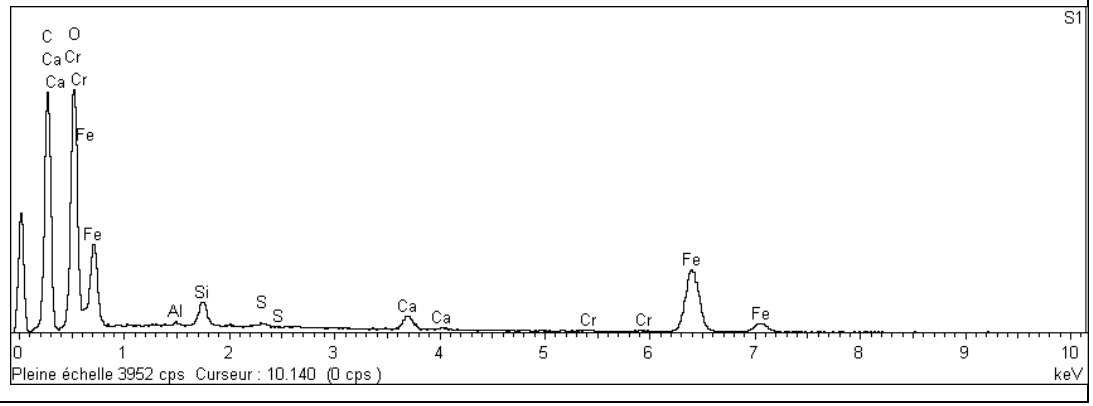


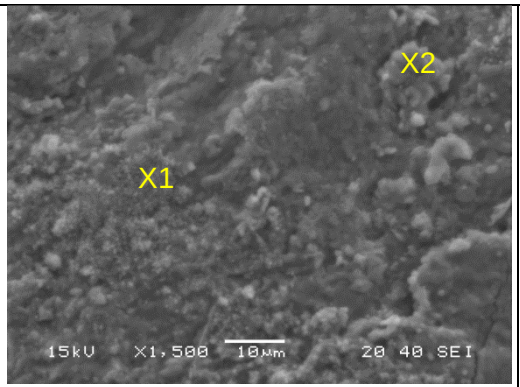

X
15kV X1,000 10µm 20 40 17R

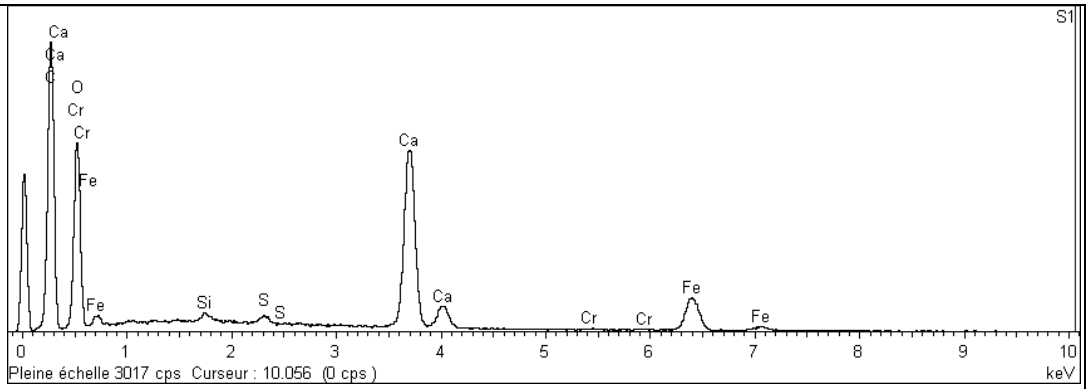

15kV X35 500µm 20 40 SEI

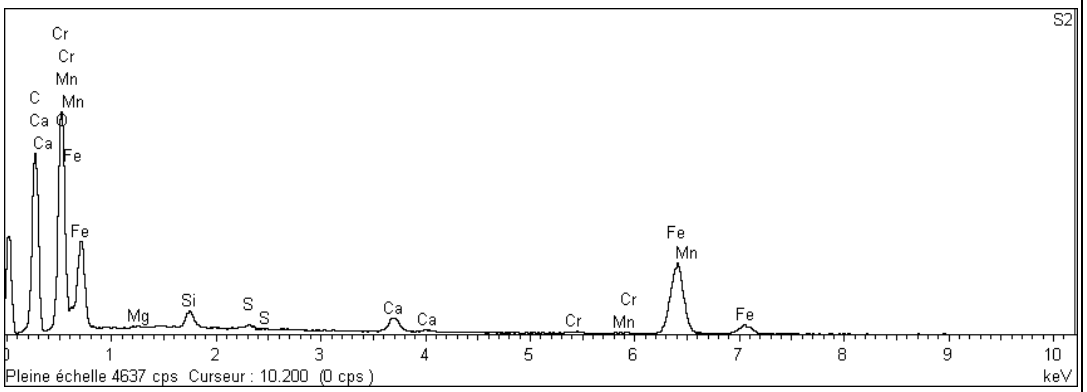

X
15kV X1,500 10µm 20 40 SEI


5
O
Fe
Fe
C
Ca
Ca
Na
Mg
Al
Si
S
S
Ca
Ca
Fe
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 1610 cps Curseur : 10.116 (0 cps)
keV

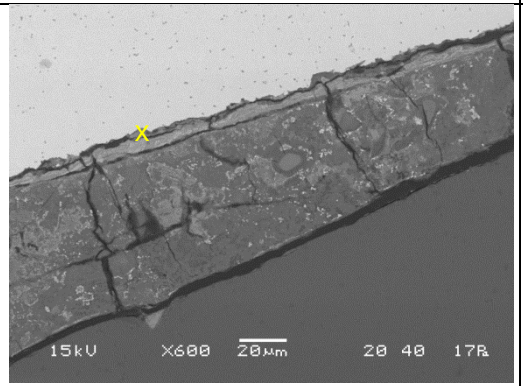
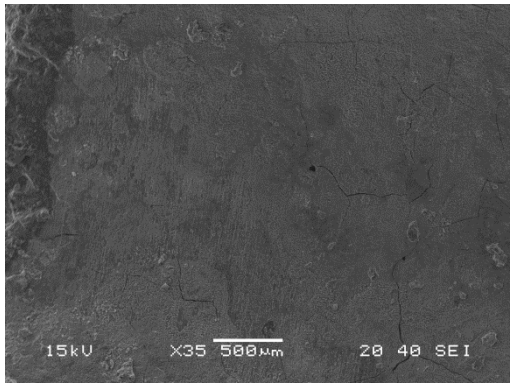
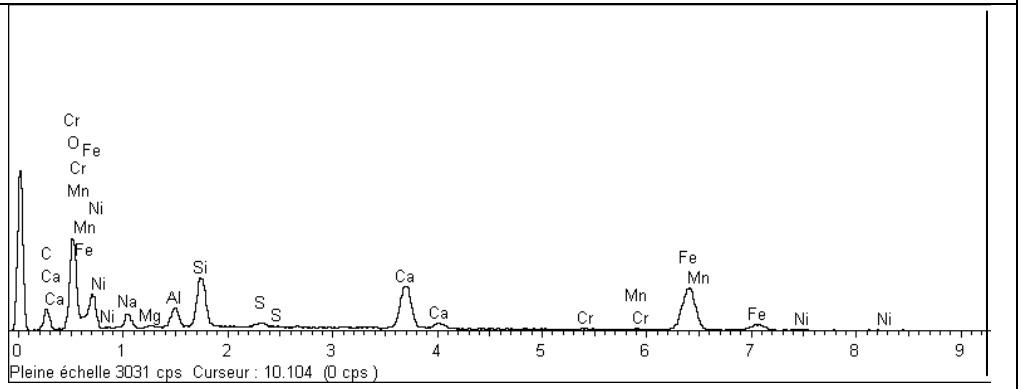

S1
C O
Ca Cr
Ca Cr
Fe
Fe
Al
Si
S
S
Ca
Ca
Cr
Cr
Fe
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3952 cps Curseur : 10.140 (0 cps)
keV

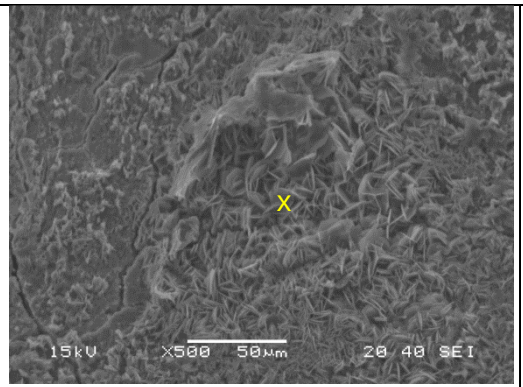
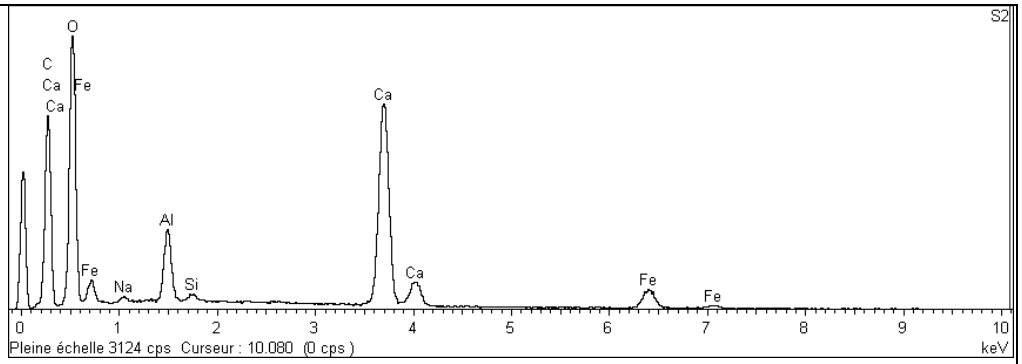
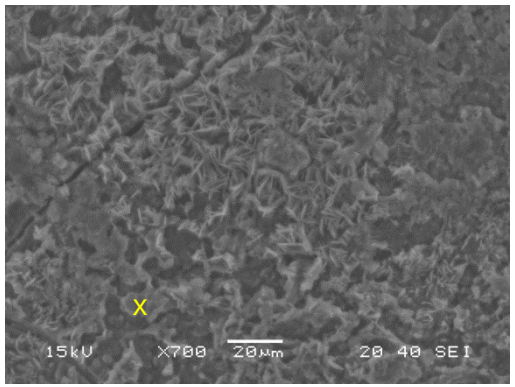
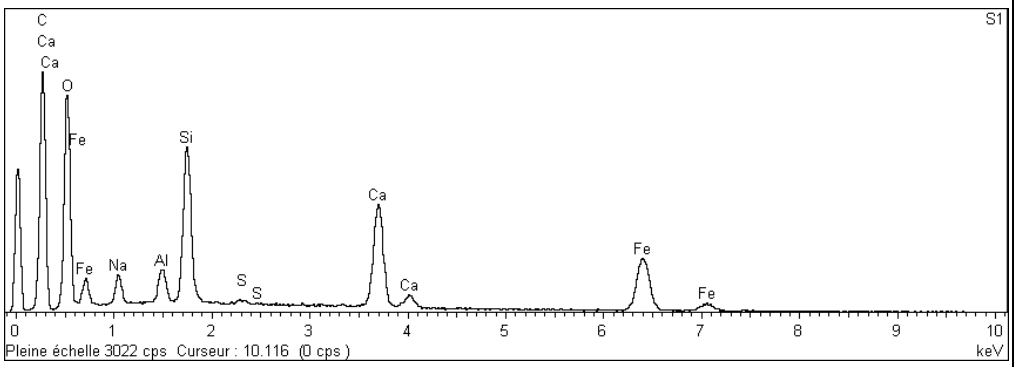
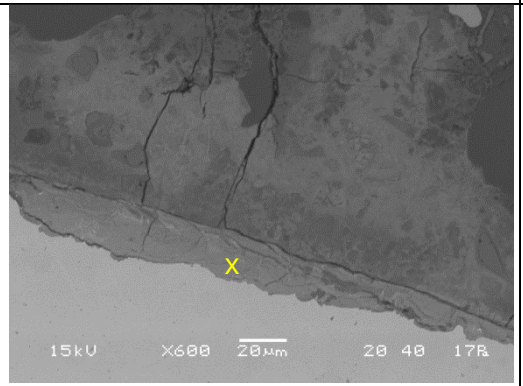
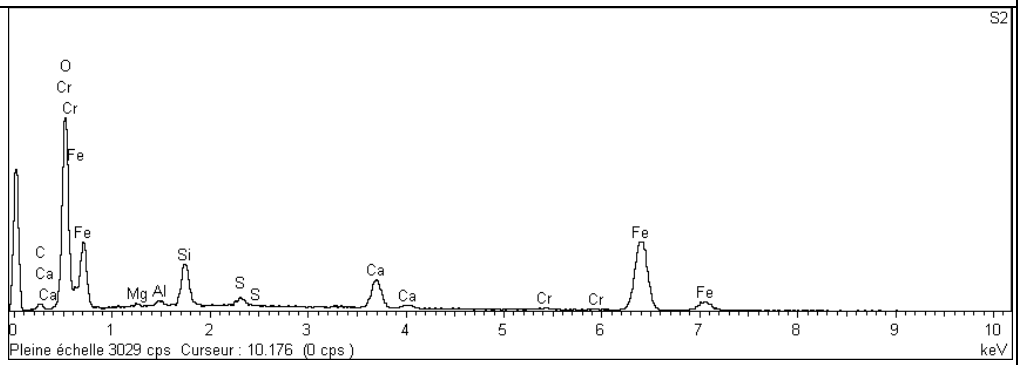

X2
X1
15kV X1,500 10µm 20 40 SEI

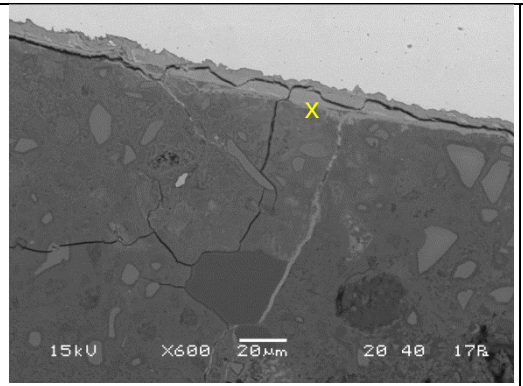

S1
Ca
Ca
C
O
Cr
Cr
Fe
Fe
Si
S
S
Ca
Ca
Cr
Cr
Fe
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3017 cps Curseur : 10.056 (0 cps)
keV

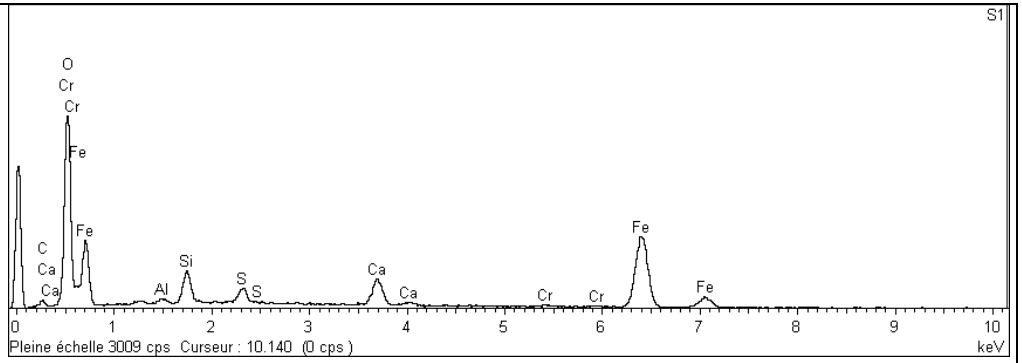

S2
Cr
Cr
Mn
C
Mn
Ca
Ca
Fe
Fe
Mg
Si
S
S
Ca
Ca
Cr
Cr
Mn
Fe
Mn
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 4637 cps Curseur : 10.200 (0 cps)
keV

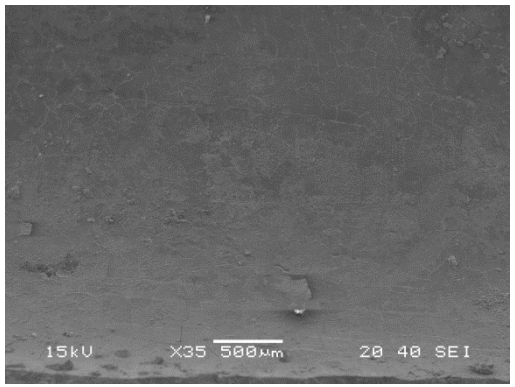
1.2. Eprouvettes G3

Echéance /échantillon	Surface polie	
G3- P eau 56j	 	

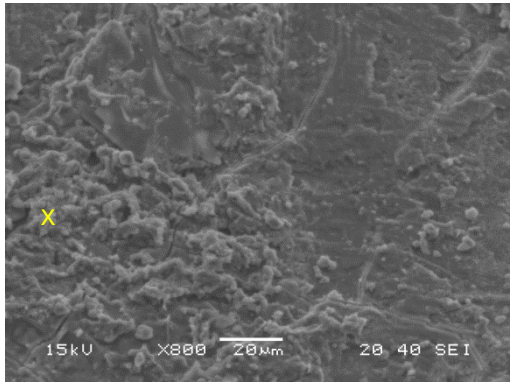
	 X 15kV X500 50µm 20 40 SEI	 S2 O C Ca Ca Fe Ca Al Fe Na Si Ca Fe Fe 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Pleine échelle 3124 cps Curseur : 10.080 (0 cps) keV
	 X 15kV X700 20µm 20 40 SEI	 S1 C Ca Ca O Fe Si Ca Fe Na Al S S Ca Fe Fe 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Pleine échelle 3022 cps Curseur : 10.116 (0 cps) keV
G3- NP eau 56j	 X 15kV X600 20µm 20 40 17R	 S2 O Cr Cr Fe Fe C Ca Ca Si Mg Al S S Ca Ca Cr Cr Fe Fe 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Pleine échelle 3029 cps Curseur : 10.176 (0 cps) keV

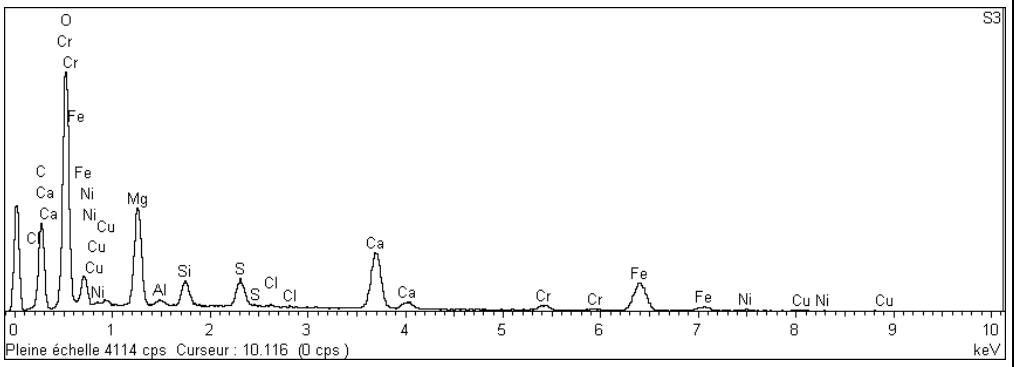


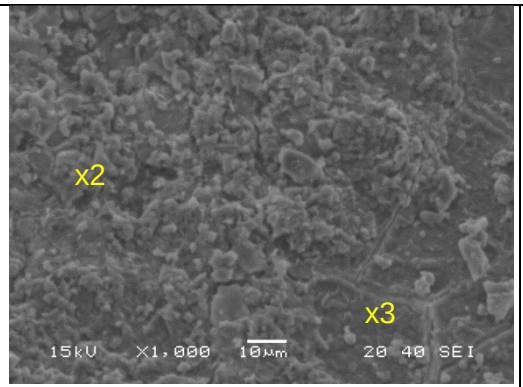


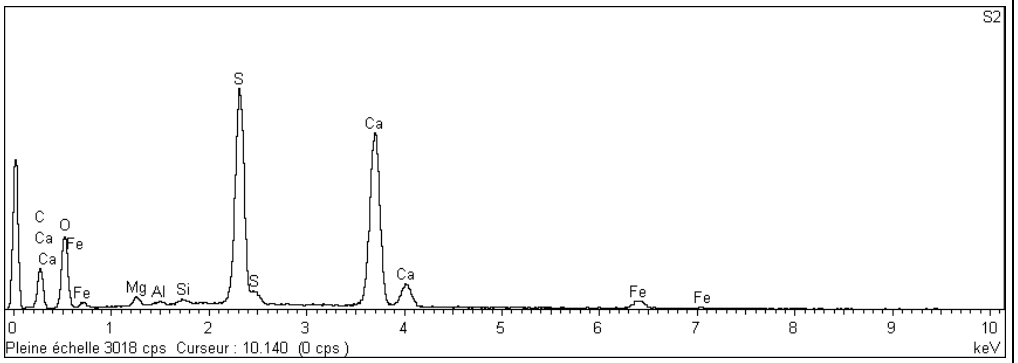


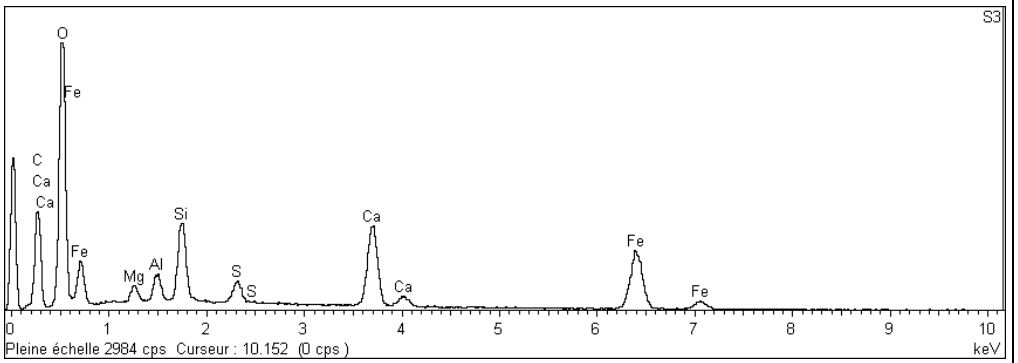
F : On voit que en dessous relief riche en Fe (plusieurs couches ?!) zones riches en Mg ou en S

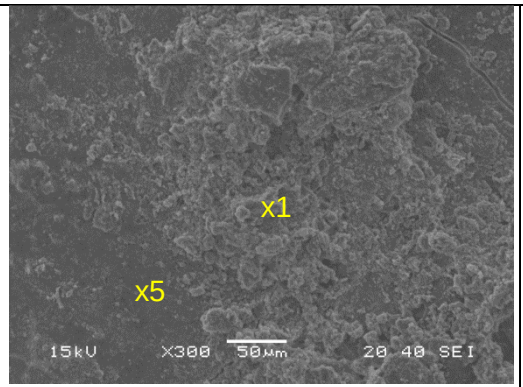


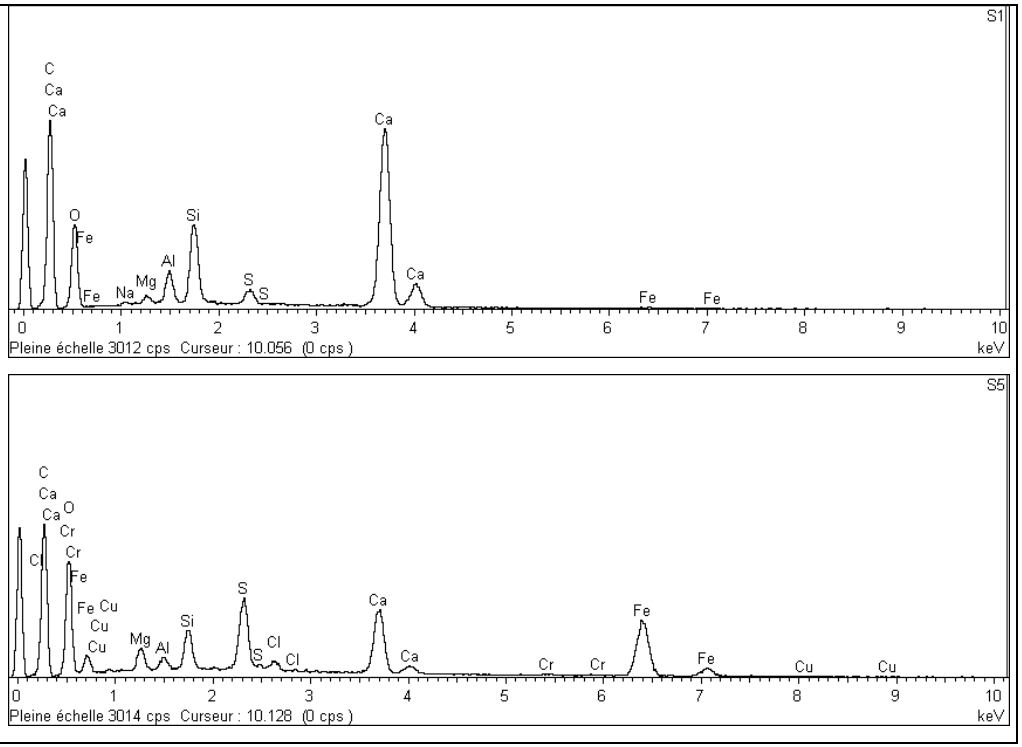



x2
x3
15kV X1,000 10µm 20 40 SEI

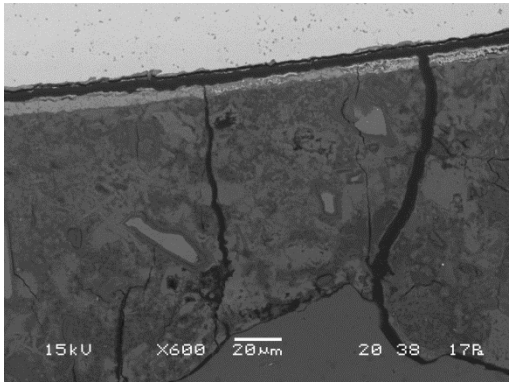
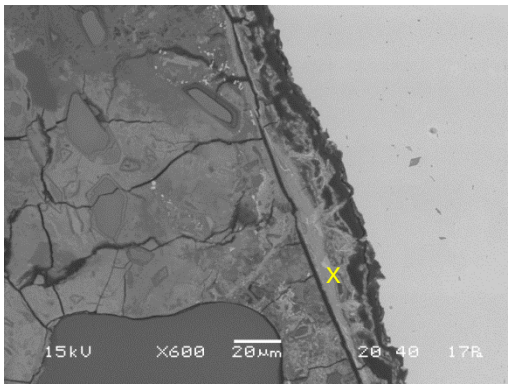
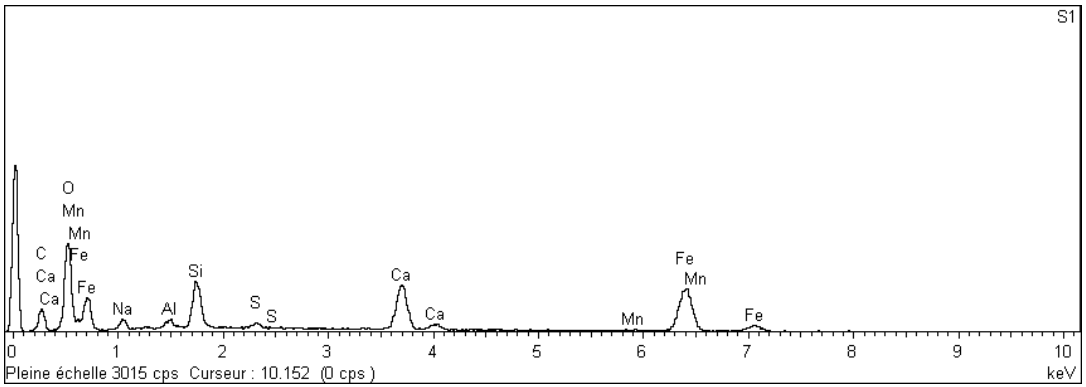
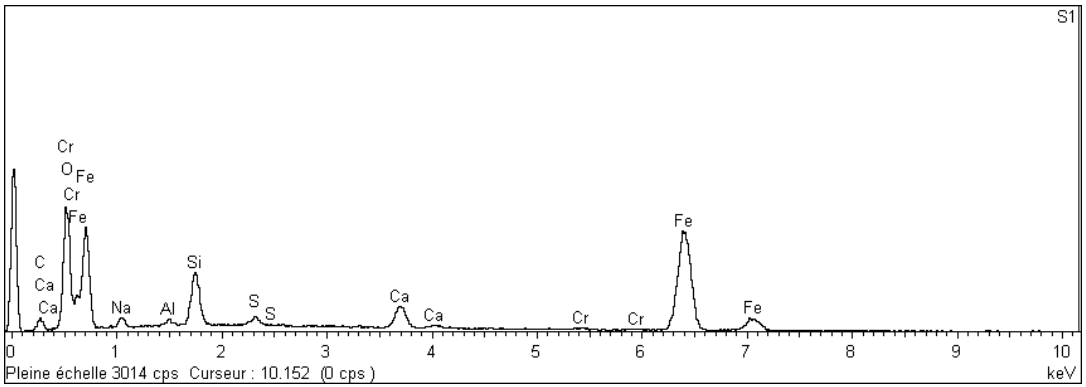

S2
C
Ca
Ca
O
Fe
Fe
Mg
Al
Si
S
S
Ca
Ca
Fe
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3018 cps Curseur : 10.140 (0 cps)
keV

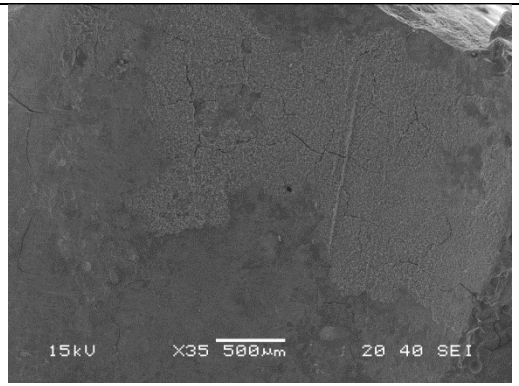

S3
O
Fe
C
Ca
Ca
Fe
Mg
Al
Si
S
S
Ca
Ca
Fe
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 2984 cps Curseur : 10.152 (0 cps)
keV

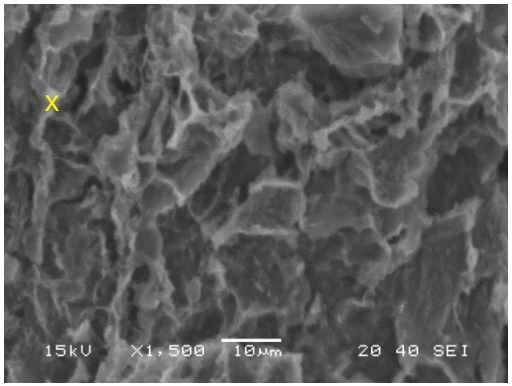

x1
x5
15kU X300 50µm 20 40 SEI


S1
C
Ca
Ca
O
Fe
Fe
Na
Mg
Al
Si
S
S
Ca
Ca
Fe
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3012 cps Curseur : 10.056 (0 cps)
keV
S5
C
Ca
Ca
O
Cr
Cl
Cr
Fe
Fe
Cu
Cu
Cu
Mg
Al
Si
S
S
Cl
Cl
Ca
Ca
Cr
Cr
Fe
Fe
Cu
Cu
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3014 cps Curseur : 10.128 (0 cps)
keV

1.3. Eprouvettes I3

Echéance /échantillon	Image	Spectres
P eau 56j	 	(liseré claire, idem tous les pointés)   SP : Majorité de l'interface liseré de 10-20 µm, 2 couleurs, environ même spectre pour tous les pointés





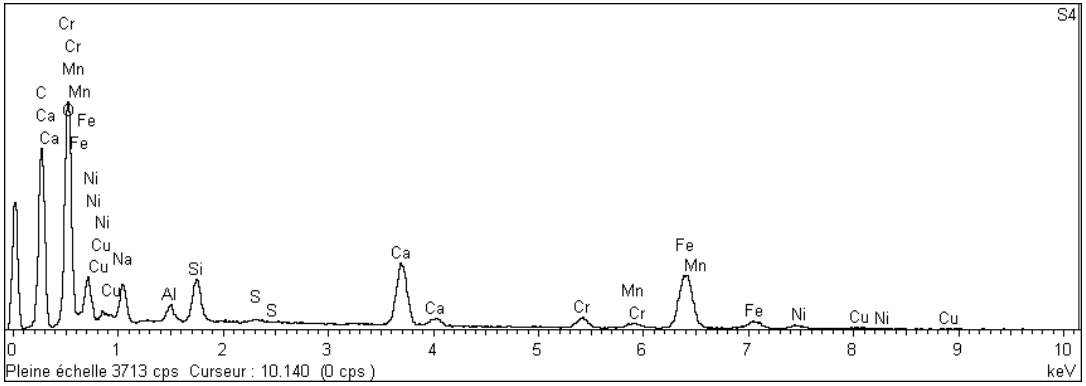
Traces Cl dans la matrice

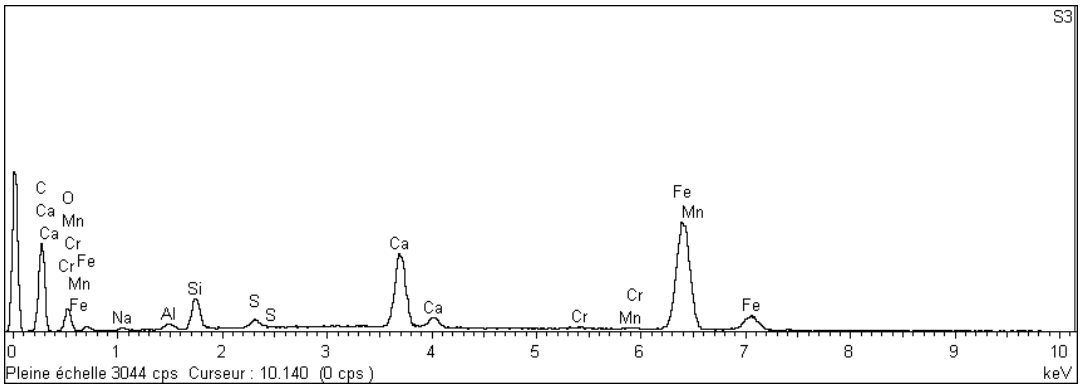
F : environ 50% en relief,

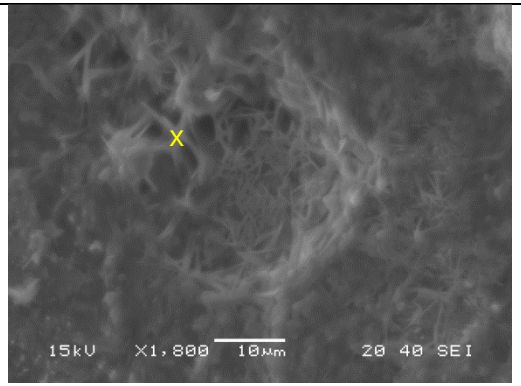
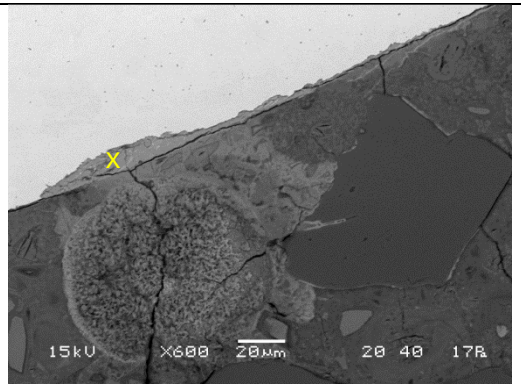
3 formes de cristallisation (aiguilles + «dentelle» + « pate »)

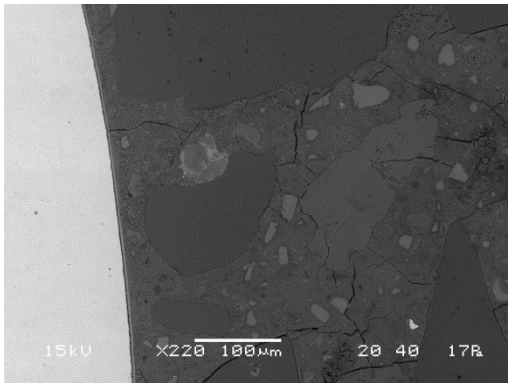
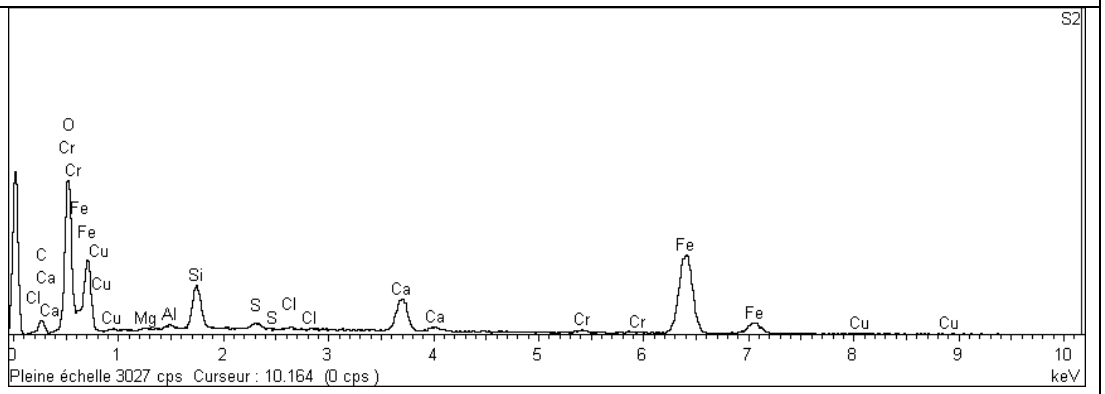
Un pointé Al Ca Fe (image pas lisible)

Pas de Cl détecté



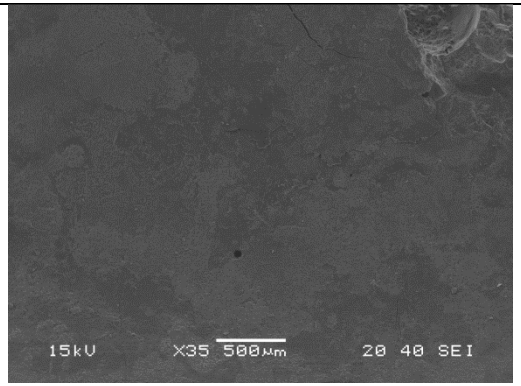


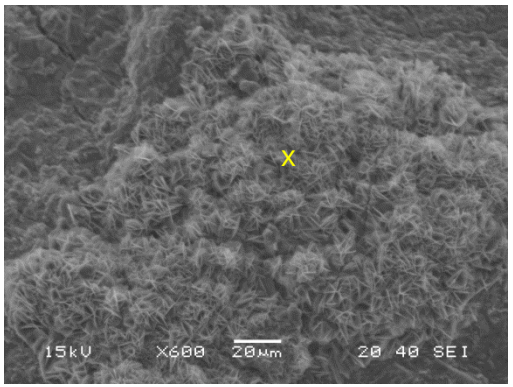
<table>
<tr>
<td></td>
<td> 
</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>NP eau 56j</td>
<td> 

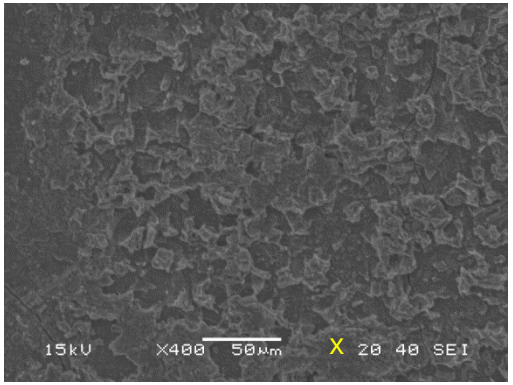

</td>
<td> 

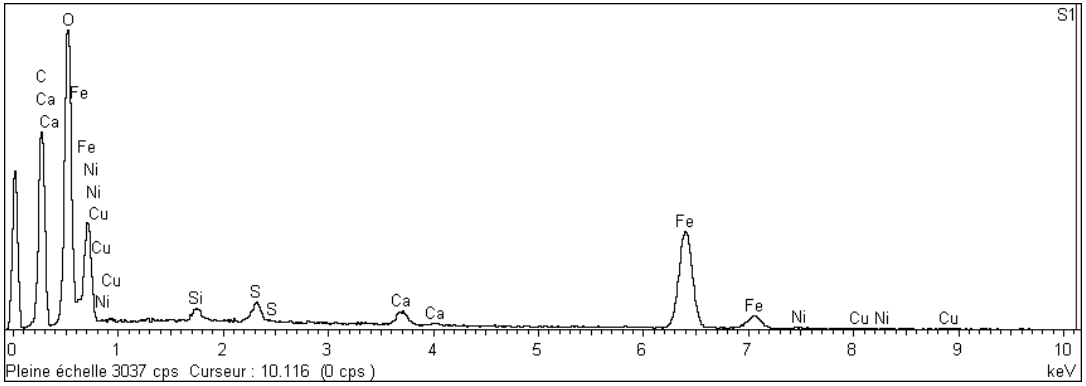
SP : environ 50% interface liseré 1-5 µm
Localement 10-20 µm
Traces Cl dans matrice, S important dans pore

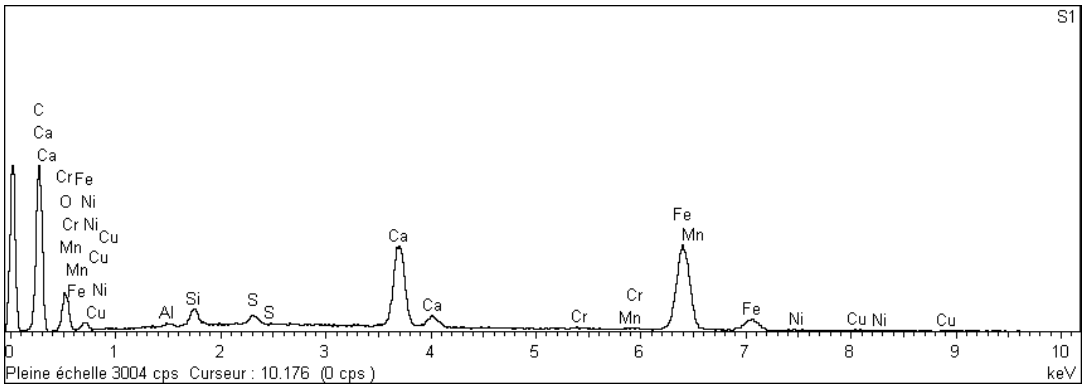
F : environ 50%
Aiguilles + « dentelles »</td>
</tr>
</table>


15kV X35 500µm 20 40 SEI


X
15kV X600 20µm 20 40 SEI


15kV X400 50µm X 20 40 SEI


S1
O
C
Ca
Ca
Fe
Fe
Ni
Ni
Cu
Cu
Cu
Ni
Si
S
S
Ca
Ca
Fe
Fe
Ni
Cu Ni
Cu
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3037 cps Curseur : 10.116 (0 cps)
keV

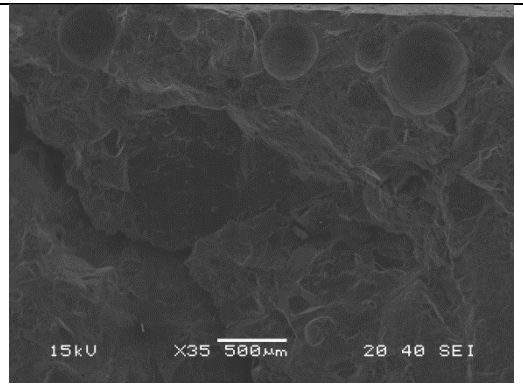
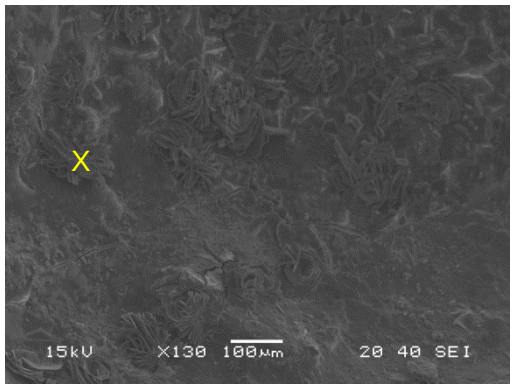
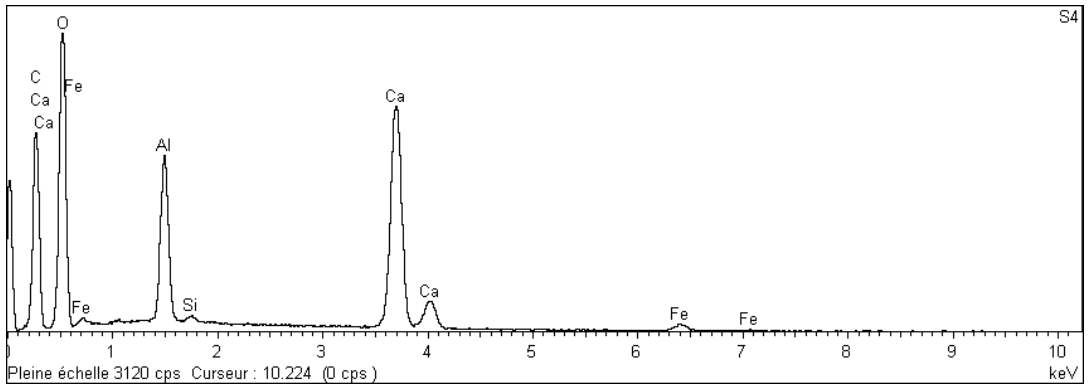

S1
C
Ca
Ca
Cr
Fe
O
Ni
Cr
Ni
Cu
Mn
Cu
Mn
Fe
Ni
Cu
Al
Si
S
S
Ca
Ca
Cr
Cr
Mn
Fe
Mn
Fe
Ni
Cu Ni
Cu
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3004 cps Curseur : 10.176 (0 cps)
keV

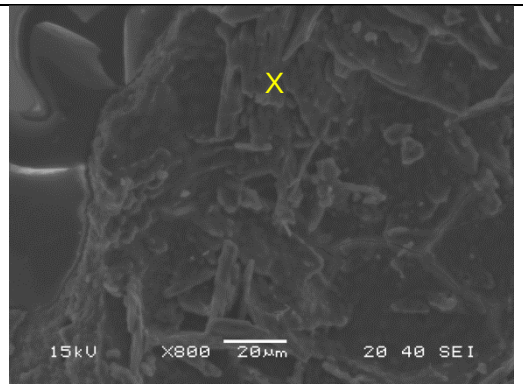
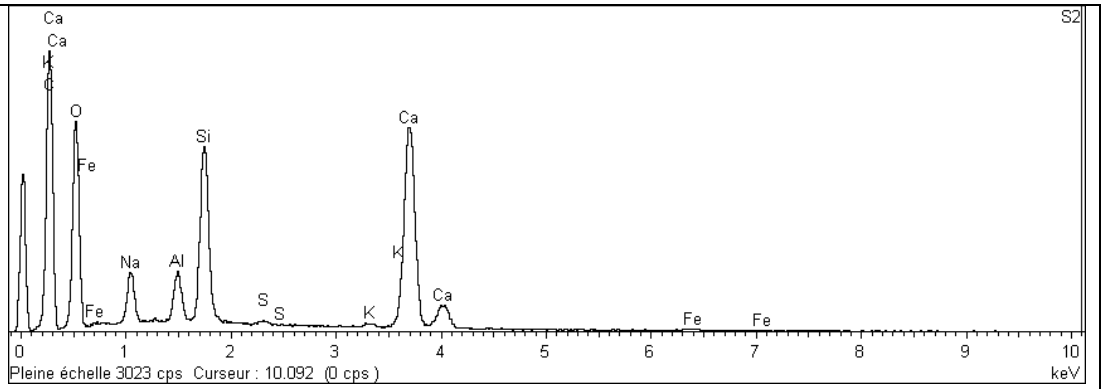
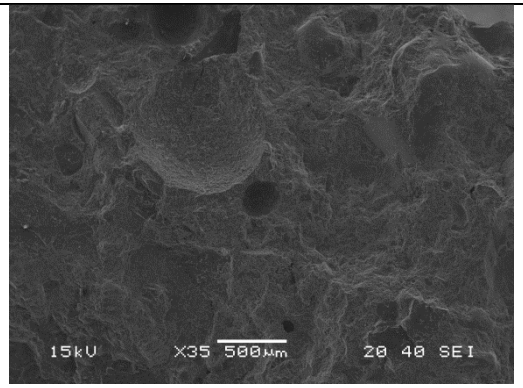
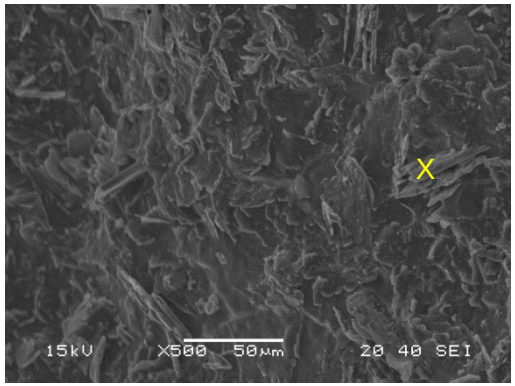
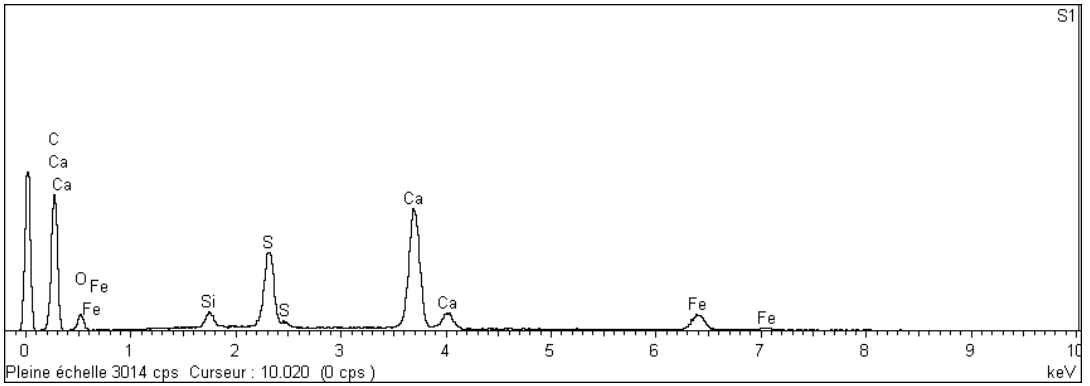
2. Tableau récapitulatif de l'évolution des épaisseurs de produits de corrosion avec l'électrolyte «eau»

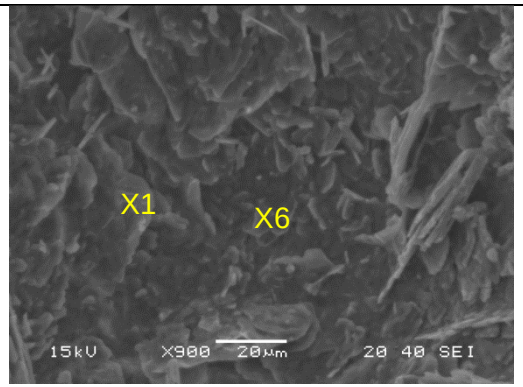
		Fracture	Surface polie			
		% armature corrodée	**% armature corrodée**	**épaisseur moyenne (µm)**	**épaisseur max (µm)**	**épaisseur min (µm)**
Cl+CO_2 ou CO_2+Cl	**G1**	70	90	10	20	5
	I1	70	40	5	20	1
	G3	60	80	10	20	5
	I3	40	40	5	90	1
P eau 56j	**G1**	-	-	-	-	-
	I1	75	75	10	30	1
	G3	80	50	5	10	1
	I3	50	95	10	30	1
NP eau 56j	**G1**	-	-	-	-	-
	I1	70	60	5	20	1
	G3	70	80	10	20	1
	I3	50	50	2	20	1

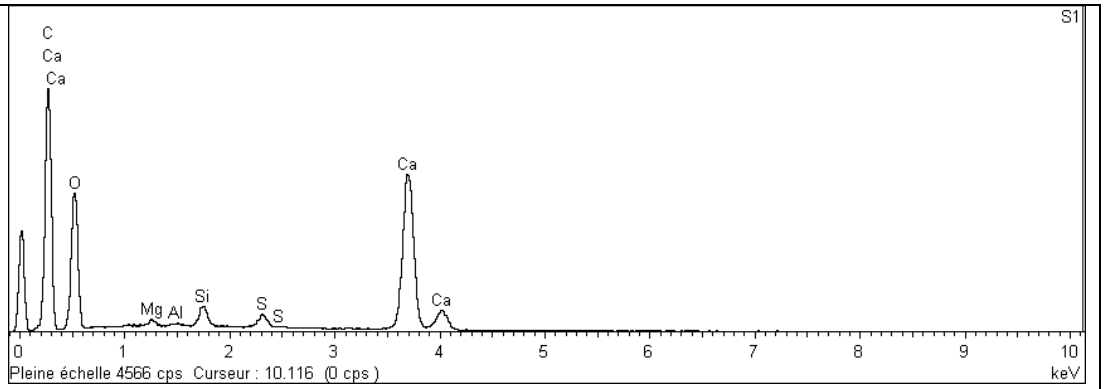
3. Caractérisation au MEB couplé à l'EDS du micro-béton

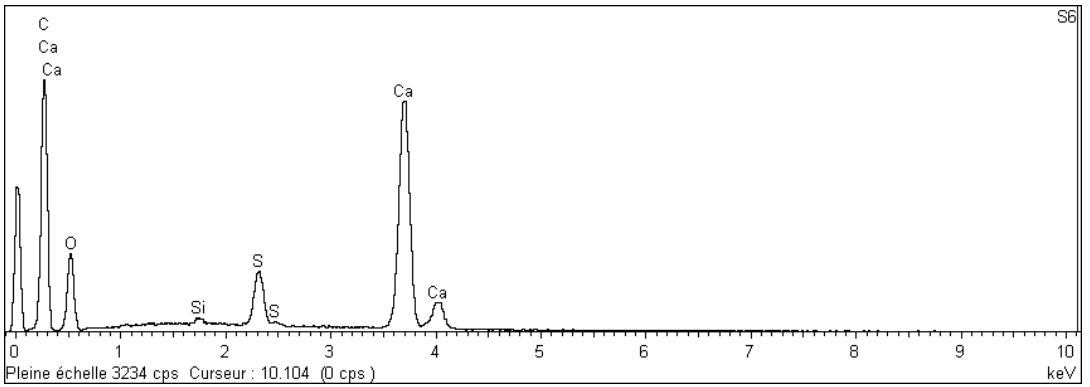
3.1. Eprouvettes I1

Echéance /échantillon	Image	Spectres
P eau 56j	 	

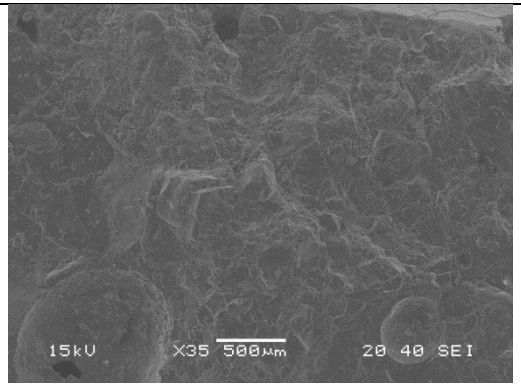
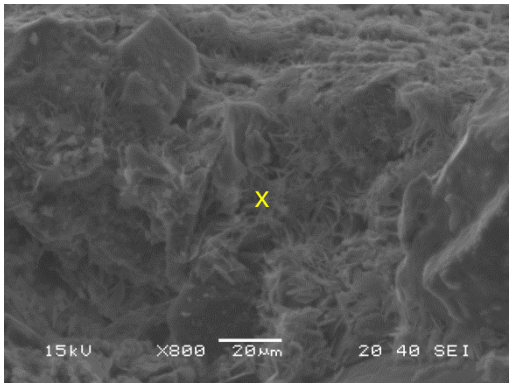
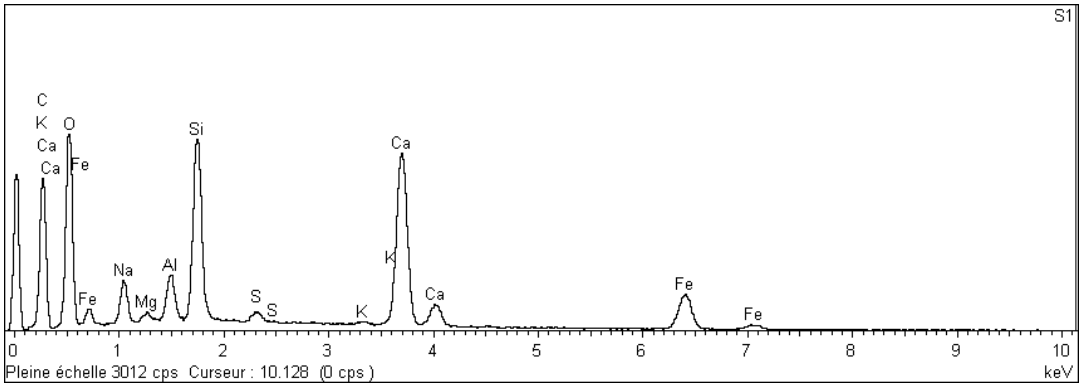
		
NP eau 56j		Ca avec S plus ou moins important dans 3 pores +Si
		

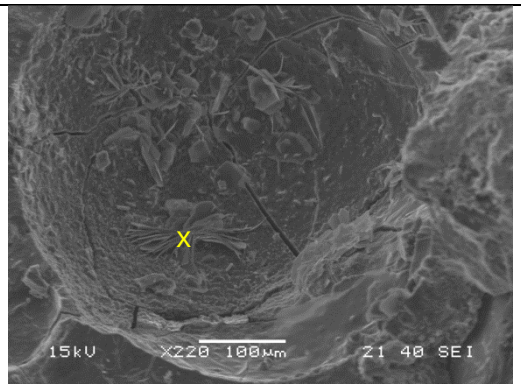

X1
X6
15kV X900 20µm 20 40 SEI

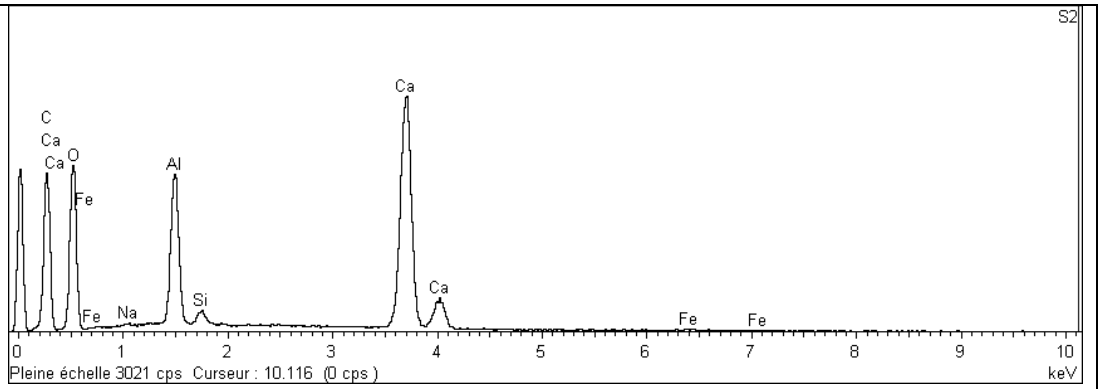

S1
C
Ca
Ca
O
Mg
Al
Si
S
S
Ca
Ca
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 4566 cps Curseur : 10.116 (0 cps)
keV

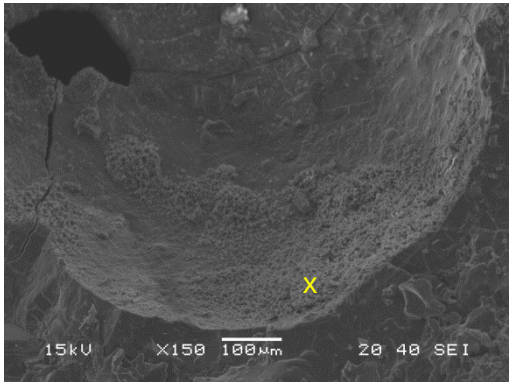

S6
C
Ca
Ca
O
Si
S
S
Ca
Ca
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3234 cps Curseur : 10.104 (0 cps)
keV

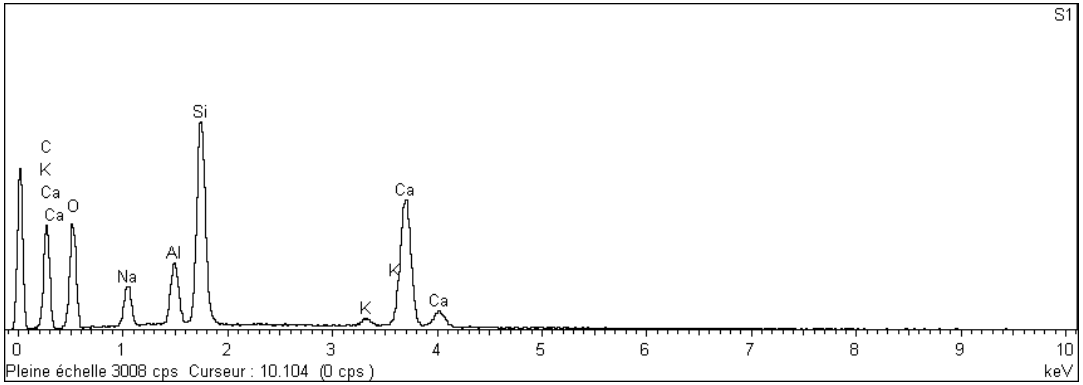
3.2. Eprouvettes G3

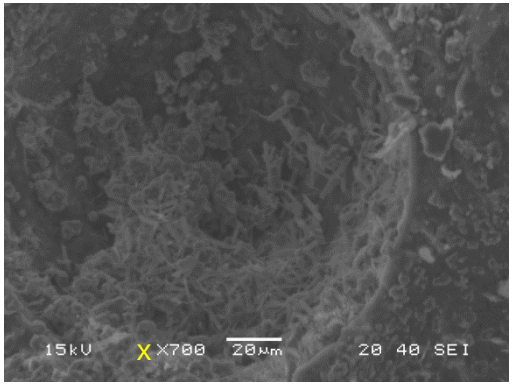
Echéance /échantillon	Image	Spectres
G3-P eau 56j	  (matrice-acier)	

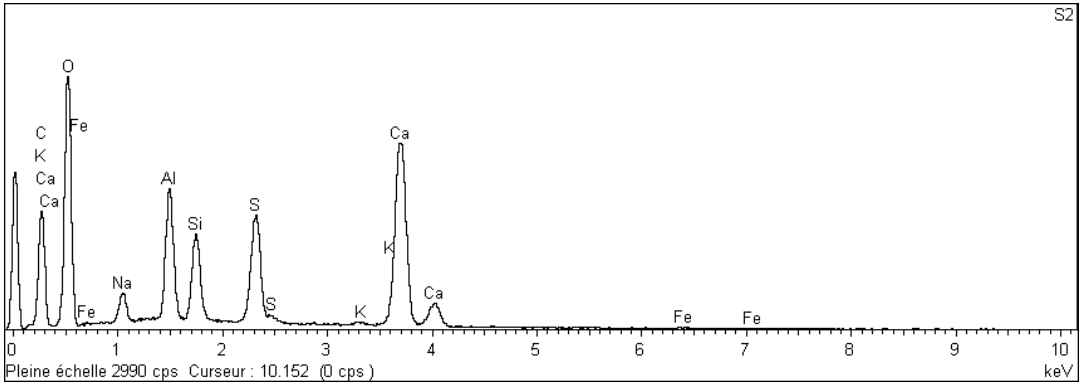

X
15kV X220 100µm 21 40 SEI

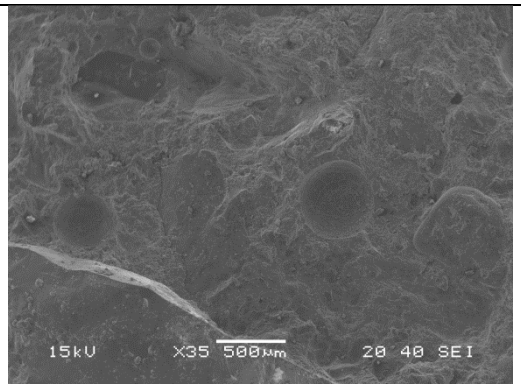
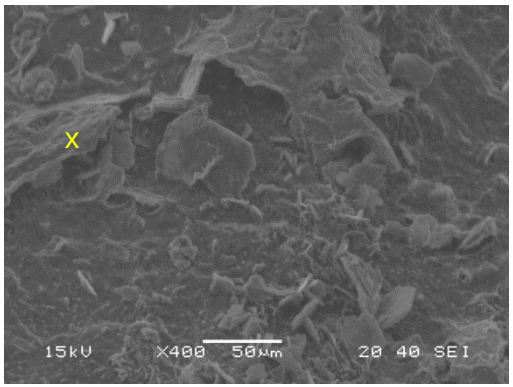
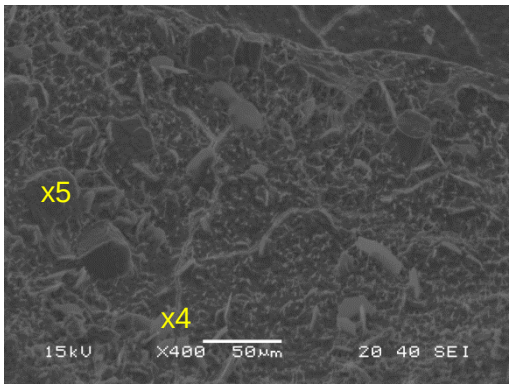
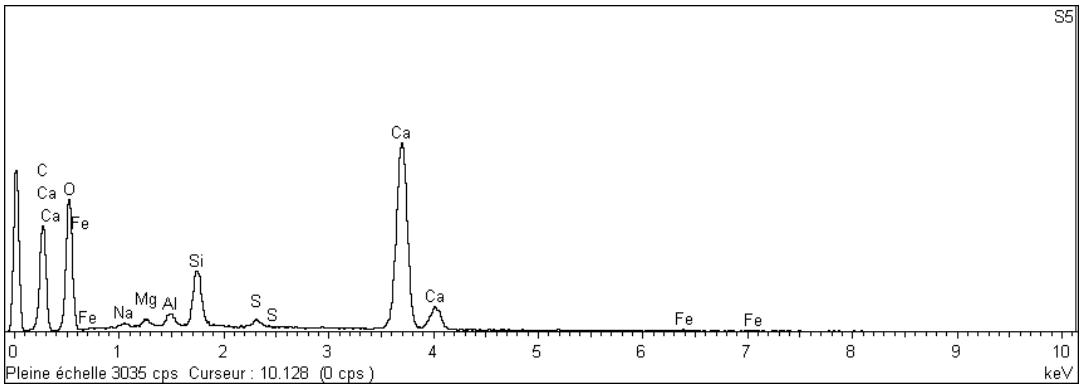

S2
C
Ca
Ca
O
Fe
Fe
Na
Al
Si
Ca
Ca
Fe
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3021 cps Curseur : 10.116 (0 cps)
keV

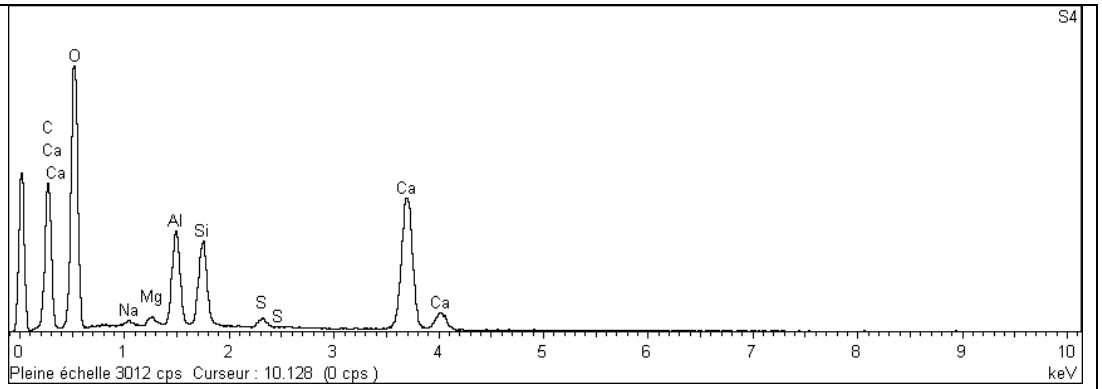

X
15kV X150 100µm 20 40 SEI

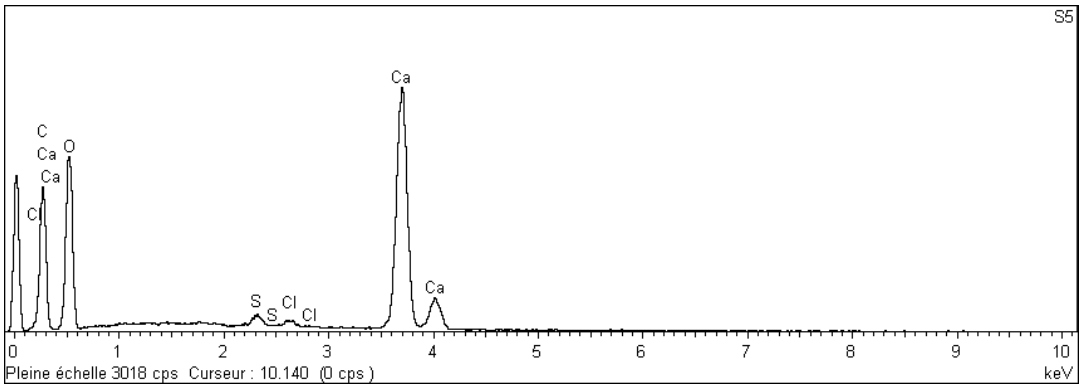

S1
C
K
Ca
Ca
O
Na
Al
Si
K
K
Ca
Ca
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3008 cps Curseur : 10.104 (0 cps)
keV


X
15kV X700 20µm 20 40 SEI

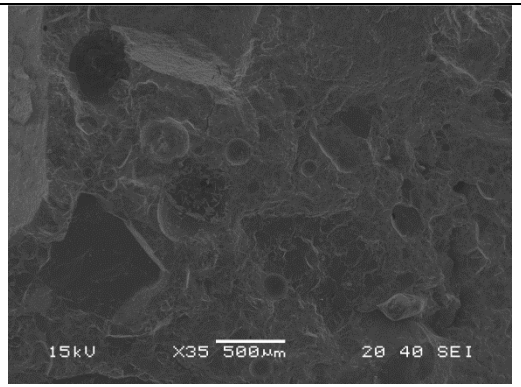
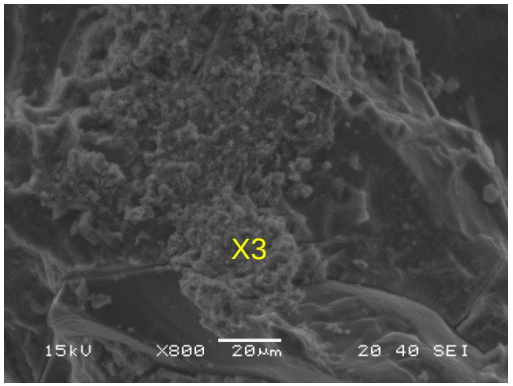
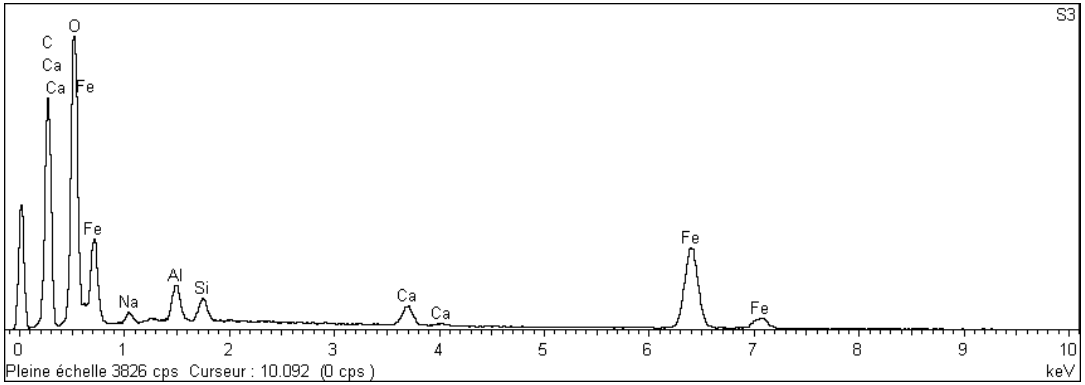

S2
C
K
Ca
Ca
O
Fe
Fe
Na
Al
Si
S
S
K
K
Ca
Ca
Fe
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 2990 cps Curseur : 10.152 (0 cps)
keV

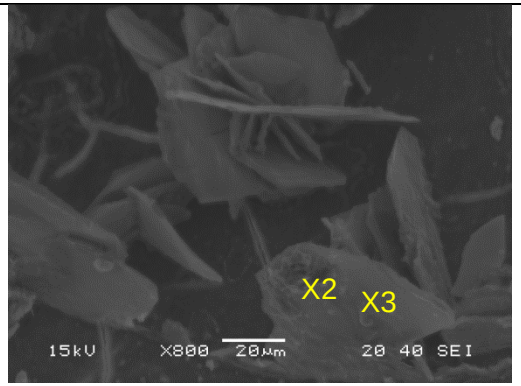
G3-NP eau 56j	  	

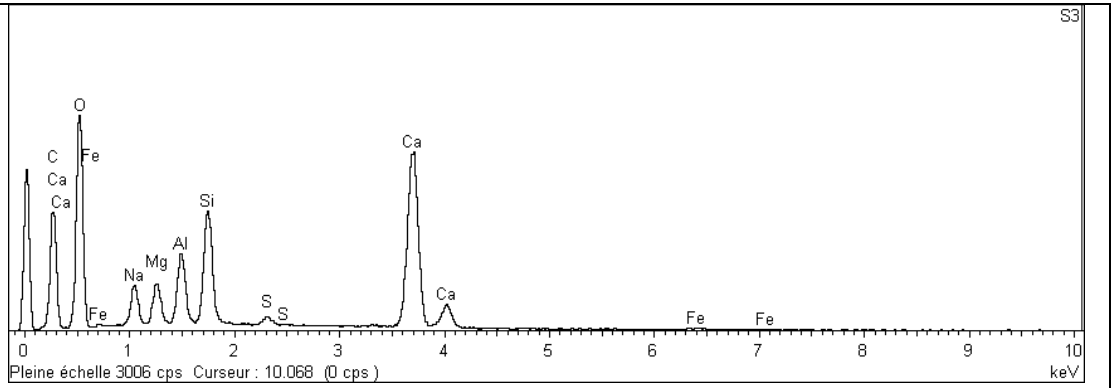

S4
O
C
Ca
Ca
Na
Mg
Al
Si
S
S
Ca
Ca
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3012 cps Curseur : 10.128 (0 cps)
keV


S5
Ca
C
Ca
O
Ca
Cl
S
S
Cl
Cl
Ca
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3018 cps Curseur : 10.140 (0 cps)
keV

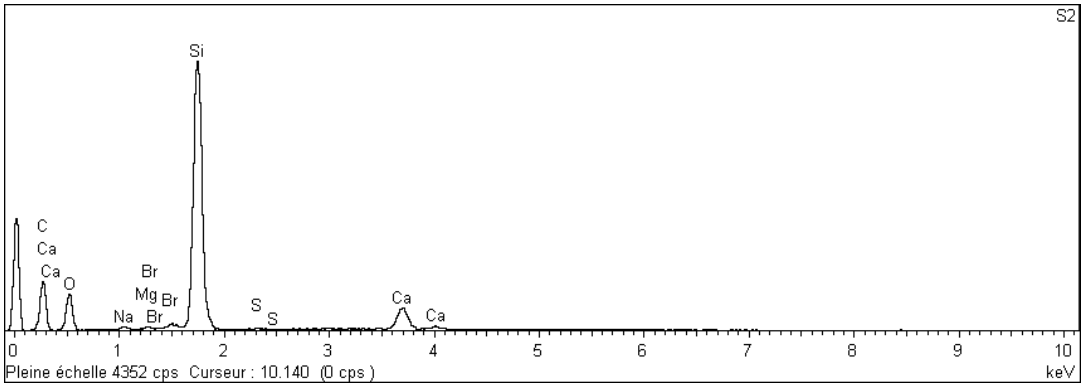
3.3. Eprouvettes I3

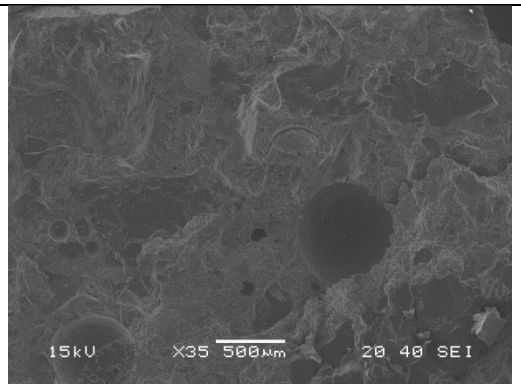
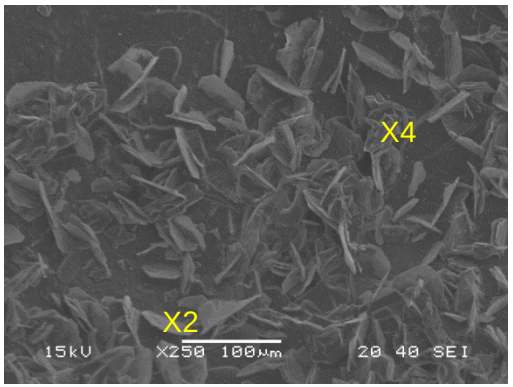
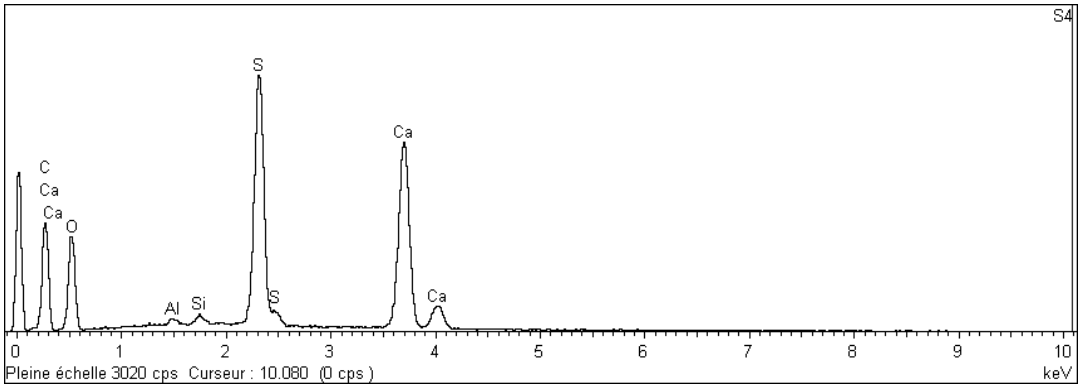
Echéance /échantillon	Image	Spectres
P eau 56j	 	(proche interface) 

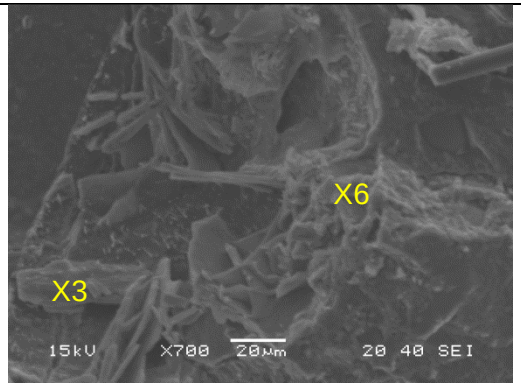


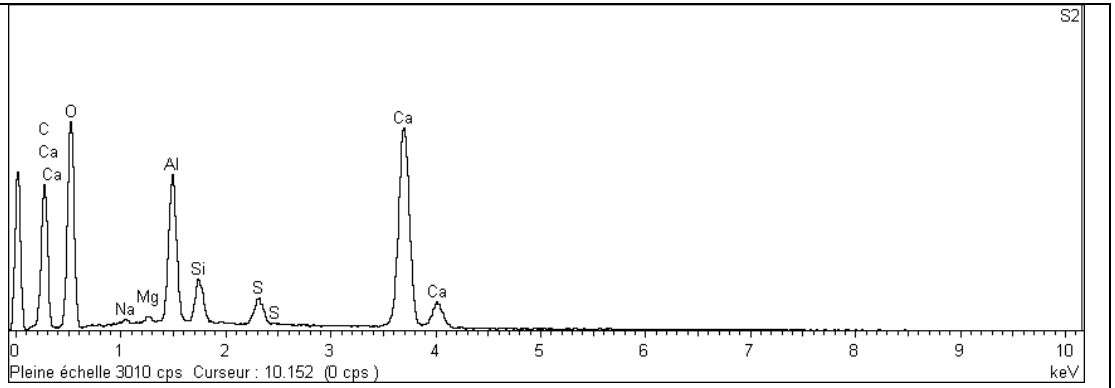


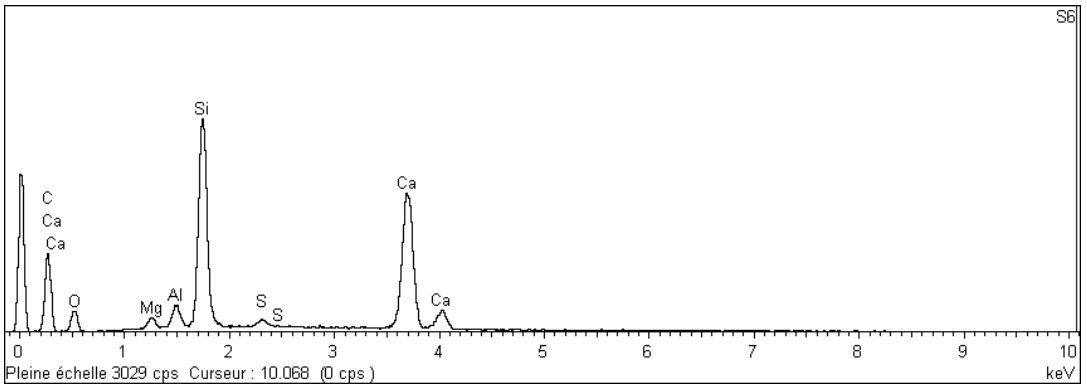
Se forme sur cristaux (trouvé dans plusieurs pores)

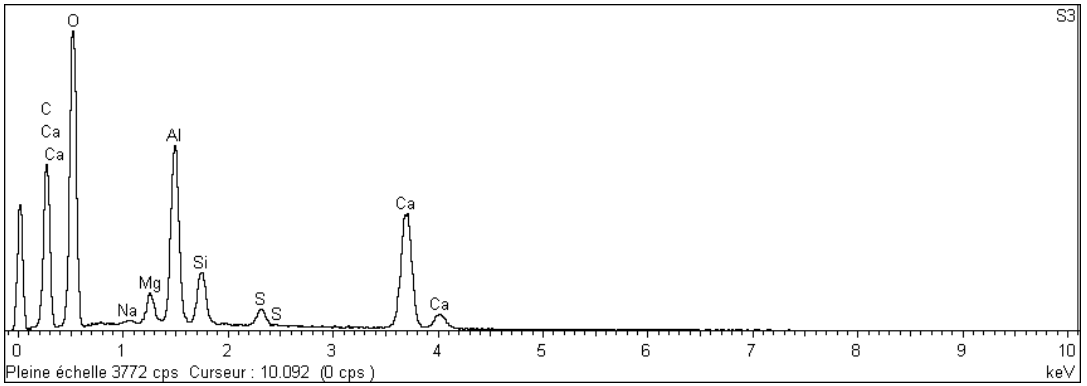


NP eau 56j	 	Nouvelles formations sur cristaux soit riche en Si soit riche en S 


X6
X3
15kV X700 20µm 20 40 SEI

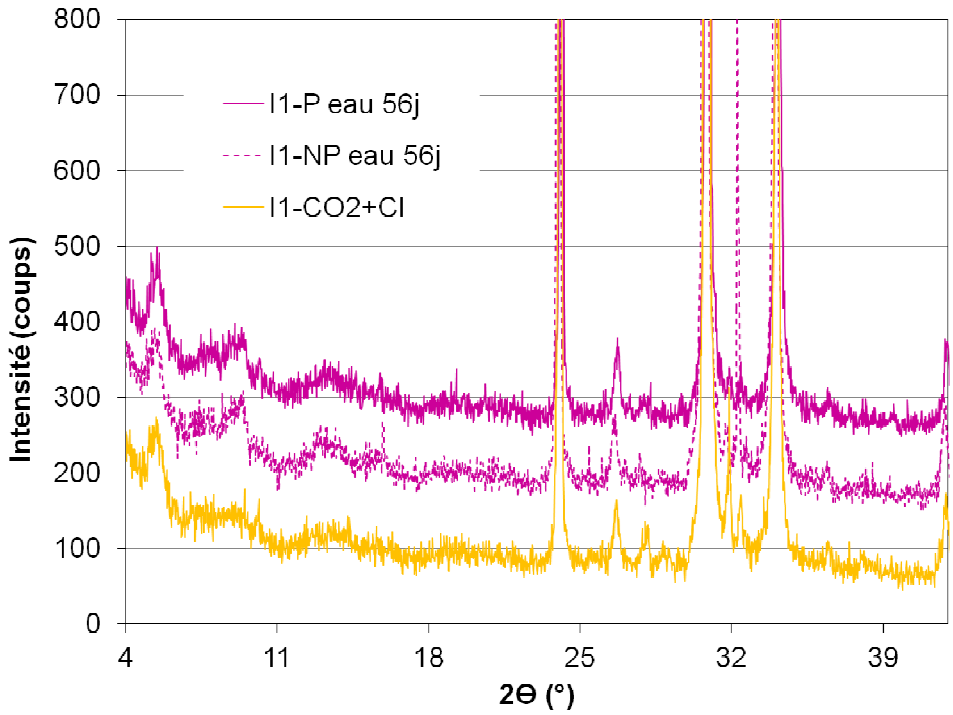

S2
C
Ca
Ca
O
Al
Na
Mg
Si
S
S
Ca
Ca
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3010 cps Curseur : 10.152 (0 cps)
keV


S6
Si
C
Ca
Ca
O
Mg
Al
S
S
Ca
Ca
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3029 cps Curseur : 10.068 (0 cps)
keV

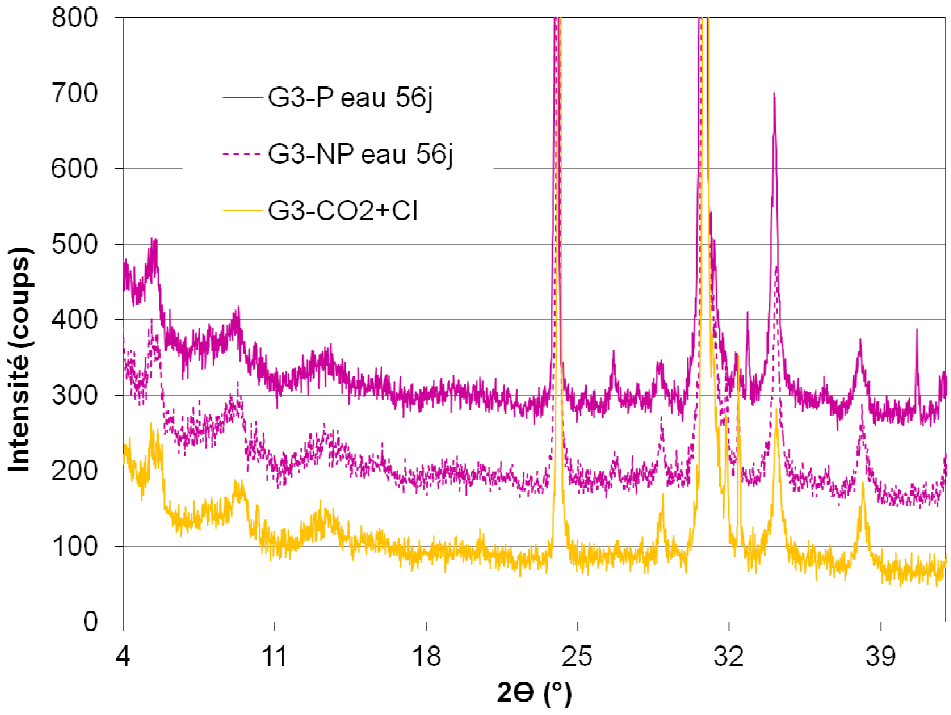

S3
O
C
Ca
Ca
Al
Na
Mg
Si
S
S
Ca
Ca
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Pleine échelle 3772 cps Curseur : 10.092 (0 cps)
keV

Annexe 8. Résultats DRX – électrolyte «eau»

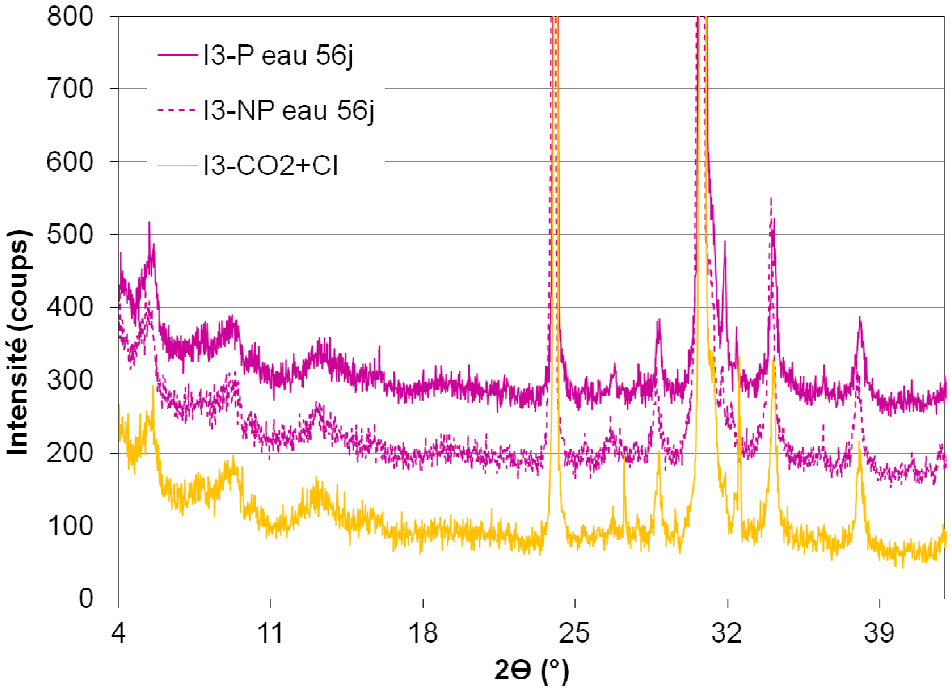
1. Eprouvettes I1



2. Eprouvettes G3



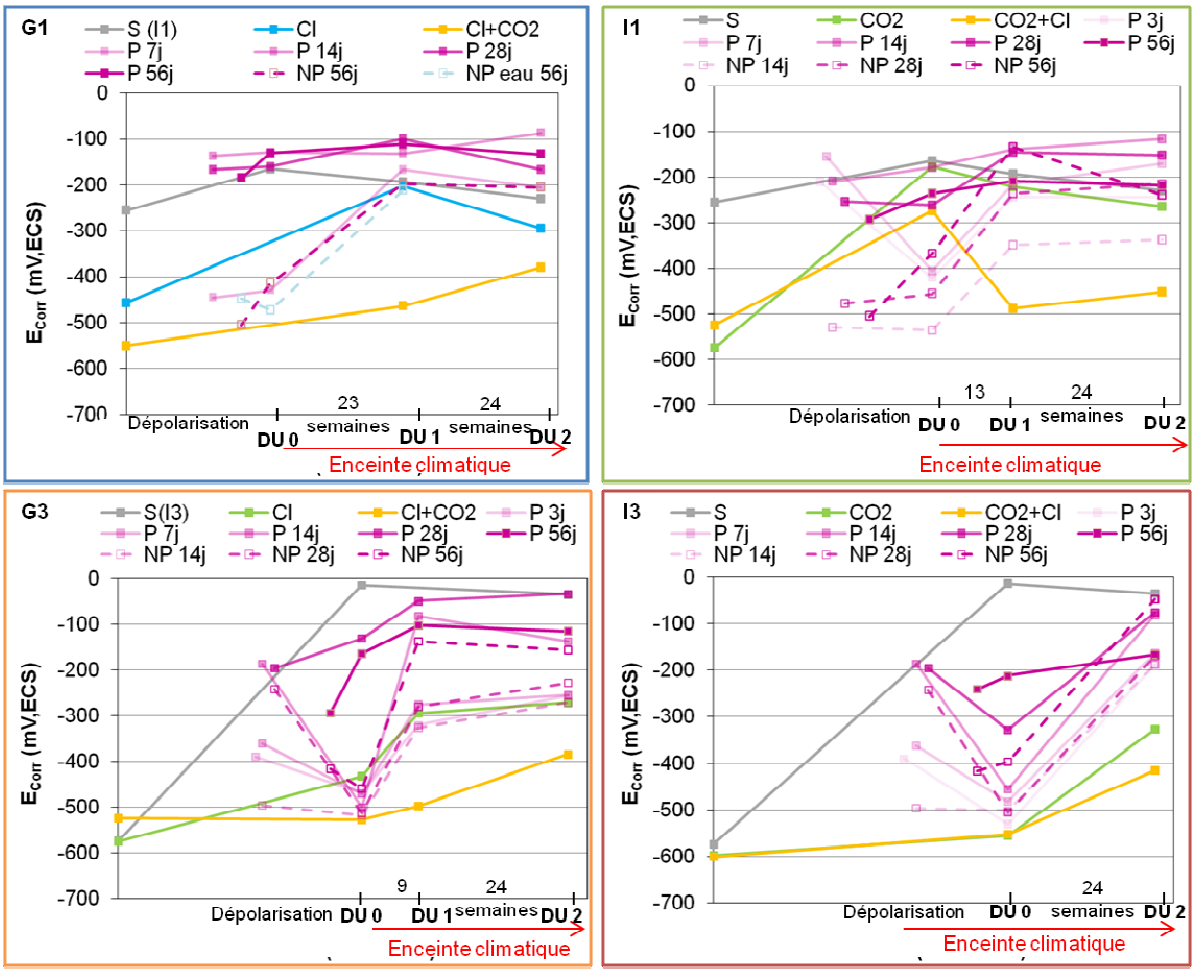
3. Eprouvettes I3



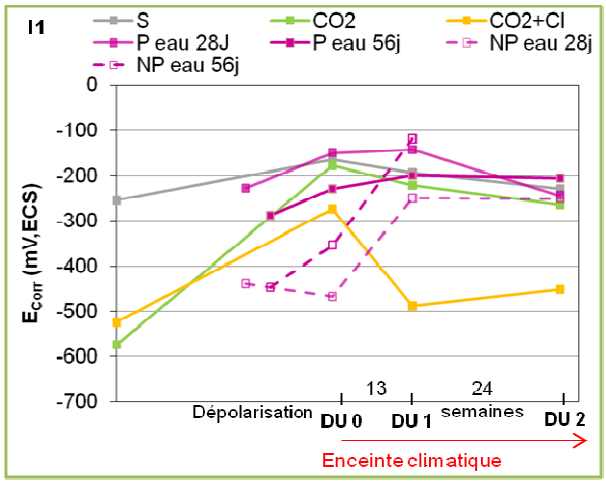
Annexe 9. Durabilité – Evolution des caractéristiques électrochimiques

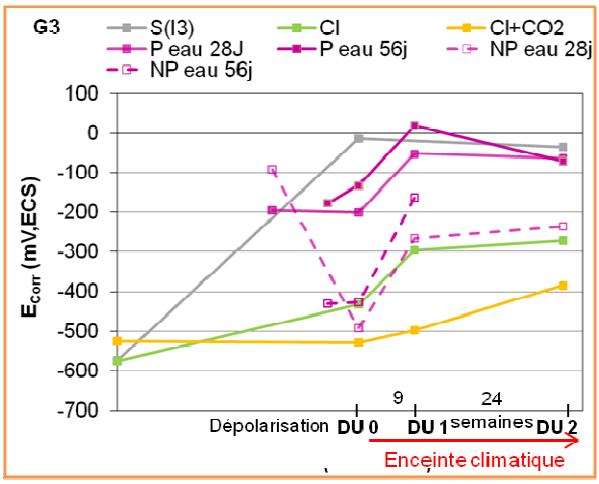
1. Potentiel de corrosion

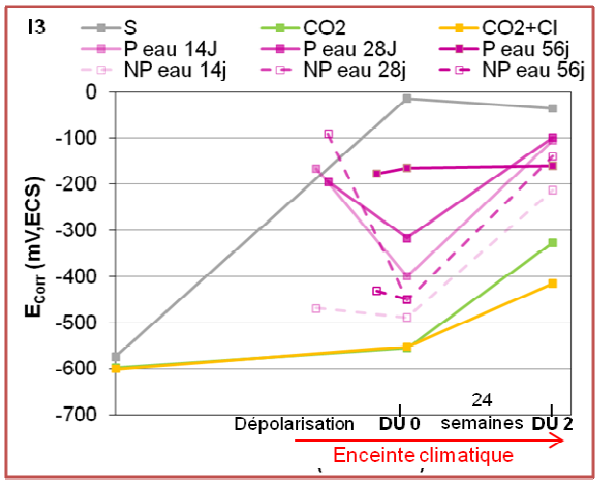
1.1. Dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$



1.2. Dans l'eau

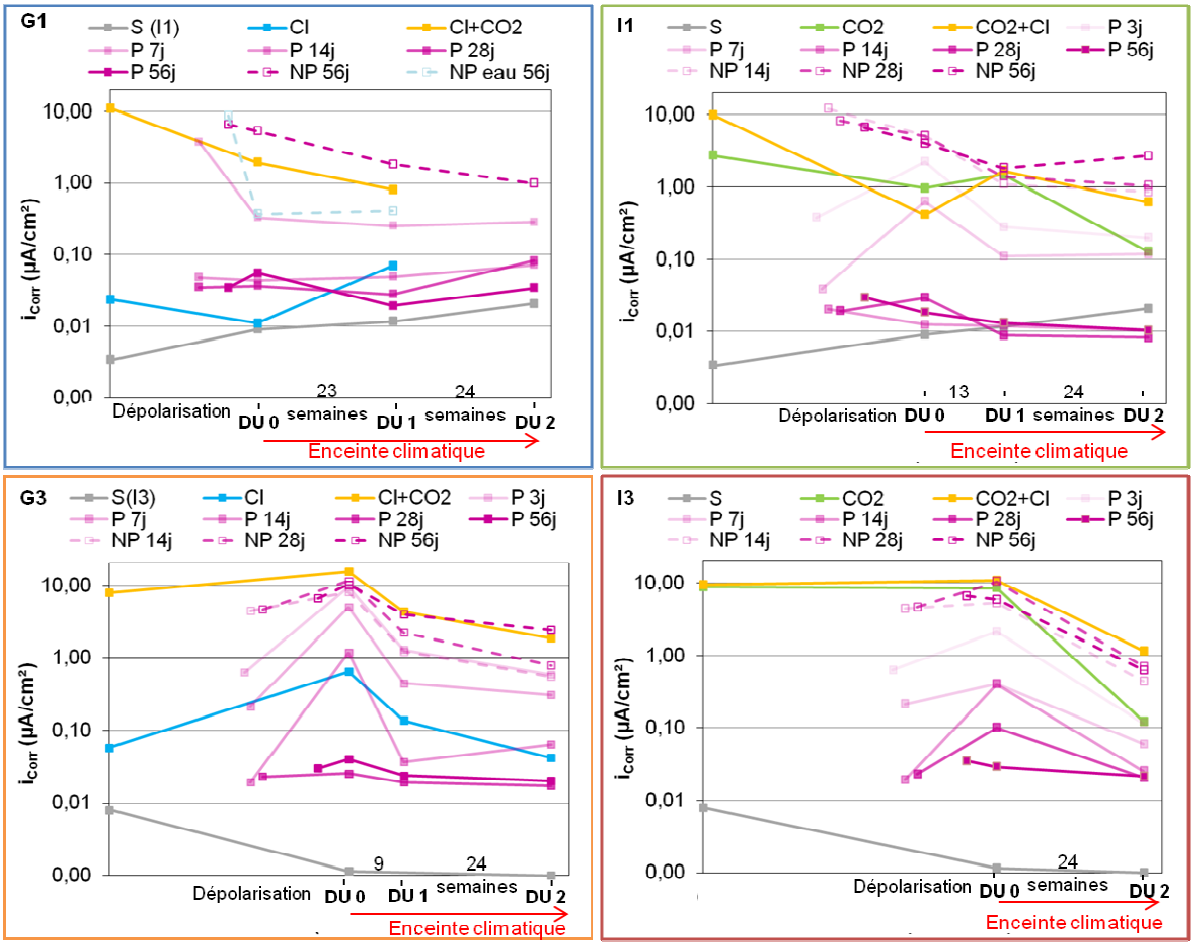

I1
S
CO2
CO2+Cl
P eau 28J
P eau 56j
NP eau 28j
NP eau 56j
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
Ecorr (mV,ECS)
13
24
Dépolarisation
DU 0
DU 1
semaines
DU 2
Enceinte climatique


G3
S(I3)
Cl
Cl+CO2
P eau 28J
P eau 56j
NP eau 28j
NP eau 56j
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
Ecorr (mV,ECS)
9
24
Dépolarisation
DU 0
DU 1
semaines
DU 2
Enceinte climatique

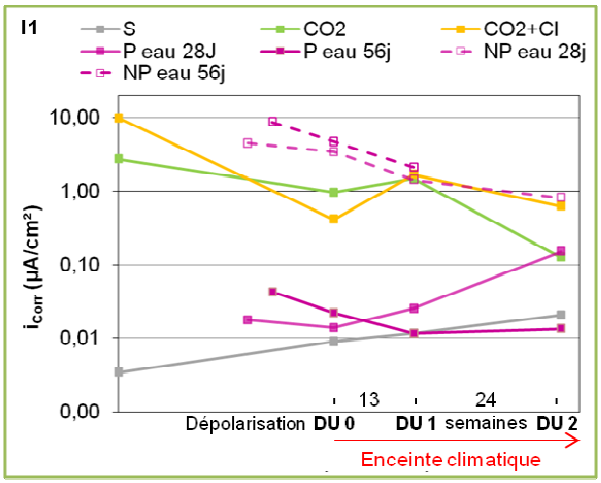

I3
S
CO2
CO2+Cl
P eau 14J
P eau 28J
P eau 56j
NP eau 14j
NP eau 28j
NP eau 56j
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
Ecorr (mV,ECS)
24
Dépolarisation
DU 0
semaines
DU 2
Enceinte climatique

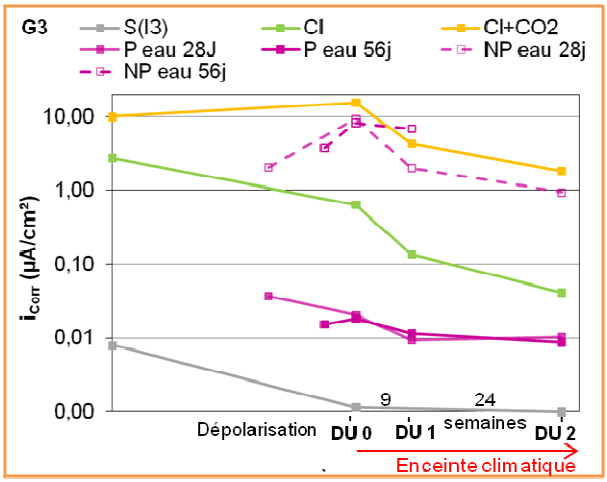
2. Courant de corrosion

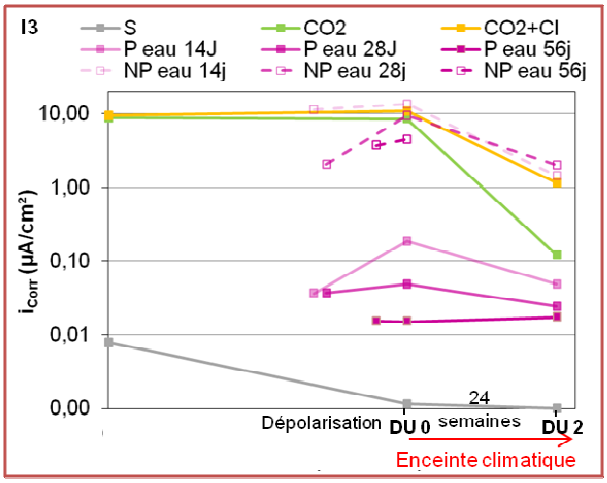
2.1. Dans la solution de $Na_2B_4O_7.10H_2O$



2.2. Dans l'eau


I1
S
CO2
CO2+Cl
P eau 28J
P eau 56j
NP eau 28j
NP eau 56j
10,00
1,00
0,10
0,01
0,00
icorr (µA/cm²)
13
24
Dépolarisation DU 0 DU 1 semaines DU 2
Enceinte climatique


G3
S(I3)
Cl
Cl+CO2
P eau 28J
P eau 56j
NP eau 28j
NP eau 56j
10,00
1,00
0,10
0,01
0,00
icorr (µA/cm²)
9
24
Dépolarisation DU 0 DU 1 semaines DU 2
Enceinte climatique


I3
S
CO2
CO2+Cl
P eau 14J
P eau 28J
P eau 56j
NP eau 14j
NP eau 28j
NP eau 56j
10,00
1,00
0,10
0,01
0,00
icorr (µA/cm²)
24
Dépolarisation DU 0 semaines DU 2
Enceinte climatique