



HAL
open science

Protection cathodique du béton armé par revêtement electro-conducteur autonome

Elie Sassine

► **To cite this version:**

Elie Sassine. Protection cathodique du béton armé par revêtement electro-conducteur autonome. Génie civil. INSA de Toulouse, 2018. Français. NNT : 2018ISAT0007 . tel-01836290

HAL Id: tel-01836290

<https://theses.hal.science/tel-01836290>

Submitted on 12 Jul 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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Discipline ou spécialité : *Génie civil*

Présentée et soutenue par :

Elie SASSINE

Le ***06 Juillet 2018***

Protection cathodique du béton armé par revêtement électro-conducteur autonome

Jury

M. Jean-Philippe CHARRON	Pr. Ecole Polytechnique de Montréal - Canada	Président du jury
M. Firas AL-MAHMOUD	Mcf. HDR université de Lorraine, Labo IJL	Rapporteur
Mme Valérie L'HOSTIS	Ingénieur de Recherche HDR, CEA Saclay	Rapporteur
M. Raoul FRANÇOIS	Pr. INSA Toulouse	Directeur de thèse
M. Stéphane LAURENS	Mcf. INSA Toulouse	Co-directeur de thèse
M. Erick RINGOT	Pr. Université Paul Sabatier Toulouse III	Examineur

Ecole doctorale : *Mécanique Energétique Génie Civil Procédés*

Unité de recherche : *Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions*

Directeur de Thèse : *Raoul FRANÇOIS*

Co-directeur de Thèse : *Stéphane LAURENS*

Remerciement

" Dans le domaine scientifique, trouver la bonne formulation d'un problème permet souvent de le résoudre."

The Universe in a Nutshell -Stephen Hawking-2001

Je souhaite à remercier Raoul François et Stéphane Laurent qui m'ont encadré avec patience durant la réalisation de ce travail. Leurs conseils ont été bien utiles, notamment pour la rédaction de ce projet. Ils n'ont épargné aucun effort pour mettre à ma disposition la documentation et les explications nécessaires pour pouvoir réaliser les expériences.

Mes sincères remerciements à Erick Ringot, l'équipe de travail au LMDC et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé ma réflexion et ont accepté à me rencontrer et répondre à mes questions.

Enfin, un grand merci à ma famille et mes amis qui par leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien, leur sacrifice ont constitué un grand support non pas exclusivement dans cette thèse mais au cours des années universitaires.

"MERCİ DU FOND DU COEUR"

Summary

Title in English: cathodic protection in reinforced concrete structures using an electroconductive coating

Keywords: corrosion in reinforced concrete, cathodic protection, electroconductive coating, electrical conductivity, coating formulation

Summary in English: Impressed Current Cathodic Protection (ICPP) is one of the electrochemical techniques applied to limit or annihilate corrosion. The aim of this thesis is to develop sufficiently conductive and autonomous coatings to overcome the use of primary anodes during ICPP. This thesis is based on four main parts:

I. The first part summarizes a bibliographic review of corrosion in reinforced concrete. Corrosion diagnosis methods are also discussed since they are based on inaccurate assumptions. Cathodic protection is discussed in detail in this section. Current densities, empirical efficiency criteria, and modeling of cathodic protection systems are also treated. An importance will be given to anode systems with electroconductive coating due to the ease of application and the low cost of these anodes. Then a presentation of the formulation and the properties of these coatings (electrical conductivity, adhesion ...) acting as secondary anodes during the ICPP.

II. This part will focus on the formulation of electroconductive coatings by mixing conductive powders (metallic or carbon) with an acrylic or polyurethane resin. Dry film thickness is theoretically calculated and experimentally measured using a destructive paint inspection gauge. Electrical conductivity of the coating is measured by two different methods (four-pin method and Van Der Pauw method) in this thesis. Coating-support adhesion measurements are also realized. Three coatings are selected in order to test their feasibility and their effectiveness as an autonomous anode for ICCP.

III. The effectiveness of electroconductive coatings as an autonomous anode is studied in this section. First, the effect of the coating on a free corrosion system is demonstrated. Then, the spatial distribution is tested on passive steel to test the feasibility of the systems. These experiments also help to determine Controlling factors such as geometry, coating and anodic reactions. The effect of the electrical conductivity of the coating is also discussed. An innovative anodic system with two bilayer coatings is proposed to improve the electrical conductivity of the anode. Experiments are also carried out on a system with two layers of reinforcement to be close to realistic case and quantify the "mask effect". We focus on the spatial distribution of the applied current to show the effectiveness of the coatings in the case of cathodic prevention and protection. It is shown that current protection design must take into consideration the presence of multiple layers. A numerical simulation approach is proposed to verify the experimental results obtained. Effectiveness with respect to the "empirical" depolarization criterion is also tested.

IV. The last part presents ICCP tests carried out continuously for 6 months on corroded slabs. Non-corroded specimens are also placed in the same environment without cathodic protection in order to make a comparative analysis. Degradation of the coatings are evaluated by testing electrical conductivity, electrode potential and degradation. Scanning electron microscopy analyzes are performed at the coating-concrete interface to characterize the degradation.

Résumé

Titre en Français : Protection cathodique du béton armé par revêtement électro-conducteur autonome

Mots clés : corrosion dans le béton armé, protection cathodique, revêtement électro-conducteur, conductivité électrique, formulation d'un revêtement

Résumé en français : La protection cathodique par courant imposé (PCCI) est l'une des techniques adoptées pour limiter ou annihiler la corrosion dans le béton armé. Le but de cette thèse est de développer des revêtements suffisamment conducteurs et autonomes pour s'affranchir de l'utilisation des anodes primaires métalliques lors de la PCCI. Ce mémoire est formé de quatre parties principales :

- I. La première partie résume la recherche bibliographique réalisée. Elle traite la corrosion dans le béton armé. Les méthodes de diagnostic de la corrosion sont aussi discutées car elles sont souvent basées sur des hypothèses erronées. Les différentes techniques de réparation et de maintenance sont aussi présentés surtout la protection cathodique qui présentes plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes. Les densités de courant correspondantes, les critères d'efficacité empiriques, et la modélisation des systèmes de protection cathodique sont traités également. Une importance sera consacrée à la protection cathodique par revêtement électro-conducteur vu la facilité d'application de ces anodes et les coûts de fabrication très compétitifs. Puis suivra une présentation concernant la formulation et les propriétés de ces revêtements (conductivité électrique, adhérence...) en tant qu'anodes secondaires lors de la PCCI.
- II. Cette partie sera consacrée à la formulation des revêtements électro-conducteurs par dispersion des poudres-pigmentaires conductrices (métallique ou carbone) dans une résine acrylique ou polyuréthane. L'épaisseur du film est déterminée théoriquement par calcul et expérimentalement à l'aide d'un appareil de mesure. La conductivité électrique du revêtement est mesurée par deux méthodes différentes (méthode des quatre pointes et méthode de Van Der Pauw) à l'aide d'un banc de mesure développée au cours de la thèse. Des mesures d'adhérence revêtement-support sont aussi envisagées. Trois revêtements sont sélectionnés pour tester la faisabilité et l'efficacité de ces revêtements pour la PCCI autonome.
- III. L'efficacité des revêtements électro-conducteurs en tant qu'anode autonome est étudiée dans cette partie. Tout d'abord, on démontre l'absence d'un effet du revêtement sur un système de corrosion libre. Ensuite, la distribution spatiale de courant est testée sur des spécimens a un lit d'armatures pour tester la faisabilité des systèmes. Ces expérimentations aident aussi à déterminer les facteurs limitants tels que la géométrie, l'enrobage et les réactions anodiques. L'effet de la conductivité électrique du revêtement est aussi discuté. Un système anodique innovant avec deux revêtements en bicouche est proposé pour améliorer la conductivité électrique de l'anode. Des expériences sont aussi réalisées sur un système à deux lits d'armatures pour être dans un cas réaliste et quantifier l'effet de masque. On s'intéresse à la distribution spatiale du courant imposé pour montrer

l'efficacité des revêtements développés dans le cas d'un système de corrosion passif et dans le cas d'un système de corrosion actif. On démontre que le dimensionnement du courant de protection doit tenir compte de la présence de plusieurs lits. Une approche de simulation numérique est proposée pour vérifier les résultats expérimentaux obtenus. L'efficacité vis-à-vis du critère "empirique" de dépolarisation est aussi testé.

- IV. La dernière partie présente des essais de PCCI réalisés en continu pendant 6 mois sur des dalles corrodées. Des spécimens témoins non corrodés sont aussi placés dans le même environnement sans protection cathodique. Une étude comparative est réalisée entre les témoins et les dalles soumises à la protection. Des éléments d'évaluation de la durabilité des revêtements sont testés tels que la conductivité électrique, le potentiel d'électrode et la dégradation. Des analyses par le microscope électronique à balayage sont réalisés à l'interface revêtement-béton pour essayer de caractériser les dégradations obtenues.

Table des matières

Remerciement	3
Summary	4
Résumé	5
Table des matières	7
Liste des Figures	10
Liste des Tableaux	16
Introduction générale	18
CHAPITRE I Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement	22
I.1. Introduction	23
I.2. Corrosion dans le béton armé	23
I.2.1. Phénoménologie	23
I.2.2. Diagnostic	35
I.2.3. Modélisation et simulation numérique	45
I.3. Réparation et maintenance	47
I.3.1. Méthodes de courte durée	48
I.3.2. Méthode de longue durée : protection cathodique	50
I.4. PCCI et revêtement électro-conducteur	66
I.4.1. Avantages par rapport à d'autres systèmes de protection cathodique	67
I.4.2. Propriétés et mesures	69
I.4.3. Systèmes brevetés et exemples d'application	77
I.4.4. Revêtements électro-conducteurs hors protection cathodique.....	86
I.5. Conclusion et objectifs	87
CHAPITRE II PCCI : conception de revêtements électro-conducteurs autonomes	90
II.1. Introduction	91
II.2. Méthodologie de formulation	91
II.3. Méthodologie de mesure	95

II.3.1. Epaisseur du film sec.....	95
II.3.2. Conductivité électrique.....	100
II.3.3. Modes d'application et adhérence revêtement-support	109
II.3.4. Conception et sélection.....	112
II.4. Conclusion	116
CHAPITRE III PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité	117
III.1. Objectifs expérimentaux et méthodologie	118
III.1.1. Poutres.....	119
III.1.2. Dallettes	128
III.2. Effet du revêtement sur un système de corrosion libre.....	135
III.3. Distribution spatiale du courant imposé sur un système à un lit d'armatures passives	136
III.3.1. Facteurs limitants : géométrie, enrobage et réactions anodiques	136
III.3.2. Effet du séchage du mortier	138
III.3.3. Effet de la résistance électrique du revêtement.....	140
III.3.4. Efficacité vis-à-vis des systèmes existants.....	144
III.4. Distribution spatiale du courant imposé sur un système à deux lits d'armatures.....	151
III.4.1. Cas d'un système passif	151
III.4.2. Systèmes actifs : courant de protection et courbes de polarisation	154
III.4.3. Etude de "l'effet de masque"	164
III.4.4. Simulation numérique	166
III.5. Efficacité vis-à-vis du critère empirique de dépolarisation	185
III.6. Conclusion.....	189
CHAPITRE IV PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité	191
IV.1. Objectifs expérimentaux et méthodologie	192
IV.2. Suivi temporel du courant au niveau des 3 systèmes testés	196
IV.3. Investigation par observation	198
IV.4. Investigations par mesures électriques au niveau des revêtements.....	205
IV.4.1. Mesures du potentiel électrique	205
IV.4.2. Mesures de la résistance apparente par la méthode des quatre pointes.....	208

IV.5. Investigations par MEB	211
IV.6. Investigations par DRX.....	216
IV.7. Conclusion	220
Conclusion et perspectives	222
Références	225

Liste des Figures

Chapitre 1

Fig.I. 1- Mécanisme de carbonatation[5].....	24
Fig.I. 2- Corrosion par les chlorures[9]	25
Fig.I. 3- Rapport $[Cl^-][OH^-]$ critique en fonction du PH de la solution du test [6].....	26
Fig.I. 4- Comportement électrochimique d'une électrode réversible	28
Fig.I. 5- Courbe de polarisation d'une électrode réversible	29
Fig.I. 6- Exemple d'une corrosion uniforme. A: Anode, C:Cathode[3].....	30
Fig.I. 7- Couplage de deux électrodes réversibles dans un système de corrosion uniforme	31
Fig.I. 8- Courbe de polarisation de l'acier actif (rouge) et de l'acier passif (vert).....	32
Fig.I. 9- Corrosion dans le béton armé[3].....	33
Fig.I. 10- Corrosion dans le béton armé-modèle 1D [15].....	34
Fig.I. 11- Mesure du potentiel acier/béton [26]	36
Fig.I. 12- Diagramme de POURBAIX du fer	37
Fig.I. 13- Carte de potentiel (mV v/s $Cu/CuSO4$) collectée à la surface d'un mur en béton armé corrodé	38
Fig.I. 14- Circuit de Randles [6].....	41
Fig.I. 15- Méthode impulsionnelle galvanostatique [24].....	41
Fig.I. 16- Simulation numérique d'un dispositif de confinement-cas d'une corrosion localisée [36]	42
Fig.I. 17- Mesure de la résistivité du béton par la méthode de Wenner [41].....	43
Fig.I. 18- Mesure de la résistivité du béton avec une électrode [41]	44
Fig.I. 19- Mesure de la résistivité du béton au laboratoire	44
Fig.I. 20- Réparation du béton selon la norme EN 1504-10 [6]	48
Fig.I. 21- Principe de déchloruration [31]	49
Fig.I. 22- Potentiel de piqûration en fonction de la teneur en chlorures[57]	52
Fig.I. 23- Protection cathodique et densité du courant [9].....	54
Fig.I. 24- Critères de performance empiriques	57
Fig.I. 25- Protection cathodique par courant imposé [6]	60
Fig.I. 26- Application du zinc projeté à chaud sur une structure en béton armé [69].....	61
Fig.I. 27- PCCI avec revêtement électro-conducteur [71].....	62
Fig.I. 28- Montage pour différents types d'anodes, ©FREYSSINET.....	63
Fig.I. 29- Application d'un revêtement électro-conducteur comme anode secondaire en PCCI [3]	66
Fig.I. 30- Coût total en fonction de la durée de vie pour une structure de 500 m2 de surface [77]	69
Fig.I. 31- Résistance du revêtement en fonction de la quantité de graphite [80]	71
Fig.I. 32- Classification des modes de rupture du support[83].....	72
Fig.I. 33- Classification des modes de rupture du revêtement [83].....	73
Fig.I. 34- Probabilité de défaillance de l'anode primaire en fonction du temps[77].....	74

Fig.I. 35- Détails du système anodique [79].....	79
Fig.I. 36- Détails des deux systèmes de protection [79].....	80
Fig.I. 37- Système anodique CAST ³⁺ [89].....	81
Fig.I. 38- Séquence d'installation du système Zebra [92].....	85
Fig.I. 39- Exemple d'application de l'anode Zebra [92].....	85

Chapitre 2

Fig.II. 1- Seuil de percolation	92
Fig.II. 2- Application par : a-applicateur Bird b-barreau métallique.....	92
Fig.II. 3- a : mélange résine-poudres-pigmentaires b : mélange résine-poudres-pigmentaires-additifs.....	93
Fig.II. 4- Mesure de la résistance des poudres-pigmentaires.....	93
Fig.II. 5- Méthodologie de formulation	95
Fig.II. 6- Principe de mesure de l'épaisseur	98
Fig.II. 7- Détail de l'appareil de mesure de l'épaisseur [107]	99
Fig.II. 8- Incision pour mesurer l'épaisseur	99
Fig.II. 9- Méthode des quatre pointes	100
Fig.II. 10- a) géométrie b) maillage du modèle c) ligne de courant	103
Fig.II. 11- Gabarit de mesure-4 pointes	104
Fig.II. 12- Banc de mesure de la conductivité électrique par la méthode des 4 pointes.....	104
Fig.II. 13- Méthode de Van Der Pauw-configurations	105
Fig.II. 14- Lignes de courant obtenues par simulation numériques.....	106
Fig.II. 15- Gabarit de mesure-Van Der Pauw	108
Fig.II. 16- Banc de mesure de la conductivité électrique par la méthode de Van Der Pauw	108
Fig.II. 17- Application par : a) Rouleau b) Pinceau c) Pistolet.....	110
Fig.II. 18- Principe du test d'adhérence [113].....	111
Fig.II. 19- Résistance des poudres-pigmentaires	112
Fig.II. 20- Exemples de revêtements électro-conducteurs formulés.....	113

Chapitre 3

Fig.III. 1- Détails du ferrailage d'une poutre a un lit d'armature	119
Fig.III. 2- Contact électrique avec le revêtement.....	120
Fig.III. 3- Schéma détaillé de la poutre PC1 -dimensions en cm.....	121
Fig.III. 4- Moule et Ferrailage de la Poutre PC1	121
Fig.III. 5- Photo de la poutre PC1 après application du revêtement FC	122
Fig.III. 6- Schéma détaillé des poutres PC2 et PNi -dimensions en cm	122
Fig.III. 7- Moule et Ferrailage des Poutres PC2 et PNi	123
Fig.III. 8- Photos des poutres PC2 et PNi	123
Fig.III. 9- Photos détaillées de la poutre PCu	124
Fig.III. 10- Schéma détaillé de la poutre PCu -dimensions en cm	125
Fig.III. 11- Poutre PCu : systèmes de corrosion étudié	126

Fig.III. 12- Création des spots de corrosion sur la poutre PCu	126
Fig.III. 13- Poutre PC1 : branchements de la chaine d'acquisition	127
Fig.III. 14- Schéma détaillé des dalles DC1 , DNi1 et DCu1 -dimensions en cm	129
Fig.III. 15- Moule utilisé lors du coulage des dalles DC1 , DNi1 et DCu1	130
Fig.III. 16- Positionnement des coudes au niveau des dalles	130
Fig.III. 17- Initiation de la corrosion par migration.....	131
Fig.III. 18- Mesure du potentiel lors de l'essai de migration	131
Fig.III. 19- Dalles après application des revêtements.....	132
Fig.III. 20- Schéma détaillé de la dalle DCu2 -dimensions en cm	133
Fig.III. 21- Coulage de la dalle DCu2	134
Fig.III. 22- DCu2 : Initiation de la corrosion par diffusion des chlorures	134
Fig.III. 23- Application du revêtement FCu – Ag sur la dalle DCu2	135
Fig.III. 24- Suivi du courant I2 – 1	135
Fig.III. 25- Poutre PC1 : distribution du courant- $\Delta V = 1 V$	136
Fig.III. 26- Poutre PC1 : distribution du courant- $\Delta V = 2 V$	137
Fig.III. 27- Poutre PC2 : distribution du courant- $\Delta V = 30 V$	137
Fig.III. 28- Poutre PC2 : distribution du courant-1 semaine v/s 20 semaines	139
Fig.III. 29- Poutre PNi : distribution du courant-1 semaine v/s 20 semaines.....	139
Fig.III. 30- Poutre PNi et PC2 : suivi du courant IA	140
Fig.III. 31- Variation de γ avec le temps.....	141
Fig.III. 32- Principe de mesure de ΔVr	143
Fig.III. 33- Mesure de ΔVr pour les poutres PNi et PC2	143
Fig.III. 34- Installation de l'anode primaire	145
Fig.III. 35- Suivi du courant de la poutre PC1 avec et sans anode primaire.....	145
Fig.III. 36- Distribution du courant au niveau de la Poutre PC1 avec et sans anode primaire ..	146
Fig.III. 37- Poutre PC1 : mesure de ΔVr	147
Fig.III. 38- Poutre PC1 avec et sans anode primaire : mesure de ΔVr	147
Fig.III. 39- Poutre PC1 : application d'une couche supplémentaire du revêtement (FCu – Ag)	148
Fig.III. 40- Suivi du courant de la Poutre PC1 avec système anodique innovant.....	149
Fig.III. 41- Distribution du courant de la Poutre PC1 avec système anodique innovant.....	149
Fig.III. 42- ΔVr au niveau de la Poutre PC1 avec système anodique innovant.....	150
Fig.III. 43- Poutre PCu : cartographies de potentiel (mV v/s Ag).....	152
Fig.III. 44- Poutre PCu : différence entre les cartes de potentiel collectées avant et après prévention cathodique (mV)	153
Fig.III. 45- Poutre PCu : courant au niveau de chaque tronçon-système 1 en prévention cathodique	153
Fig.III. 46- Poutre PCu : courant de corrosion au niveau de chaque tronçon-système 2.....	154
Fig.III. 47- Tension imposée sur le système 2	155
Fig.III. 48- Poutre PCu : courant au niveau de chaque tronçon-système 2	156
Fig.III. 49- Poutre PCu : Courbes de polarisation au niveau du système 2	158

Fig.III. 50- Poutre PCu : courant de corrosion au niveau de chaque tronçon-système 3.....	159
Fig.III. 51- Tension imposée sur le système 3	160
Fig.III. 52- Relation courant total IA -tension imposée.....	160
Fig.III. 53- Poutre PCu : courant au niveau de chaque tronçon-système 3	161
Fig.III. 54- Poutre PCu : distribution du courant de protection au niveau de chaque tronçon-système 3.....	162
Fig.III. 55- Poutre PCu : Courbes de polarisation au niveau du système 3	163
Fig.III. 56- Géométrie étudiée en simulation numérique-dimensions en cm	166
Fig.III. 57- Distribution du courant de protection IA = 1000 μA -système 1 (passif)	168
Fig.III. 58- Distribution des lignes du courant de protection IA = 1000 μA -système 1 (passif)	169
Fig.III. 59- Surface active au niveau du tronçon 11	170
Fig.III. 60- Modélisation du spot de corrosion-tronçon 11.....	170
Fig.III. 61- Distribution du courant galvanique-système 2.....	171
Fig.III. 62- Distribution des lignes du courant galvanique-système 2	172
Fig.III. 63- Distribution du courant de protection IA = 22.6 μA -système 2	173
Fig.III. 64- Distribution des lignes du courant (protection +galvanique) - IA = 22.6 μA -système 2	174
Fig.III. 65- Distribution du courant de protection IA = 70 μA -système 2.....	174
Fig.III. 66- Distribution des lignes du courant (protection +galvanique) - IA = 70 μA -système 2	175
Fig.III. 67- Distribution du courant de protection IA = 146 μA -système 2	176
Fig.III. 68- Distribution des lignes du courant (protection)- IA = 146 μA -système 2	176
Fig.III. 69- Surface active au niveau du tronçon 3	177
Fig.III. 70- Modélisation du deuxième spot de corrosion-tronçon 3	177
Fig.III. 71- Distribution du courant galvanique-système 2.....	178
Fig.III. 72- Distribution des lignes du courant galvanique-système 3	179
Fig.III. 73- Distribution du courant de protection IA = 39 μA -système 3.....	180
Fig.III. 74- Distribution des lignes du courant (protection +galvanique) - IA = 39 μA -système 3	180
Fig.III. 75- Distribution du courant de protection IA = 105 μA -système 3	181
Fig.III. 76- Distribution des lignes du courant (protection +galvanique) - IA = 105 μA -système 3	181
Fig.III. 77- Distribution du courant de protection IA = 522 μA -système 3	182
Fig.III. 78- Distribution des lignes du courant (protection +galvanique) - IA = 522 μA -système 3	183
Fig.III. 79- Distribution du courant de protection- IA = 2000 μA -système 3.....	183
Fig.III. 80- Distribution des lignes du courant (protection)- IA = 2000 μA -système 3.....	184
Fig.III. 81- Principe de l'essai de protection cathodique réalisé	185
Fig.III. 82- Branchements lors des essais	186
Fig.III. 83- Photos représentant les branchements.....	186

Fig.III. 84- Dallette DC1 - $i \approx 2.65mAm2d'acier$	187
Fig.III. 85- Dallette DC1 - $i \approx 13mAm2d'acier$	187
Fig.III. 86- Dallette DNi1 - $i \approx 2.65mAm2d'acier$	188
Fig.III. 87- Dallette DCu1 - $i \approx 2.65mAm2d'acier$	189

Chapitre 4

Fig.IV. 1- Schéma détaillé des dalles DC2 , DNi2 et DCu3 -dimensions en cm	192
Fig.IV. 2- Moule utilisé lors du coulage des dalles DC2 , DNi2 et DCu3	193
Fig.IV. 3- Positionnement des coudes au niveau des dalles	193
Fig.IV. 4- Initiation de la corrosion par migration.....	194
Fig.IV. 5- Mesure du potentiel lors de l'essai de migration	194
Fig.IV. 6- Dalles testées et témoins correspondants	195
Fig.IV. 7- Branchement des dalles lors de la protection cathodique	196
Fig.IV. 8- Suivi du courant au niveau des 3 dalles testées	197
Fig.IV. 9- Dalle DCu3 : apparition de plusieurs points de couleurs vertes après 4 semaines de PCCI.....	198
Fig.IV. 10- Témoin TCu3 : observation après 4 semaines	199
Fig.IV. 11- Dalle DNi2 : apparition d'une zone de couleur blanc-vert après 4 semaines de PCCI	199
Fig.IV. 12- Témoin TNi2 : Observation après 4 semaines	199
Fig.IV. 13- Dalle DC2 : apparition d'une zone blanche après 4 semaines de PCCI.....	200
Fig.IV. 14- Témoin TC2 : Observation après 4 semaines	200
Fig.IV. 15- Dalle DCu3 : zone verte après 16 semaines de PCCI	201
Fig.IV. 16- Témoin TCu3 : observation après 16 semaines.....	201
Fig.IV. 17- Dalle DNi2 : évolution de la zone de couleur blanc-vert après 16 semaines de PCCI	201
Fig.IV. 18- Témoin TNi2 : observation après 16 semaines	202
Fig.IV. 19- Dalle DC2 : évolution de la zone blanche après 16 semaines de PCCI	202
Fig.IV. 20- Témoin TC2 : Observation après 16 semaines	202
Fig.IV. 21- Dalle DCu3 : zone verte après l'arrêt de la PCCI.....	203
Fig.IV. 22- Témoin TCu3 : observation après 24 semaines.....	203
Fig.IV. 23- Dalle DNi2 : zone de couleur blanc-vert après l'arrêt de la PCCI.....	204
Fig.IV. 24- Témoin TNi2 : observation après 24 semaines	204
Fig.IV. 25- Dalle DC2 : zone blanche après l'arrêt de la PCCI	204
Fig.IV. 26- Témoin TC2 : observation après 24 semaines	205
Fig.IV. 27- Mesures du potentiel électrique au niveau du revêtement	205
Fig.IV. 28- Présentation des cartes de potentiel	206
Fig.IV. 29- Potentiel électrique au niveau des trois dalles- t = 1 jour	206
Fig.IV. 30- Potentiel électrique au niveau des trois dalles- t = 16 semaines	207
Fig.IV. 31- Potentiel électrique au niveau des trois dalles- t = 24 semaines	207
Fig.IV. 32- Répartition des zones de mesures au niveau de chaque dalle	208

Fig.IV. 33- Application de la méthode des quatre pointes au niveau de chaque zone	209
Fig.IV. 34- Dallette DCu3 -résistance apparente initiale et finale.....	209
Fig.IV. 35- Dallette DNi -résistance apparente initiale et finale.....	210
Fig.IV. 36- Dallette DC2 -résistance apparente initiale et finale	211
Fig.IV. 37- Première découpe des échantillons	212
Fig.IV. 38- Détail d'un échantillon observé au MEB.....	213
Fig.IV. 39- DCu3 et TCu3 -interface béton-revêtement	213
Fig.IV. 40- DNi2 et TNi2 -interface béton-revêtement	214
Fig.IV. 41- DC2 et TC2 -interface béton-revêtement	215
Fig.IV. 42- Positionnement de l'échantillon lors de la DRX	216
Fig.IV. 43- Résultats DRX- DCu3	217
Fig.IV. 44- Résultats DRX- TCu3	217
Fig.IV. 45- Résultats DRX- DNi2	218
Fig.IV. 46- Résultats DRX- TNi2	219
Fig.IV. 47- Chlorure de nickel sous forme hexahydratée NiCl2.6H2O [118].....	219
Fig.IV. 48- Résultats DRX- DC2	220
Fig.IV. 49- Résultats DRX- DC2	220

Liste des Tableaux

Chapitre 1

Tab.I. 1- Paramètres de Butler-Volmer pour l'acier actif et passif[15]	32
Tab.I. 2- Critères ASTM.....	39
Tab.I. 3- Risque de corrosion en fonction de la résistivité du béton selon la recommandation RILEM TC 154 [40]	45
Tab.I. 4- Densité du courant de protection selon les conditions d'exposition [58].....	55
Tab.I. 5- Densité du courant de protection en fonction du taux de chlorure[59].....	55
Tab.I. 6- Densité du courant selon les différents standards [60]	56
Tab.I. 7- Paramètres de l'acier actif et du revêtement [73]	66
Tab.I. 8- Caractéristiques et budget des différents types d'anode [4]	68
Tab.I. 9- Conductivités des revêtements testés en S/m [71]	71
Tab.I. 10- Etude par microscopie optique d'un revêtement carbone [88]	76
Tab.I. 11- Tension nécessaire pour maintenir 10 mA/m ² d'acier selon le type d'anode [3]	77
Tab.I. 12- Propriétés du revêtement électro-conducteur-Pont de Virginie[79]	78
Tab.I. 13- Composition du revêtement électro-conducteur [91].....	82
Tab.I. 14- Comparaison entre deux types de revêtement électro-conducteur[91].....	83
Tab.I. 15- Exemples de revêtements électro-conducteurs et leurs domaines d'application.....	87
Tab.I. 16- Avantages et inconvénient de quelques types d'anodes	88

Chapitre 2

Tab.II. 1- Types des poudres-pigmentaires testés.....	91
Tab.II. 2- Facteur géométrique $R1$ calculé par Topsoe [110]	101
Tab.II. 3- $R1_{simu}$ v/s $R1_{Topsoe}$	103
Tab.II. 4- Vérification de la méthode de Van Der Pauw par simulation numérique	107
Tab.II. 5- Interprétation du test d'adhérence [113]	111
Tab.II. 6- Présélection des revêtements électro-conducteurs formulés	114
Tab.II. 7- Revêtements sélectionnés pour la campagne expérimentale	115

Chapitre 3

Tab.III. 1- Composition du béton et du mortier réalisés	118
Tab.III. 2- Caractéristiques à 28J du béton et du mortier utilisés	119
Tab.III. 3- Caractéristiques des différentes poutres testées	120
Tab.III. 4- Caractéristiques des différentes dalles testées.....	128
Tab.III. 5- Chute de potentiel ΔE au niveau du coude 2 des dalles.....	132
Tab.III. 6- Caractéristiques à t=1 semaine et t=20 semaines	138
Tab.III. 7- Poutre PCu : Distribution du courant au niveau de chaque lit d'armatures-système 2	165

Tab.III. 8- Poutre PCu : Distribution du courant au niveau de chaque lit d'armatures-système 3	166
Tab.III. 9- Simulation numérique : paramètres de Butler-Volmer pour l'acier actif et passif ...	167
Tab.III. 10- Variation de la résistivité électrique de la géométrie modélisée	168

Chapitre 4

Tab.IV. 1- Caractéristiques des différentes dalles testées.....	192
Tab.IV. 2- Chute de potentiel ΔE au niveau du coude 2 des dalles	195
Tab.IV. 3- DCu3 et TCu3 : teneur massique normalisée en Cl	214
Tab.IV. 4- DNi2 et TNi2 : teneur massique normalisée en Cl.....	215
Tab.IV. 5- DC2 et TC2 : teneur massique normalisée en Cl.....	216

Introduction générale

La corrosion de l'acier est un problème majeur qui affecte le monde depuis des siècles. Selon une étude publiée par la **NACE** (National Association of Corrosion Engineers) en 2016[1], le coût global de corrosion est estimée à 2.5 trillion dollars, ce qui est équivalent à 3.4 % du **PIB** mondial. Cette même étude montre que l'utilisation des pratiques de contrôle disponibles engendre une baisse de 15 à 35% au niveau du coût global.

Dans le génie civil, l'utilisation de l'acier dans la construction est due à ses propriétés : faible coût, haute résistance à la traction... Dans le béton armé, les aciers sont recouverts par le béton qui assure une barrière physique due à l'épaisseur d'enrobage. De même, le pH basique du béton forme une couche passive qui protège les aciers et constitue une barrière électrochimique. Malgré ça, la corrosion de l'acier peut se produire suite à la carbonatation du béton ou la pénétration des chlorures. **La corrosion est la principale cause de vieillissement prématuré des structures en béton armé.**

De nos jours, l'étude de la corrosion des constructions en béton armé se développe de plus en plus. Par contre, ce développement n'atteint pas un niveau où les bâtiments et les ouvrages sont résistants à la corrosion. Pour résoudre ce problème, la méthode la plus efficace se résume par une maintenance, un suivi de l'ouvrage et une réparation lorsqu'elle est nécessaire.

Pour empêcher ou limiter la corrosion, plusieurs techniques existent : réparation traditionnelle, déchloruration, réalcalinisation, protection cathodique. Tilly et Jacobs [2] montrent que les méthodes traditionnelles assurent une extension de la durée de vie de la structure de 10 ans en moyenne. De plus, il y aura un risque que la corrosion revienne suite à un effet de piles (anodes induites) entre les zones traitées et non traitées. La déchloruration est juste applicable dans le cas des structures contaminées par les chlorures. La réalcalinisation consiste à restaurer le pH basique du béton mais un risque d'alcali réaction peut avoir lieu dans le cas de granulats potentiellement réactifs. En comparaison avec les autres techniques, la protection cathodique présente les avantages suivants :

- Durée de vie supérieure aux réparations traditionnelles et aucun risque d'effet pile entre les zones.
- Dans la pratique, des ouvrages présentant des risques d'alcali-réaction et traité par une protection cathodique par courant imposé (PCCI) n'ont montré aucune exacerbation de cette réaction[3].
- Son principe est similaire à la déchloruration mais elle est appliquée lorsqu'il s'agit d'une corrosion par carbonatation ou par les chlorures et avec des densités de courant plus faibles.

Pour ces raisons, on s'intéresse à la protection cathodique du béton armé dans cette thèse. Cette technique a d'abord été utilisée pour les canalisations et les structures immergées. En conséquence, la phénoménologie et la métrologie de cette technique pour le béton a été adoptée à partir des pratiques des structures métalliques immergées ou enterrées ce qui conduit à une approche empirique.

La protection cathodique s'applique soit d'une façon préventive pour les structures neuves soit d'une façon protectrice pour les structures corrodées. Elle consiste à fournir des électrons au réseau d'armature pour limiter ou annihiler sa corrosion. Il existe deux types de protection cathodiques :

- Protection cathodique par courant galvanique (PCCG) qui consiste à utiliser une anode formée d'un métal plus électronégatif que l'acier. Les anodes en zinc sont souvent utilisées pour ce type de protection.
- Protection cathodique par courant imposé (PCCI) qui consiste à utiliser une anode inerte et un générateur pour débiter des électrons au réseau d'armatures. Les anodes souvent utilisées sont en titanes sous forme d'anode discrète forée dans le béton ou sous forme de treillis (Mixed Metal Oxyde/Titane) recouvert par du béton projeté. Le coût d'installation de ces ensembles anodiques est non négligeable. Il existe aussi des systèmes anodiques formés d'un revêtement électro-conducteur appliqué en surface avec des anodes primaires métalliques pour faciliter le passage du courant.

Property	System			
	Coated titanium mesh and cementitious overlay	Conductive coating	Discrete anode	Thermal sprayed zinc
Installation	Fixing of mesh can be time consuming Roughened substrate required for overlay	Surface preparation of concrete must be correct and coating applied in good weather conditions	Care must be taken to avoid hitting steel when drilling holes to accept anodes	Correct surface preparation to ensure bond to substrat May require use of a humectant
Anode service life ^a	Up to 120 years	Up to 15 years	Up to 50 years	Up to 25 years
Ease of repair or replacement	Difficult as both overlay and mesh have to be removed and reinstated	Familiar technology Re-coating is generally relatively easy	Anode can be drilled out and replaced in the event of a defect	Zinc coating can be reapplied over existing sound substrate
Budget cost ^b	£60–£100/m ²	£20–£40/m ²	£40–£100/m ²	£60–£100/m ²

^a Service life based on average current output. Life will be reduced at unduly high currents or for inadequately designed, installed or maintained systems. Replacement systems may be able to use some of the original wiring and connections.

^b Figures do not include for concrete repairs prior to installation of system (Design Manual for Roads and Bridges, 2002).

Tab. 1- Comparaison entre les différents types d'anode [4]

Une étude comparative (Tab.1) entre les différents type d'anode a été publié en février 2002 [4] au Royaume-Uni sous le nom « Cathodic protection for use in reinforced concrete highway structures». Des exigences concernant l'installation de ces systèmes sont aussi mentionnées. Une préparation adéquate des surfaces est nécessaire pour les revêtements, les treillis titane et le zinc projeté à chaud. Pour les anodes discrètes, une attention doit être faite lors du forage pour éviter

d'abimer les armatures. La mise en œuvre est facile et simple pour les revêtements électro-conducteurs. Ils présentent aussi un coût moins cher en comparaison avec les autres systèmes anodiques. Par contre, leurs durées de vie est la plus basse (15 ans) et leurs installations nécessitent des anodes primaires pour compenser leurs conductivités électriques insuffisantes.

L'idée de ce travail est de développer des revêtements "**AUTONOMES**" suffisamment conducteurs pour s'affranchir de l'utilisation des anodes primaires métalliques. La méthode de formulation consiste à disperser des poudres-pigmentaires métalliques ou en carbone dans une résine acrylique ou polyuréthane. De plus, on s'intéresse à étudier les propriétés de ces revêtements (adhérence et conductivité électrique) et de vérifier leurs efficacités en tant qu'anode dans un système de protection cathodique. Cela faciliterait de plus l'installation des systèmes et présenterait une solution plus économique que celles existantes.

Ce mémoire sera formé de quatre parties (chapitres) principales :

- I. La première partie traite les mécanismes, les principales causes et la modélisation de la corrosion dans le béton armé. Les méthodes de diagnostic de la corrosion seront aussi discutées car elles sont souvent basées sur des hypothèses erronées. Les différentes techniques de réparation et de maintenance sont aussi présentés surtout la protection cathodique qui présentes plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes. Les densités de courant correspondantes, les critères d'efficacité empiriques, et la modélisation des systèmes de protection cathodique sont traités également. Une importance sera consacrée à la protection cathodique par revêtement électro-conducteur vue la facilité d'application de ces anodes et les coûts de fabrication très compétitifs. Puis suivra une présentation concernant la formulation et les propriétés de ces revêtements (conductivité électrique, adhérence...) en tant qu'anodes secondaires lors de la PCCI. Les systèmes brevetés et commerciaux seront abordés ainsi que la défaillance et la durée de vie de ces systèmes anodiques. Les revêtements électro-conducteurs existants dans des domaines autre que le génie civil sont présentés en tenant compte de leurs propriétés.
- II. Cette partie sera consacrée à la formulation des revêtements électro-conducteurs par dispersion des poudres-pigmentaires conductrices (métallique ou carbone) dans une résine. L'épaisseur du film sec est déterminée théoriquement par calcul et expérimentalement à l'aide d'un appareil de mesure. L'épaisseur du film est un paramètre nécessaire pour déterminer la conductivité électrique du revêtement. Cette dernière est mesurée par deux méthodes différentes à l'aide d'un banc de mesure développé au cours de la thèse. Une bonne adhérence revêtement-support est aussi nécessaire pour assurer la réaction anodique au niveau de l'interface revêtement-béton. Pour cette raison, des mesures d'adhérence sont aussi envisagées. A la fin de cette partie, trois revêtements sont sélectionnés pour tester la faisabilité et l'efficacité de ces revêtements pour la PCCI autonome. A noter qu'un travail a été réalisé pour développer des revêtements dédiés à la PCCG mais la faible conductivité électrique a empêché leur utilisation.
- III. L'efficacité des revêtements électro-conducteurs en tant qu'anode autonome est étudiée dans cette partie. Tout d'abord, on démontre l'absence d'un effet du revêtement sur un

système de corrosion libre. Ensuite, la distribution spatiale de courant est testée sur des spécimens à un lit d'armatures passives pour tester la faisabilité des systèmes. Ces expérimentations aident aussi à déterminer les facteurs limitants tels que la géométrie, l'enrobage et les réactions anodiques. L'effet de la conductivité électrique du revêtement est aussi discuté. Un système anodique innovant avec deux revêtements en bicouche est proposé pour améliorer la conductivité électrique de l'anode. Des expériences sont aussi réalisées sur un système à deux lits d'armatures pour être dans un cas réaliste et quantifier l'effet de masque. On s'intéresse à la distribution spatiale du courant imposé pour montrer l'efficacité des revêtements développés dans le cas d'un système de corrosion passif et dans le cas d'un système de corrosion actif. Cela montre que le dimensionnement du courant de protection doit tenir compte de la présence de plusieurs lits. Une approche de simulation numérique est proposée pour vérifier les résultats expérimentaux obtenus. L'efficacité vis-à-vis du critère "empirique" de dépolarisation est aussi testée.

- IV. La dernière partie présente des essais de PCCI réalisés en continu pendant 6 mois sur des dalles corrodées. Des spécimens témoins non corrodés sont aussi placés dans le même environnement sans protection cathodique. Une étude comparative est réalisée entre les témoins et les dalles soumises à la protection. Des éléments d'évaluation de la durabilité des revêtements sont analysés tels que la conductivité électrique, le potentiel d'électrode et la dégradation. Des analyses par le microscope électronique à balayage sont réalisées à la surface du revêtement et à l'interface revêtement-béton pour essayer de caractériser les dégradations obtenues.

A la fin de ce rapport, les conclusions et les perspectives sont présentées.

CHAPITRE I
Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

I.1. Introduction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion dans le béton armé ainsi que les méthodes de réparations traditionnelles et électrochimiques. La protection cathodique est traitée avec les densités de courant appliquées et les critères d'efficacité empiriques adoptés. Les différents types d'anodes utilisés sont présentés également mais une importance particulière est donnée à la protection cathodique par revêtement électro-conducteur jouant le rôle d'une anode secondaire vu la facilité d'application de ces anodes et les coûts de fabrication très compétitifs. Puis suivra une présentation concernant la formulation et les propriétés de ces revêtements (conductivité électrique, adhérence...) en tant qu'anodes secondaires lors de la PCCI. Les systèmes brevetés et commerciaux seront abordés ainsi que la défaillance et la durée de vie de ces systèmes anodiques. Les revêtements électro-conducteurs existants dans des domaines autre que le génie civil sont aussi traités. A la fin de ce chapitre, les conclusions et les objectifs de cette thèse sont aussi présentés.

I.2. Corrosion dans le béton armé

I.2.1. Phénoménologie

I.2.1.a) Dépassement de l'acier

La corrosion peut avoir lieu par différents processus (corrosion électrochimique, chimique, biochimique, par érosion ...) mais comme notre travail concerne les structures en béton armé, on va s'intéresser uniquement à la corrosion électrochimique. Dans le béton armé, les aciers sont recouverts par le béton qui assure une barrière physique due à l'épaisseur d'enrobage. De même, le pH basique du béton permet la formation d'une couche passive qui protège les aciers et constitue une barrière électrochimique. La dégradation de cette couche passive se produit soit par **carbonatation du béton** soit par **pénétration des chlorures**.

Carbonatation du béton d'enrobage

La carbonatation est un phénomène naturel causé par la pénétration du CO_2 à travers le réseau poreux du béton. La molécule de CO_2 qui se caractérise par son faible diamètre ne se transforme en acide faible qu'en présence d'eau. La carbonatation ne conduit pas à un affaiblissement des résistances mécaniques mais à une diminution du pH à des valeurs inférieures à 8 ou 9 lorsque la carbonatation est complète. La pénétration du dioxyde de carbone ne peut avoir lieu que par l'intermédiaire de la phase gazeuse (milieu non saturé). Cela conduit à une acidification de la solution interstitielle avec une prédominance de H_2CO_3 , HCO_3^- ou CO_3^{2-} selon la valeur du pH [5](Fig.I.1). La carbonatation se produit au niveau de la portlandite $Ca(OH)_2$ et des silicates de calcium hydraté $C - S - H$. Le produit principal de transformation est le carbonate de calcium $CaCO_3$ qui existe sous plusieurs variétés polymorphiques : calcite, vaterite et aragonite [6].

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

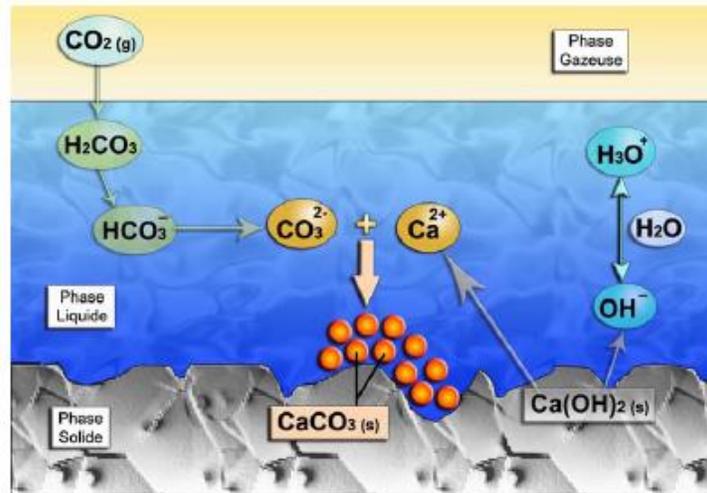


Fig.I. 1- Mécanisme de carbonatation[5]

Voici une liste non exhaustive des facteurs influençant sur la carbonatation :

- Composition et du dosage du ciment.
- Rapport Eau/Ciment.
- Humidité relative : une humidité relative de 65% engendre un avancement maximal du front de carbonatation [7].
- Pression du CO_2 dans le milieu extérieur.
- Degré de saturation du béton.

La détermination du degré de carbonatation peut se faire par une méthode destructive qui consiste à causer la rupture de l'éprouvette puis verser de la phénolphtaléine ou de la thymolphtaléine afin de mesurer la profondeur de carbonatation. Selon la couleur observée on peut déterminer le pH :

- Phénolphtaléine : incolore si $\text{pH} < 8.2$ et rose soutenu si $\text{pH} > 9.9$
- Thymolphtaléine : incolore si $\text{pH} < 9.3$ et bleu si $\text{pH} > 10.5$

Cette technique fait l'objet de la norme **NF EN 14630** [8] publiée en février 2007.

Pénétration des chlorures

La corrosion de l'acier du béton armé peut être causée aussi par la contamination des chlorures provenant des sels marins ou des sels de déverglaçage. Les constituants du béton (granulats, ciment, eau, adjuvants...) peuvent aussi contenir des chlorures. La pénétration des chlorures extérieures se fait soit par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration si le béton est saturé, soit par absorption capillaire puis convection avec la phase liquide si le béton est non saturé. Dans le béton on peut distinguer deux types de chlorures :

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

- Les chlorures liés qui réagissent par adsorption sur les $C - S - H$ ou par réaction chimique avec les aluminates de calcium C_3A formant ainsi le monochloroaluminate hydraté $C_3A.CaCl_2.10H_2O$.
- Les chlorures libres qui restent dans la solution interstitielle du béton et sont susceptibles de participer à la corrosion des aciers.

Le processus de corrosion par les chlorures se résume comme suit : les ions Cl^- réagissent avec les ions Fe^{2+} pour former du chlorure de fer $FeCl_2$. Celui-ci consomme les ions hydroxyle, migre et s'oxyde plus loin en déposant de la rouille.

La contamination par les chlorures cause une rupture locale du film passif formant ainsi une zone active qui débite des électrons vers l'acier passif. Cela engendre un courant de corrosion galvanique qui est sous forme d'un courant ionique dans le béton et électronique dans le réseau d'armature. La figure I.2 présente un schéma du principe de corrosion par les chlorures [9].

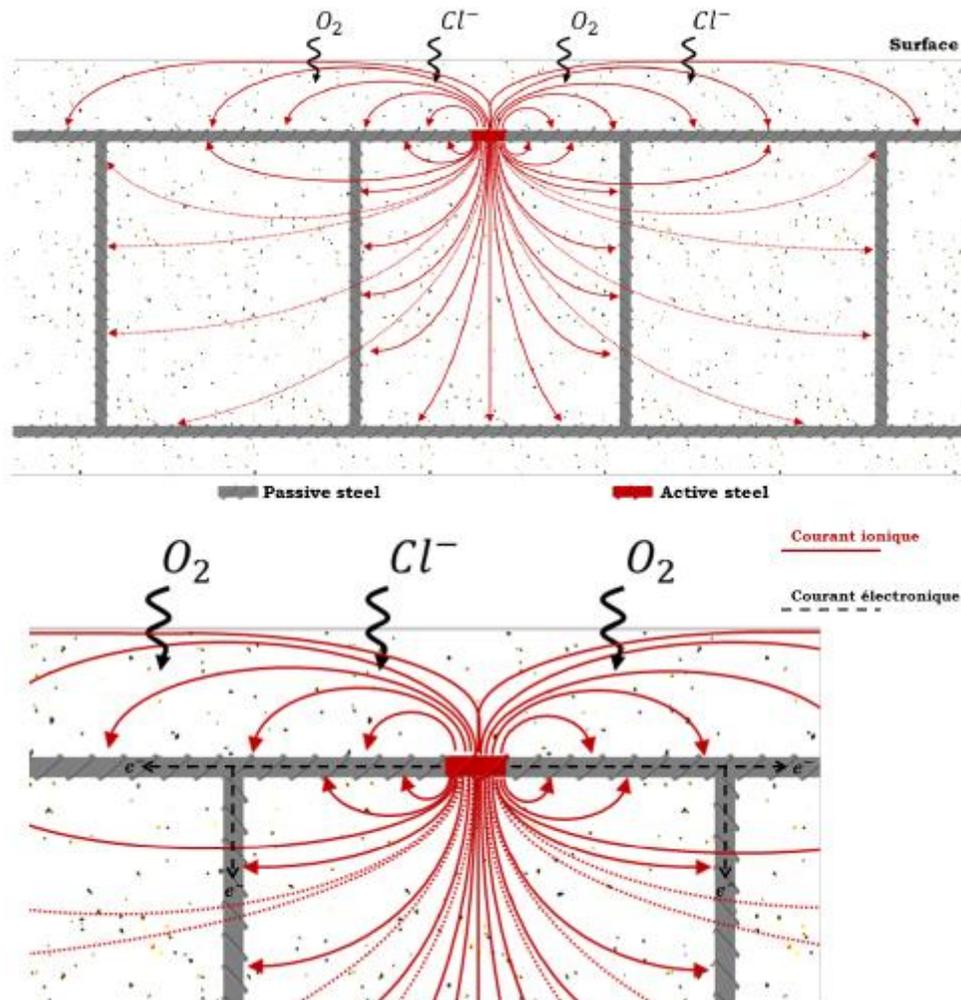


Fig.I. 2- Corrosion par les chlorures[9]

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Plusieurs recherches assument que l'initiation de la corrosion a lieu lorsque la concentration en Cl^- (libres ou liés) exprimée par rapport à la masse du ciment ou du béton atteint un certain seuil. Les valeurs seuils de la concentration en Cl^- par rapport au ciment sont comprises entre 0.1 et 1% [6]. D'autres recherches montrent que l'amorçage de la corrosion dépend du rapport $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$. Ce rapport permet d'intégrer les interactions entre carbonatation (diminution de la concentration en OH^-) et pénétration des chlorures (augmentation de la concentration en chlorures libres). Le graphe présenté dans la Figure I.3 montre un désaccord entre les auteurs au niveau du rapport critique $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$ pour des expériences réalisées en fonction du pH.

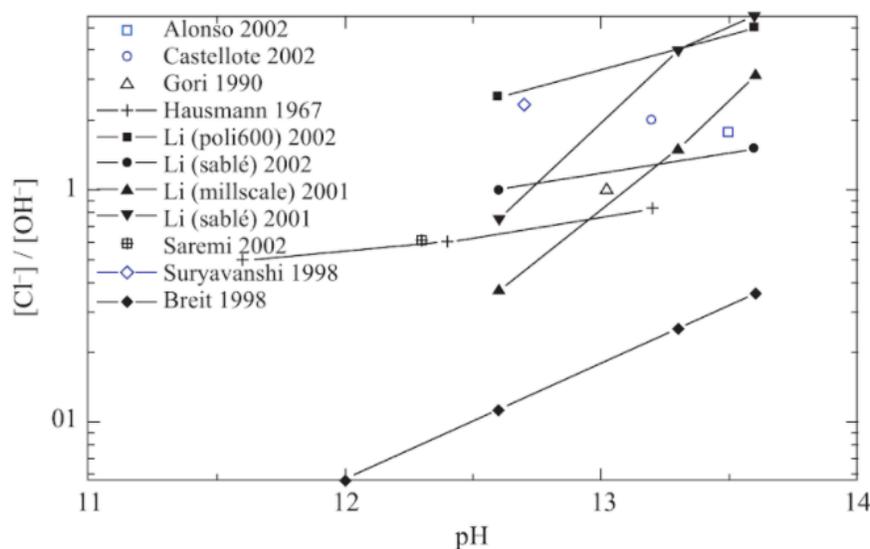


Fig.I. 3- Rapport $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$ critique en fonction du PH de la solution du test [6]

Ces deux approches se basant sur un seuil critique de $[Cl^-]$ ou de $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$ ne sont pas appropriées car elles ne tiennent pas compte des paramètres importants qui influent sur la corrosion par les chlorures [9]–[12] : le type du ciment, la composition de la matrice cimentaire et l'interface acier-béton. Ainsi la notion de seuil critique apparaît non appropriée.

Voici une liste non exhaustive des facteurs influençant sur la pénétration des chlorures :

- Composition et du dosage du ciment.
- Rapport Eau/Ciment.
- Additions minérales et des ajouts.
- Teneur en eau et en chlorure du béton.

Pour mesurer le taux des chlorures dans le béton, une méthode est proposée par la norme **NF EN 14629**[13].

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

I.2.1.b) Mécanisme de Corrosion

Dès que la dépassivation a eu lieu, l'acier sera formé d'une zone active (dépassivé) et d'une zone passive. En présence d'eau, la différence de potentiel entre ces deux zones engendre la corrosion. Cette dernière débute par l'oxydation du fer constituant la zone anodique (active) :



Les électrons libérés causent la réduction du dioxygène dans la zone cathodique (passive) :



Cela induit une réaction ultérieure avec les ions de la solution interstitielle conduisant à la formation de l'hydroxyde ferreux :



En présence d'oxygène en quantité suffisante, il y aura formation de la rouille exprimée sous la forme généralisée [14] :



Avec m , n et p des paramètres qui dépendent de l'humidité, du pH et de la quantité d'oxygène.

Mais une question se pose : s'agit-il d'une corrosion uniforme ou galvanique dans le béton armé ?

Pour répondre à cette question, on définit tout d'abord la notion d'électrode réversible et on explique après la différence entre le comportement d'un système de corrosion uniforme et galvanique.

Notion d'électrode réversible

Lorsqu'un métal (M) est placé dans un électrolyte contenant des ions M^{z+} , il est en équilibre et subit la réaction réversible suivante :



Le métal conserve sa masse m car le taux d'oxydation est égal au taux de réduction. On parle alors d'une électrode réversible avec un potentiel réversible E_{rev} . La densité de courant nette i exprimée en (A/m^2) est la somme des densités de courant anodique i_a et cathodique i_c :

$$i = i_a + i_c \quad (\text{Eq.I.6})$$

Comme il s'agit d'un métal en équilibre : $i = 0$ et $i_a = -i_c$

Dans le but d'étudier le comportement de cette électrode réversible, une sollicitation électrique doit être imposée à l'aide d'un générateur et d'une contre électrode. Deux types de polarisation peuvent avoir lieu (Fig.I.4) :

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

- Polarisation anodique : on arrache des électrons du métal qui joue le rôle de l'anode ($M \rightarrow M^{Z+} + z e^-$). On force donc la réaction d'oxydation du métal. Cela signifie que $i > 0$ et $E > E_{rev}$.
- Polarisation Cathodique : on apporte des électrons au métal qui sera protégée et se comporte comme une cathode ($M^{Z+} + z e^- \rightarrow M$). On aura donc : $i < 0$ et $E < E_{rev}$.

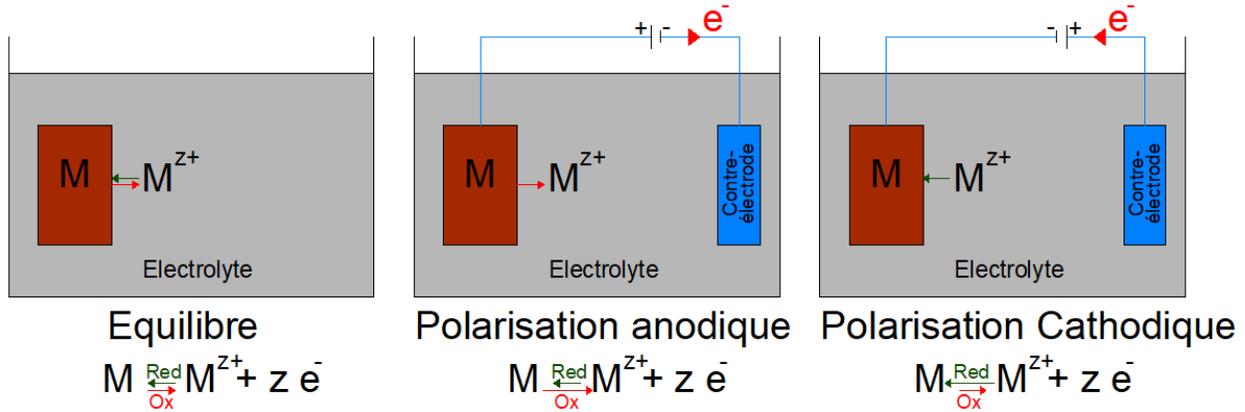


Fig.I. 4- Comportement électrochimique d'une électrode réversible

Les densités de courant anodiques et cathodiques (i_a et i_c) sont exprimées en fonction du potentiel d'électrode E par les équations de Butler-Volmer :

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{E - E_{rev}}{\beta_a}\right) \quad (\text{Eq.I.7})$$

$$i_c = i_0 \exp\left(-\frac{E - E_{rev}}{\beta_c}\right) \quad (\text{Eq.I.8})$$

On déduit alors le courant total i

$$i = i_a + i_c = i_0 \left[\exp\left(\frac{E - E_{rev}}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{rev}}{\beta_c}\right) \right] \quad (\text{Eq.I.9})$$

Avec :

i_0 : densité de courant d'échange de l'électrode (A/m^2)

β_a et β_c : coefficient de Tafel anodique et cathodique respectivement (V)

On peut aussi retrouver cette formule sous la forme suivante :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\ln(10) \frac{E - E_{rev}}{b_a}\right) - \exp\left(-\ln(10) \frac{E - E_{rev}}{b_c}\right) \right] \quad (\text{Eq.I.10})$$

Avec b_a et b_c les pentes de tafel anodiques et cathodiques respectivement (V/décade)

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

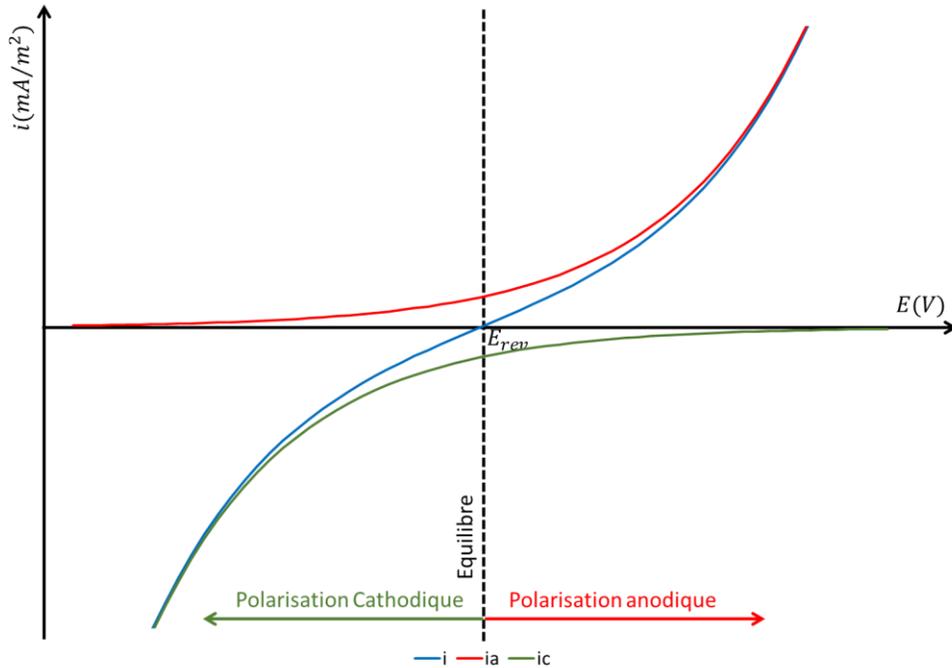
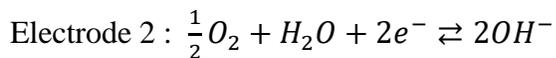
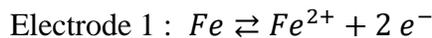


Fig.I. 5- Courbe de polarisation d'une électrode réversible

Les densités de courant anodique (rouge) et cathodique (vert) ainsi que la densité de courant net apparent (bleu) sont présentés dans la Figure I.5.

Corrosion uniforme

La corrosion uniforme ou corrosion par micro-pile se caractérise par des sites anodiques et cathodiques adjacents à l'échelle microscopique. La chute ohmique entre l'anode et la cathode est négligeable et chaque électron produit par la réaction anodique sera consommé localement par la réaction cathodique. Le potentiel est unique en tout point du système. Ce genre de corrosion est rencontré souvent dans le cas des armatures exposés à l'atmosphère[3] (Fig.I.6). De même, dans le cas d'un cylindre en béton totalement carbonaté et comportant une seule armature à l'intérieur on parle d'une corrosion uniforme. Les aciers passifs peuvent être considérés comme un système de corrosion par micro-pile avec un faible taux de corrosion. Deux réactions sont mises en jeu lors de la corrosion dans le béton armé : oxydation du fer et réduction du dioxygène. A partir de la notion d'électrode réversible présentée dans le paragraphe précédent, on va étudier la corrosion uniforme en considérant deux électrodes réversibles :



Le potentiel réversible de l'électrode 1 est inférieur à celui de l'électrode 2 $\rightarrow E_{rev1} < E_{rev2}$

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

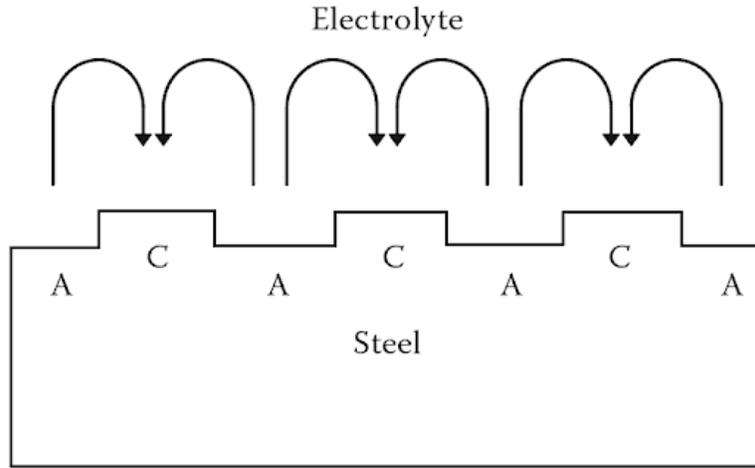


Fig.I. 6- Exemple d'une corrosion uniforme. A: Anode, C:Cathode[3]

Pour pouvoir étudier la corrosion comme étant uniforme dans le béton, on va supposer que les deux électrodes sont toujours en contact. Les densités nettes de courant (i_1, i_2) des deux électrodes réversibles sont données par les équations suivantes :

$$i_1 = i_{0,1} \left[\exp\left(\frac{E - E_{rev1}}{\beta_{a1}}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{rev1}}{\beta_{c1}}\right) \right] \quad (\text{Eq.I.11})$$

$$i_2 = i_{0,2} \left[\exp\left(\frac{E - E_{rev2}}{\beta_{a2}}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{rev2}}{\beta_{c2}}\right) \right] \quad (\text{Eq.I.12})$$

$i_{0,1}, i_{0,2}$: densité de courant d'échange des électrodes 1 et 2 respectivement (A/m^2)

β_{a1}, β_{c1} : coefficient de Tafel anodique et cathodique respectivement correspondant à l'électrode réversible 1 (V)

β_{a2}, β_{c2} : coefficient de Tafel anodique et cathodique respectivement correspondant à l'électrode réversible 2 (V)

E_{rev1}, E_{rev2} : potentiel réversible des électrodes 1 et 2 respectivement (V)

E : potentiel du système (V)

A l'état initial, chaque électrode réversible possède sa propre courbe de polarisation (Fig.I.7). Après couplage, comme $E_{rev1} < E_{rev2}$ l'électrode 1 sera polarisée anodiquement et l'électrode 2 sera polarisée cathodiquement. Ayant un système de corrosion uniforme, les deux électrodes réversibles sont alors dans un milieu de faible résistivité et l'équilibre s'établit au niveau des points A et B sur les deux courbes de polarisation. Le potentiel de corrosion du système noté E_{corr} est unique et uniforme dans tout le système. Le courant global i est donc nul et peut être exprimé de la façon suivante :

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

$$i = i_1 + i_2 = i_{0,1} \exp\left(\frac{E_{corr} - E_{rev1}}{\beta_{a1}}\right) - i_{0,2} \exp\left(-\frac{E_{corr} - E_{rev2}}{\beta_{c2}}\right) = 0 \quad (\text{Eq.I.13})$$

On peut alors déduire la densité de courant de corrosion i_{corr} (A/m^2):

$$i_{corr} = i_{0,1} \exp\left(\frac{E_{corr} - E_{rev1}}{\beta_{a1}}\right) \quad (\text{Eq.I.14})$$

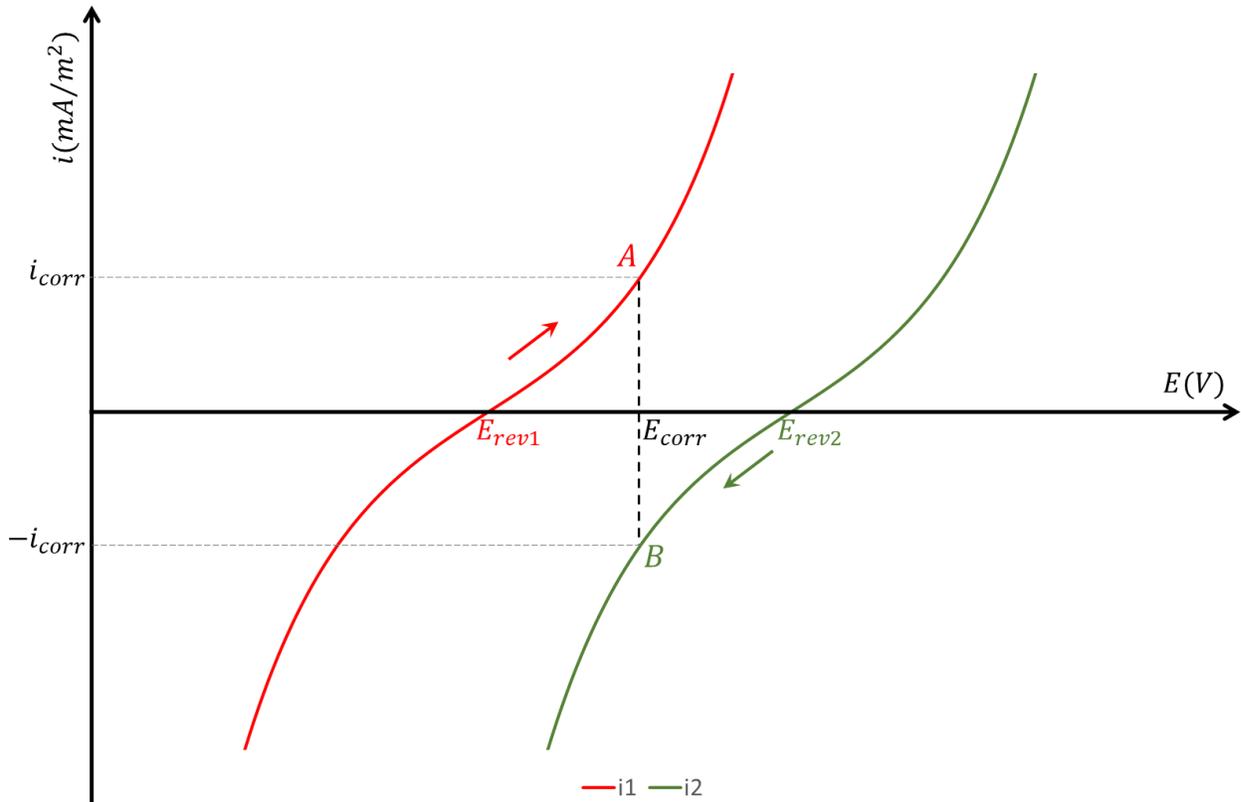


Fig.I. 7- Couplage de deux électrodes réversibles dans un système de corrosion uniforme

A partir de l'étude précédente, on peut alors présenter l'équation de Butler-Volmer pour un système de corrosion uniforme (en supposant une quantité d'oxygène illimitée) :

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{corr}}{\beta_c}\right) \right] \quad (\text{Eq.I.15})$$

L'acier actif et l'acier passif peuvent être considérés comme un système de corrosion uniforme. En se référant aux travaux de Laursen et al[15], des valeurs typiques des paramètres de Butler-Volmer pour l'acier actif et passif sont présentés dans le tableau suivant :

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

<i>Paramètres</i>	<i>Acier Passif</i>	<i>Acier Actif</i>
E_{corr} (V)	-0,1	-0,7
i_{corr} (A/m ²)	10^{-4}	0,1
β_a (V/dec)	0.4	0,06
β_c (V/dec)	0,16	0,16

Tab.I. 1- Paramètres de Butler-Volmer pour l'acier actif et passif[15]

Les valeurs numériques de ces paramètres sont utilisées pour tracer les courbes de polarisation de l'acier actif et passif (Fig.I.8). A noter que ces valeurs peuvent varier selon le type d'acier, la composition du béton et selon l'environnement de l'essai.

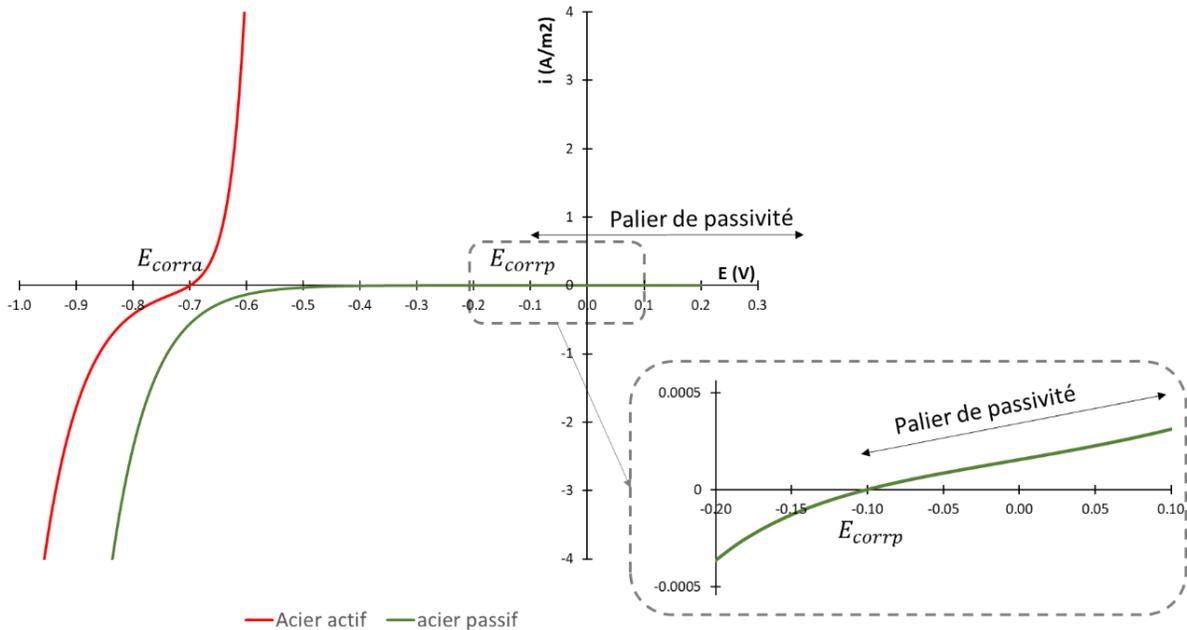


Fig.I. 8- Courbe de polarisation de l'acier actif (rouge) et de l'acier passif (vert)

Corrosion galvanique

La corrosion galvanique (localisée) ou corrosion par macro-pile (macrocell corrosion) se caractérise par un couplage entre deux systèmes de corrosion uniforme : les aciers passifs (sites cathodiques) et les aciers actifs (sites anodiques). C'est-à-dire deux sites dissociés dans l'espace à l'échelle macroscopique. Un courant ionique s'établit dans le volume du béton et un courant électronique au niveau du réseau d'armature. Dans ce type de corrosion, la résistivité du béton est un paramètre important qui contrôle le taux de dissolution de l'acier.

La contamination du béton armé par les chlorures est un exemple type de corrosion galvanique [11],[12] : c'est une hypothèse que la majorité des auteurs acceptent. Par contre, la carbonatation

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

du béton présente une ambiguïté concernant le type de corrosion : González et al [18] considère que la carbonatation produit une corrosion uniforme et se base sur cette hypothèse pour simplifier le problème en un système 1D. De plus, la vitesse de corrosion est calculée à partir de l'hypothèse d'une corrosion uniforme.

Par contre, si Alonso et al [19] indiquent la présence d'une corrosion par macro-pile dans le béton carbonaté, Sohail et al [20] confirment que la carbonatation du béton doit être considérée comme une corrosion galvanique dans les structures contenant un ou plusieurs lits d'armatures. Dans un système avec un lit d'armature, la dépassement ne se produit pas au même moment au niveau de tout l'acier et donc il s'agit d'une corrosion galvanique. Dans le cas de plusieurs lits d'armature, la dépassement aura lieu forcément au niveau d'un lit avant les autres. Même si la dégradation au niveau de ce lit est uniforme, cela ne signifie pas que la corrosion est uniforme car ce lit joue le rôle de l'anode et les autres lits se comportent comme des cathodes. Donc dans le béton armé, la corrosion est presque toujours galvanique même s'il s'agit d'une corrosion par carbonatation. La figure I.9 résume le principe de la corrosion dans le béton armé.

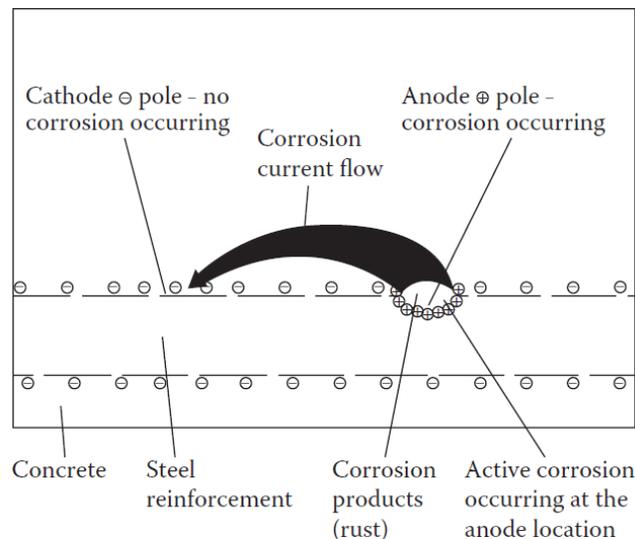


Fig.I. 9- Corrosion dans le béton armé[3]

La compréhension de la corrosion galvanique dans le béton armé nécessite une modélisation 3D à l'aide de logiciels d'éléments finis pour que le modèle soit réaliste. Dans cette partie, on va raisonner dans un espace 1D pour décrire la phénoménologie. Un modèle 1D sera étudié en utilisant deux systèmes de corrosion dont le premier est formé par un acier actif et le deuxième par un acier passif. Les courbes de polarisation correspondent à celle présentée dans le paragraphe précédent mais comme les surfaces actives A_a et passives A_p ne sont identiques, l'étude sera basée sur l'intensité de courant I (A) au lieu de la densité de courant i (A/m^2).

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

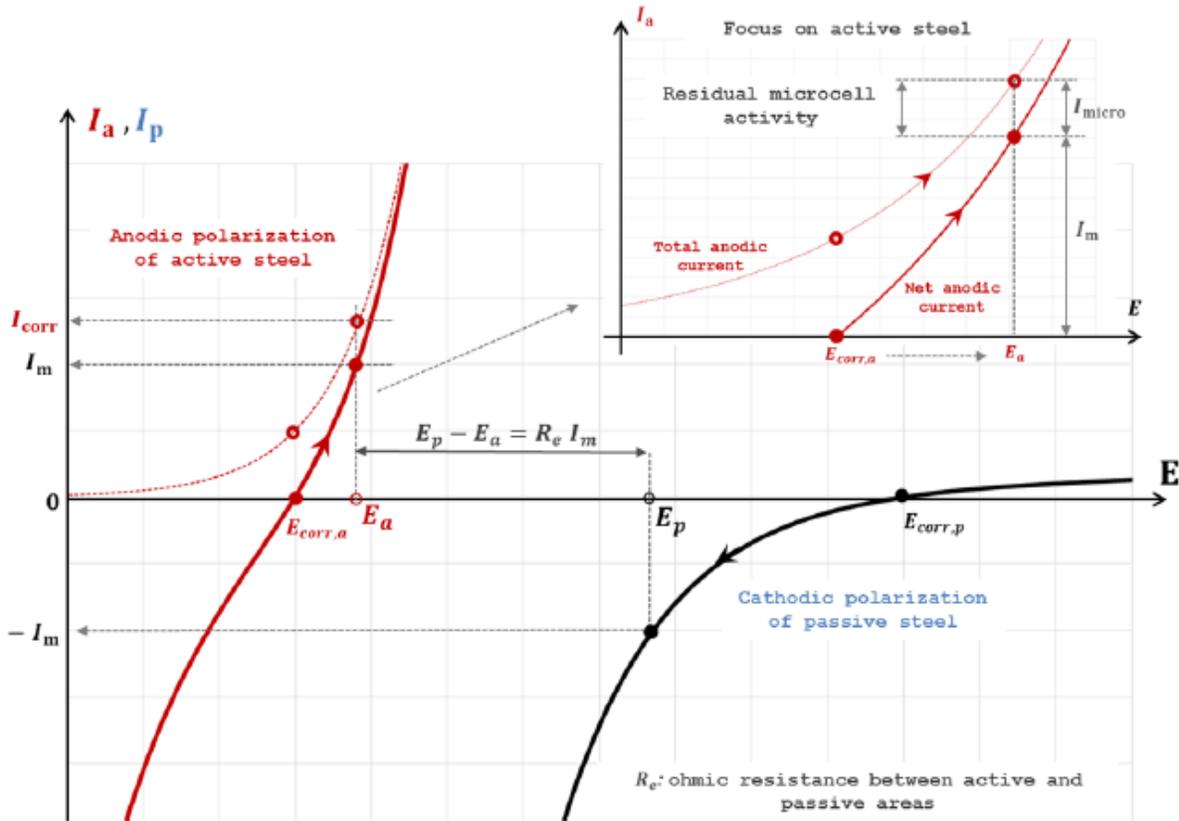


Fig.I. 10- Corrosion dans le béton armé-modèle 1D [15]

La différence de potentiel entre l'acier actif ($E_{corr,a}$) et l'acier passif ($E_{corr,p}$) entraîne une polarisation mutuelle lorsqu'ils sont connectés électriquement. L'acier actif subit une polarisation anodique et l'acier passif une polarisation cathodique (Fig.I.10). Le potentiel de l'acier actif augmente et atteint une valeur notée E_a tandis que le potentiel de l'acier passif diminue vers une valeur E_p . Vu que la branche anodique de l'acier actif est très raide, il sera polarisé faiblement et un courant résiduel de corrosion par micro-cellule (I_{micro}) apparaît (Fig.I.10-Focus). Ce courant forme avec le courant de macro-cellule (I_{macro}) le courant de corrosion (I_{corr}).

En négligeant la composante anodique de l'acier passif [15], [21]–[23], l'équilibre du courant du système est régi par l'équation suivante :

$$A_a i_{corr,a} \left(\exp\left(\frac{E_a - E_{corr,a}}{\beta_{a,a}}\right) - \exp\left(-\frac{E_a - E_{corr,a}}{\beta_{c,a}}\right) \right) - A_p i_{corr,p} \exp\left(\frac{E_p - E_{corr,p}}{\beta_{c,p}}\right) = 0 \quad (\text{Eq.I.16})$$

A_a , A_p : surface actives et passives respectivement (m^2)

$E_{corr,a}$, $E_{corr,p}$: potentiel de corrosion des sites actifs et passifs respectivement (V)

E_a , E_p : potentiel des sites actifs et passifs respectivement (V)

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

$i_{corr,a}, i_{corr,p}$: densité de courant d'échange des sites actifs et passifs respectivement (A/m^2)

$\beta_{a,a}, \beta_{c,a}$: coefficient de Tafel anodique et cathodique respectivement correspondant à l'acier actif

$\beta_{c,p}$: coefficient de Tafel cathodique correspondant à l'acier actif

Cette équation possède deux inconnues (E_a, E_p). Il admet donc une infinité de solution. Pour résoudre ce problème, une deuxième équation est indispensable : la loi d'Ohm (Eq.I.17) qui relie la différence de potentiel ($E_p - E_a$) au courant de macro-cellule par la résistivité de l'électrolyte (béton) noté R_e

$$E_p - E_a = R_e I_{macro} \quad (\text{Eq.I.17})$$

D'après ce qui précède, on constate que la corrosion dans le béton armé est presque toujours galvanique. Ce problème doit être résolu en tenant compte d'un modèle 3D. Les formules qui se basent sur la corrosion uniforme ne peuvent pas être utilisés pour une corrosion galvanique.

I.2.2. Diagnostic

Selon le comité technique **RILEM Technical committee 154-EMC** [24], l'état actif ou passif de l'acier dans le béton peut être déterminé par deux méthodes non destructives:

- Mesure de potentiel d'électrode E
- Mesure de la résistance de polarisation R_p

Ces deux méthodes seront traitées en détail dans la suite.

I.2.2.a) Potentiel d'électrode

La méthode de mesure du potentiel acier/ béton est proposé par **RILEM TC 154**[25] et **ASTM standard C876-09**[26]. Ces mesures sont réalisées à la surface du béton sans exigence concernant l'enrobage ni le diamètre des armatures. Par contre, la température d'exposition du béton doit être supérieure à 2°C [25]. La présence d'un revêtement organique ou d'asphalte sur le parement du béton lors de la mesure peut aboutir à des valeurs erronées.

Le système de mesure comporte (Fig.I.11) :

- Une électrode de référence ayant une différence de potentiel inférieur à 10 mV par rapport à une électrode standard. La continuité électrique avec le béton est assurée à travers les ions mais en pratique, une éponge humidifiée par un détergent est placée entre le parement du béton et l'électrode de référence.
- Un voltmètre à haute impédance (10 M Ω) pour ne pas affecter la mesure. Le courant ne doit pas dépasser 10 pA .

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

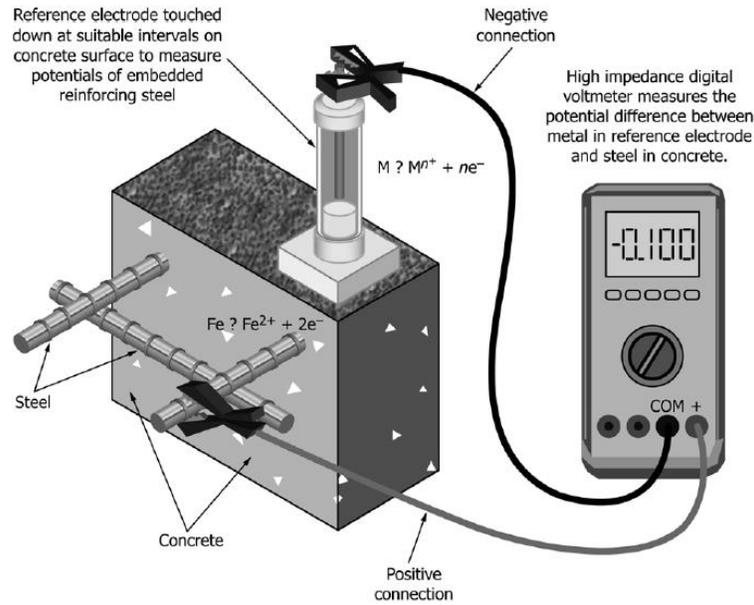


Fig.I. 11- Mesure du potentiel acier/béton [26]

Pour pouvoir comprendre cette technique, il faut traiter tout d'abord la notion « potentiel d'un métal dans son milieu environnant » défini par l'équation de NERNST :

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{z+}} \quad (\text{Eq.I.18})$$

Avec :

E_0 : potentiel standard (V)

R : constante des gaz parfaits = 8,31 J/(mol.K)

T : température en K

z : nombre d'électron mis en jeu

F : constante de Faraday = 96485 C/mol

$\alpha_{M^{z+}}$: activité chimique de la réaction

Le potentiel est déterminé par rapport à une électrode de référence ayant un potentiel constant due à l'équilibre établi par les espèces chimiques et la solution à l'intérieur de l'électrode. Plusieurs types d'électrodes peuvent être utilisés, à titre d'exemple l'électrode Argent/chlorure d'argent/chlorure de potassium ($Ag/AgCl/KCl$), l'électrode au calomel saturé ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$) et l'électrode cuivre/sulfate de cuivre ($Cu/CuSO_4$). Le potentiel du métal obtenu par l'équation de NERNST est présenté en fonction du pH par le diagramme de POURBAIX (Fig.I.12) construit à partir de l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 sous les conditions suivantes : température = 25°C et $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Ce diagramme s'explique de la façon suivante :

- Si on est dans une zone de stabilité d'espèces solubles du métal (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), on parle de corrosion du métal.
- Si on est dans une zone de stabilité d'un des oxydes (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4), on parle de passivité du métal.
- Si on est dans une zone de stabilité du métal (Fe), on parle d'immunité du métal.
- Les traits qui limitent les zones correspondent à l'équilibre établi entre deux espèces.
- Les lignes *a* et *b* délimitent la zone de stabilité de l'eau.

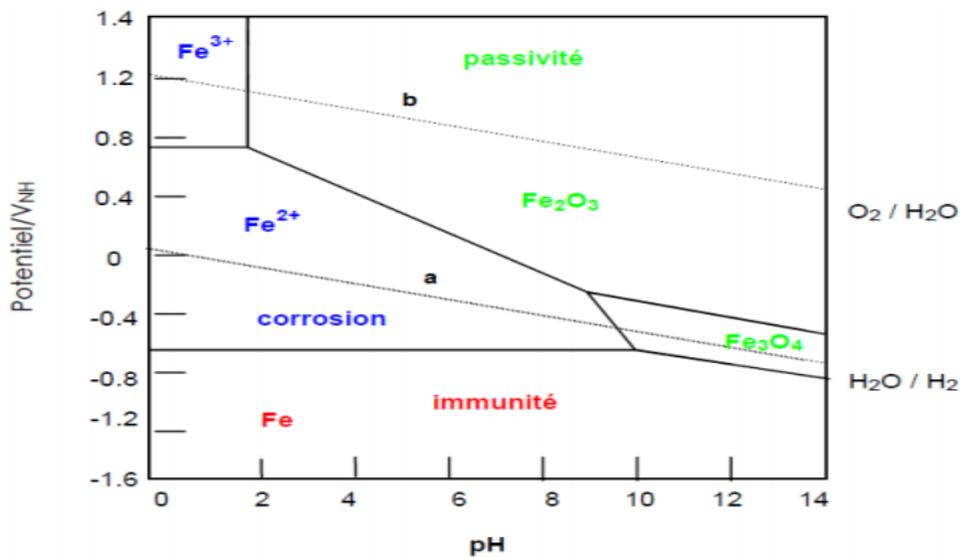


Fig.I. 12- Diagramme de POURBAIX du fer

Elsener [27] a montré que les mesures du potentiel peuvent servir à évaluer l'efficacité et la durabilité des travaux de réparation sur les structures en béton armé. En résumé, la mesure des potentiels a pour but [28] :

- Localiser la corrosion au niveau des armatures pour les structures en béton armé.
- Définir les endroits où il faut faire des essais destructifs (pour visualiser le taux de corrosion ou analyser le taux de chlorure) ou introduire des capteurs pour poursuivre les mesures de potentiels.
- Déterminer et évaluer l'état de corrosion après application d'une technique de réparation du béton armé.
- Dimensionner l'anode pour les systèmes de réparation électrochimique et la protection cathodique.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Selon RILEM TC 154[25], une seule électrode de référence doit être utilisée avec un espacement entre 0.5 et 2 m dans le cas de mesure des points. Par contre, dans le cas de mesure d'une carte de potentiel plusieurs électrodes de référence sont utilisées avec un espacement de 0.15 m. ASTM propose un espacement de 1.2 m lorsqu'il s'agit des grands ouvrages afin d'accélérer le diagnostic. Un exemple d'une carte de potentiel avec un espacement très fin (0.015 m) réalisée par Sassine et al.[29] est présentée dans la figure I.13. Cette carte est collectée à la surface d'un mur en béton armé corrodé : le spot de corrosion est clairement visible dans la zone centrale du mur ayant une couleur rouge-jaune.

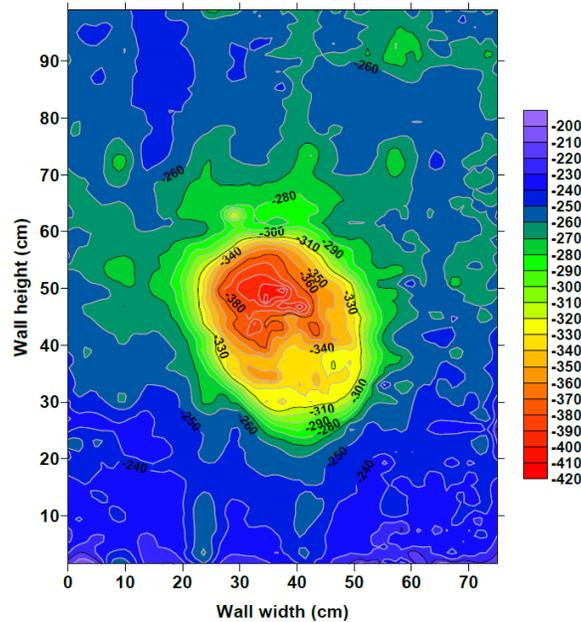


Fig.I. 13- Carte de potentiel (mV v/s $Cu/CuSO_4$) collectée à la surface d'un mur en béton armé corrodé

Dans la littérature, la majorité des références se basent sur trois conditions pour réaliser la mesure de potentiel à la surface du béton afin de détecter les zones actives. Dans ce qui suit, ces conditions sont présentées tout en discutant leur exactitude.

1. **Continuité électrique au niveau du réseau d'armature** : une étude réalisée par Sassine et al.[30] montre qu'une discontinuité électrique n'influe pas sur la détection des zones corrodées (actives). En revanche, rétablir la continuité électrique modifie le rapport *cathode/anode* (surface passive/ active) ce qui modifie le système de corrosion. Donc la continuité électrique au niveau du réseau d'armatures n'est pas nécessaire.
2. **Mesure du potentiel en surface du béton en se connectant au réseau d'armature** : l'étude citée précédemment [30] montre que la détection des zones actives par mesure de potentiel en surface peut se faire sans se connecter forcément au réseau d'armature. Le gradient du champ de potentiel mesuré est le même en se connectant à n'importe quel

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

point de système. Ce résultat n'est pas récent : des études réalisées par François et al[31], [32] montrent que la détection des sites actifs dans le béton armé peut se faire aussi avec un système bi-électrode. Ce système consiste à réaliser des mesures de potentiel entre une électrode fixe et une électrode mobile ou bien entre deux électrodes mobiles. Tout cela permet de dire que la mesure du potentiel en surface du béton peut se faire sans se connecter au réseau d'armature.

3. **Interprétation des mesures de potentiel par rapport aux valeurs seuils imposées par ASTM :** on présente tout d'abord les critères de l'ASTM (Tab.I.2) qui propose une probabilité de corrosion (P) selon le potentiel (E) mesuré par rapport à une électrode cuivre/sulfate de cuivre ($Cu/CuSO_4$).

E (mV)	P (%)
≥ -200	< 10
$-350 \leq E < -200$	50
≤ -350	$50 \leq P \leq 90$

Tab.I. 2- Critères ASTM

Selon ASTM, plus le potentiel diminue, plus la corrosion est certaine. Ce résultat a été contredit par l'étude de Sassine et al.[30] qui montre que l'augmentation du rapport *cathode/anode* (surface passive/ active) entraîne une augmentation du courant de corrosion et du potentiel de surface. Donc les valeurs seuils recommandées par l'ASTM ne peuvent être utilisés pour l'interprétation des mesures de potentiel. De plus, les recommandations RILEM TC 154 préparé par Elsener et al [33] montrent que l'interprétation des mesures de potentiels doit se faire par les gradients de potentiels et non pas par les valeurs absolues de potentiel. En 2009, ASTM [26] adopte l'interprétation des mesures par gradient de potentiels comme étant une deuxième méthode pour détecter les zones actives dans une structure en béton armé. Par contre, la première méthode qui se base sur les valeurs seuils de potentiel est toujours existante malgré sa non-conformité vis-à-vis du phénomène de corrosion dans le béton armé.

I.2.2.b) Résistance de polarisation

La résistance de polarisation R_p est la somme de la résistance de transfert R_{ct} due au transfert de charge et la résistance de diffusion R_D due à la limitation de transport de masse [34]. Les méthodes empiriques appliquées consistent à mesurer R_p par polarisation électrique du système sans tenir compte du courant galvanique échangé entre les sites actifs et passifs : c'est une simplification non justifiée du problème, surtout que le courant galvanique est de même ordre que le courant de polarisation imposé. L'erreur n'est pas uniquement au niveau de la mesure de R_p mais aussi au niveau de l'interprétation de cette mesure : un calcul empirique du courant de corrosion I_{corr} est adopté en utilisant l'équation de Stern et Geary [35] (Eq.I.19).

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{Eq.I.19})$$

Cette équation est obtenue par linéarisation de l'équation de Butler-Volmer avec :

$B = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c}$: constante qui dépend du couple acier- béton comprise entre 13 et 52 mV

R_p : résistance de polarisation en $k\Omega$

I_{corr} : courant de corrosion en μA

L'application de cette équation n'est valide que lorsqu'il s'agit d'une corrosion uniforme au niveau de l'acier dans un cas unidirectionnel. Donc, son utilisation dans le cas d'une corrosion dans le béton armé n'est pas justifiée et ne reflète pas la réalité du problème. Par conséquent, le calcul de la vitesse de corrosion V_{corr} en fonction de I_{corr} par une relation déduite de la loi de Faraday (Eq.I.20) est erroné.

$$V_{corr} = 11.6 \frac{I_{corr}}{S} \quad (\text{Eq.I.20})$$

S : surface d'armature exprimée en cm^2

V_{corr} : vitesse de corrosion en $\mu m/an$.

I_{corr} : courant de corrosion en μA

Jusqu'à présent, il n'existe pas des méthodes satisfaisantes pour mesurer la vitesse de corrosion dans le béton. Dans la suite, on présente la méthode potentiostatique/galvanostatique empiriques employées pour déterminer la résistance de polarisation dans le béton [6]. Ces méthodes sont basées sur le modèle analogique électrique de Randles (Fig.I.14) ayant C_{DL} la capacité de double couche présente à l'interface électrode/solution et R_e (Ohm) la résistance de l'électrolyte. La chute ohmique est déterminée à partir d'un potentiostat qui impose une tension ΔE comprise entre 5 et 20 mV et mesure la variation du courant ΔI (mA) avec le temps. La résistance de polarisation R_p (Ohm) est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p \left(1 - e^{\frac{-t}{R_p C_{DL}}} \right) + R_e \quad (\text{Eq.I.21})$$

L'utilisation de cette équation basée sur le modèle de Randles suppose que la polarisation de l'acier se fait d'une façon uniforme. Cette hypothèse est valable lorsqu'il s'agit d'une corrosion uniforme au niveau de l'acier et d'une interface homogène acier-béton. Donc l'adaptation d'une telle méthode au niveau de la corrosion dans le béton armé n'est pas possible surtout que la réponse électrochimique diffère entre les sites actifs et passifs.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

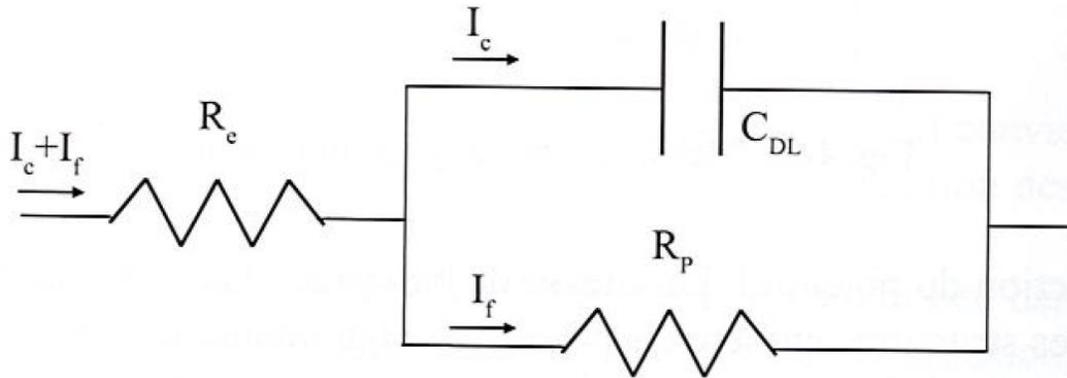


Fig.I. 14- Circuit de Randles [6]

La méthode potentiostatique/galvanostatique est aussi appliquée par impulsion galvanostatique avec une faible intensité de courant et en appliquant aussi l'équation I.21. Le principe consiste à utiliser un système d'électrode centrale de référence (*RE*) avec une contre électrode (*CE*) centrale placée en dessus de la zone à testé. Le rôle de la contre électrode est d'imposer un courant compris entre 5 et 400 μA pour une durée de 5 à 10 secondes.

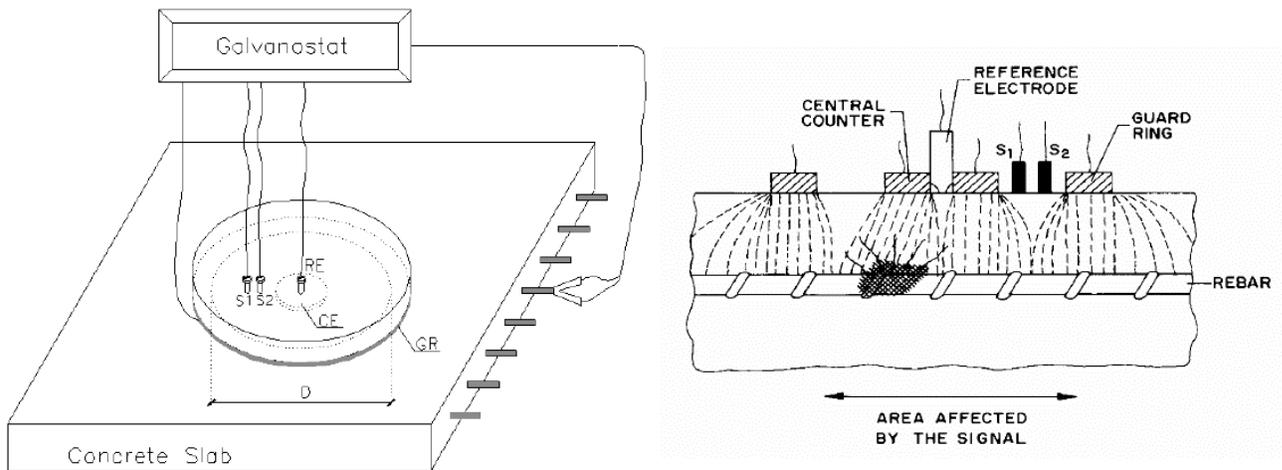


Fig.I. 15- Méthode impulsionnelle galvanostatique [24]

Le supposé confinement de ce courant se fait à l'aide d'un anneau de garde (GR) placé en surface. Deux électrodes de référence auxiliaires (S1 et S2) sont placées entre la contre électrode et l'anneau afin de contrôler le champ électrique. Un schéma détaillé du système de mesure dans le cas d'une corrosion galvanique est présenté dans la figure I.15. En se référant à François et al [9], les défauts de ce schéma sont :

1. Les lignes du courant galvanique échangé entre les sites actifs et passifs ne sont pas schématisées. La magnitude de ce courant est de même ordre que le courant de polarisation.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

2. La distribution du courant imposé est supposée uniforme au niveau des sites actifs et passifs. Cela est possible dans le cas d'une corrosion uniforme et non pas dans le cas d'une corrosion galvanique.
3. Les lignes du courant imposés sont schématisé à la main d'une façon à éviter les interférences entre les lignes de la contre électrode et celles des anneaux de garde : c'est comme si le courant reçu par la zone anodique de corrosion provient uniquement de la contre électrode.

Par contre, des simulations numériques réalisées par Marchand et al.[36] sur le même système montrent que le courant reçu par la zone active de l'acier (Fig.I.16) ne provient pas uniquement de la contre électrode (I_{CE} en bleu) mais aussi des anneaux de garde (I_{GR} en noir). Le courant galvanique est aussi pris en compte et présenté dans ces simulations (en rouge). La polarisation a été réalisée dans la direction anodique et montre clairement que l'approche de confinement présenté dans le paragraphe précédent n'est pas correcte et ne peut pas être utilisée pour mesurer R_p lorsqu'il s'agit d'une corrosion dans le béton armé.

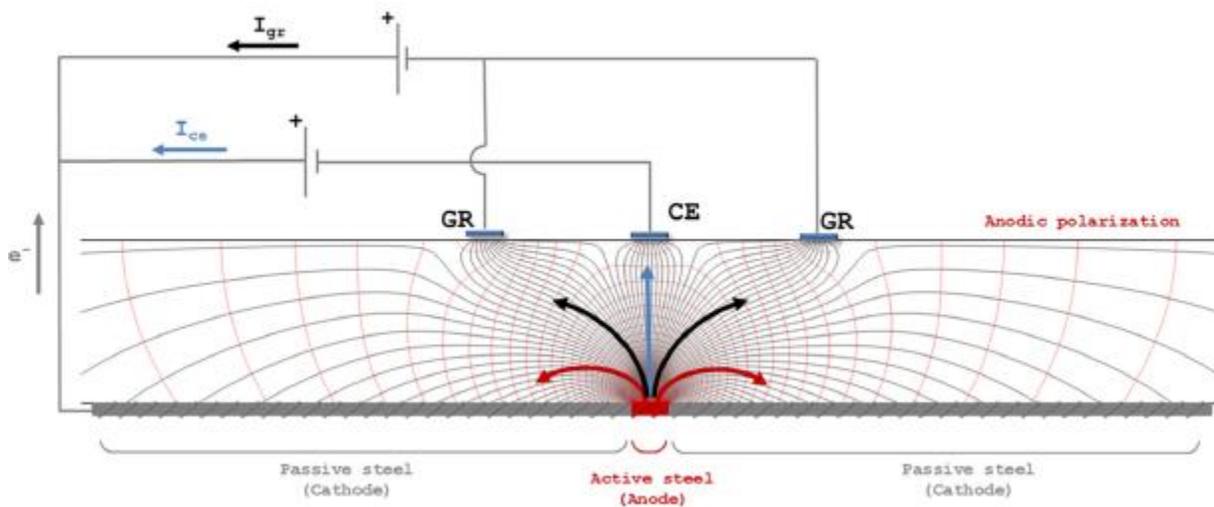


Fig.I. 16- Simulation numérique d'un dispositif de confinement-cas d'une corrosion localisée [36]

A noter que le comportement électrochimique d'un système actif soumis à une sollicitation électrique varie selon le sens de polarisation (anodique ou cathodique). Cela a été prouvé à travers les simulations numériques réalisées par Laurens et al [15] qui se sont intéressés à la fois au sens (anodique ou cathodique) et à la magnitude (faible ou forte) de polarisation.

I.2.2.c) Résistivité électrique du béton

La résistivité électrique représente la capacité du béton à s'opposer au passage du courant électrique. Elle varie entre 10 et $10^6 \Omega \cdot m$ selon la composition et l'environnement du béton [37], [38]. La résistivité électrique du béton ne peut pas détecter si les armatures présentent un état actif ou passif. Une faible résistivité électrique peut être un indicateur d'un béton contaminé par les

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

chlorures mais ne met pas en évidence la présence ou non de la corrosion. Dans un système de corrosion galvanique, la résistivité est importante pour évaluer les densités de courant échangée entre l'anode et la cathode et peu d'auteurs prennent en compte ce phénomène [20], [39].

La mesure de résistivité a pour but de [40]:

- Localiser les parties les plus perméables d'une structure ce qui aide à choisir les modes d'investigations et de mesures les plus adéquats.
- Localiser les zones les plus exposées à l'eau et aux agents agressifs.
- Aider à dimensionner des systèmes de protection cathodique et d'autres techniques électrochimiques.
- Contrôler la qualité du béton pendant la phase de production.

Selon les recommandations RILEM TC 154, elle est mesurée [40] :

- Sur site : par la méthode des quatre pointes en utilisant une sonde Wenner comprenant quatre électrodes ponctuelles également espacées et placées au parement de la surface du béton (Fig.I.17). On crée un courant d'intensité I (mA) et on mesure la différence de potentiel V (mV) entre les deux points intermédiaires. Le rapport V/I donne la résistance électrique de l'enrobage, en Ω . La résistivité électrique ρ ($\Omega.m$) est obtenue en fonction de l'espacement « a » (souvent égal à 0.05 m) entre deux points voisins par la relation suivante :

$$\rho = 2\pi a \frac{V}{I} \quad (\text{Eq.I.22})$$

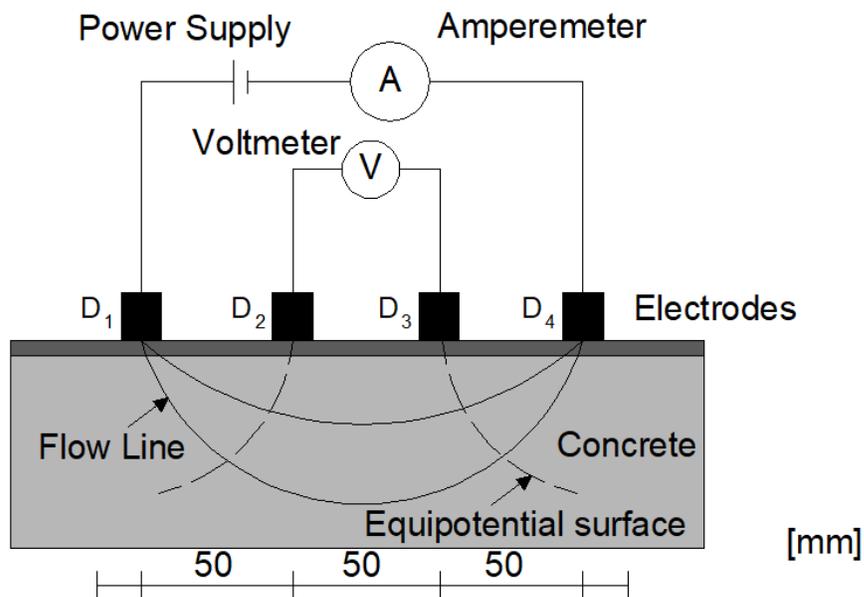


Fig.I. 17- Mesure de la résistivité du béton par la méthode de Wenner [41]

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

- Sur site : en utilisant une électrode métallique en forme de disque placée à la surface du béton et reliée au réseau d'armature (Fig.I.18). Une résistance R_e (Ω) est mesurée entre la contre électrode et l'acier. La résistivité électrique ρ ($\Omega.m$) est calculée par la relation :

$$\rho = k \times R_e \quad (\text{Eq.I.23})$$

Avec k un facteur qui dépend des dimensions du disque, de l'enrobage du béton, du diamètre des barres et de l'espacement entre elles.

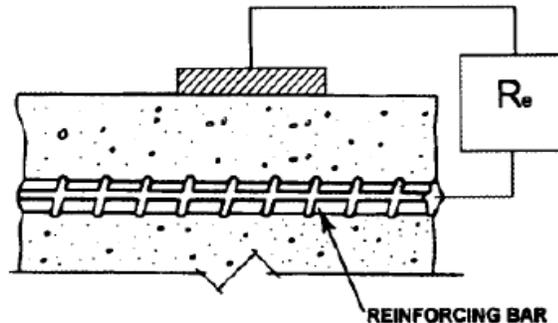


Fig.I. 18- Mesure de la résistivité du béton avec une électrode [41]

- Au laboratoire : On peut également mesurer la résistivité électrique sur des éprouvettes cubiques ou cylindriques. Le principe consiste à mesurer la résistance R (ohm) à l'aide de deux grilles métalliques placées de part et d'autre du spécimen et connectées à un ohmmètre (Fig.I.19). La résistivité électrique ρ ($\Omega.m$) est déduite de la résistance mesurée R (Ω), de la longueur L (m) du spécimen et de sa section S (m^2) par la relation :

$$\rho = R \frac{S}{L} \quad (\text{Eq.I.24})$$

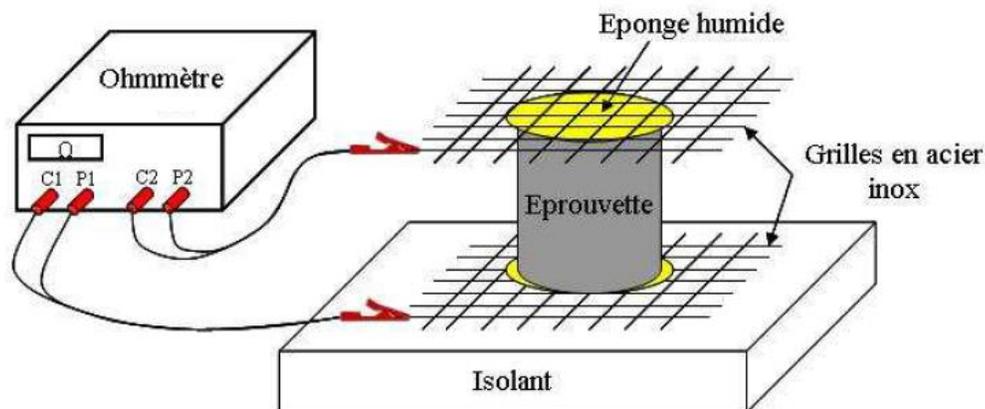


Fig.I. 19- Mesure de la résistivité du béton au laboratoire

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Résistivité du béton ($\Omega.m$)	Risque de corrosion
<100	Elevé
100-500	Modéré
500-1000	Faible
>1000	Négligeable

Tab.I. 3- Risque de corrosion en fonction de la résistivité du béton selon la recommandation RILEM TC 154 [40]

La recommandation RILEM TC 154 [40] propose aussi une classification du risque de corrosion en fonction de la résistivité mesurée à 20°C dans le cas du béton formulé avec le CEM I (Tab.I.3). Par exemple, un béton avec une résistivité inférieure à 100 $\Omega.m$ a un risque de corrosion plus élevé qu'un béton avec une résistivité supérieure à 1000 $\Omega.m$. Puisque la résistivité influe sur l'échange de courant entre les sites actifs et passifs mais pas sur l'amorçage de la corrosion, il serait plus approprié d'associer la résistivité à des vitesses de corrosion.

I.2.3. Modélisation et simulation numérique

La corrosion dans le béton armé est un phénomène électrochimique résultant de la dissolution de l'acier au niveau de l'anode (oxydation) et d'une réduction de l'oxygène au niveau de la cathode. Ce mécanisme a été expliqué brièvement dans les paragraphes précédents, le but sera de présenter les hypothèses et les équations utilisées pour le modéliser. La densité nette de courant i à l'interface électrode - électrolyte est reliée au potentiel E par la fonction f suivante :

$$i = f(E, b_a, b_c, E_{corr}, i_{corr}) \quad (\text{Eq.I.25})$$

E : potentiel électrique (V)

b_a , b_c : pentes de Tafel anodique et cathodique, respectivement (V/décade)

E_{corr} : potentiel de corrosion (V)

i_{corr} : densité du courant de corrosion (mA/m^2)

En se basant sur le modèle de Butler-Volmer et en tenant compte de la concentration en oxygène, les densités nettes de courant au niveau des sites actifs (i^a) et passifs (i^p) sont alors exprimées de la façon suivante :

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

$$i^a = i_{corr}^a \left[\exp \left(\ln(10) \frac{E - E_{corr}^a}{b_a^a} \right) - \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^b} \exp \left(-\ln(10) \frac{E - E_{corr}^a}{b_c^a} \right) \right] \quad (\text{Eq.I.26})$$

$$i^p = i_{corr}^p \left[\exp \left(\ln(10) \frac{E - E_{corr}^p}{b_a^p} \right) - \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^b} \exp \left(-\ln(10) \frac{E - E_{corr}^p}{b_c^p} \right) \right] \quad (\text{Eq.I.27})$$

E : potentiel électrique (V)

C_{O_2} : concentration molaire de l'oxygène dans la solution poral du béton (mol/l)

$C_{O_2}^b$: concentration molaire de l'oxygène dans le milieu environnant (mol/l)

E_{corr}^a, E_{corr}^p : potentiel de corrosion au niveau des sites actifs et passifs, respectivement (mA/m²)

i_{corr}^a, i_{corr}^p : densités de courant de corrosion au niveau des sites actifs et passifs, respectivement (mA/m²)

b_a^a, b_c^a : pentes de Tafel anodique et cathodique au niveau des sites actifs, respectivement (V/décade)

b_a^p, b_c^p : pentes de Tafel anodique et cathodique au niveau des sites passifs, respectivement (V/décade)

Comme on a évoqué précédemment, la branche anodique de la zone passive peut être négligée [22], [23], [42], [43], donc l'équation I.27 peut être exprimée de la façon suivante :

$$i^p = i_{corr}^p \left[-\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^b} \exp \left(-\ln(10) \frac{E - E_{corr}^p}{b_c^p} \right) \right] \quad (\text{Eq.I.28})$$

L'oxygène est consommé principalement au niveau des sites passifs, et comme le béton est un matériau poreux, alors le renouvellement de l'oxygène est limité. On définit donc le flux d'oxygène (entrant) à l'interface acier passif-béton [22], [23] en fonction de la densité de courant cathodique (sortant) par l'équation suivante :

$$\frac{i^p}{n_0 F} = -J_{O_2} \Big|_{interface} \quad (\text{Eq.I.29})$$

n_0 : valence de la réaction cathodique = 4

F : constante de Faraday = 96485 C/mol

$J_{O_2} \Big|_{interface}$: Flux d'oxygène consommé (mol/(m².s))

$$J_{O_2} \Big|_{interface} = -D_{O_2} \nabla C_{O_2} \Big|_{interface} \quad (\text{Eq.I.30})$$

C_{O_2} : concentration de l'oxygène (mol/l)

D_{O_2} : coefficient efficace de diffusion de l'oxygène au niveau de l'interface acier-béton (cm²/s)

n : vecteur unitaire normal à la surface

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

En tenant compte du caractère 3D de la corrosion, un logiciel élément finis est nécessaire pour la modélisation. Dans le modèle, i^a et i^p sont appliqués comme des conditions aux limites pour présenter la réponse électrochimique à l'interface acier-béton. Cette dernière est considérée comme étant uniforme dans les modèles existants, or dans la réalité des irrégularités et des disparités peuvent exister au niveau de l'interface acier-béton. En plus, les modèles existants s'intéressent uniquement sur l'interface acier-béton et ne tiennent pas compte de la modélisation de l'acier ce qui entraîne une simplification du modèle. Le calcul numérique se fait en adoptant la loi d'ohm locale (Eq.I.31) et la conservation du courant (Eq.I.32), comme équations de volume.

$$i = -\frac{1}{\rho} \nabla E \quad (\text{Eq.I.31})$$

$$\nabla i = 0 \quad (\text{Eq.I.32})$$

i : flux de courant (A/m^2)

E : champ de potentiel (V)

ρ : résistivité électrique du béton ($\Omega.m$)

La résistivité électrique du béton est donc un paramètre qui influe sur la distribution du courant de corrosion. Pour cette raison, des simulations numériques de corrosion ont été réalisées en tenant compte des facteurs influant sur la résistivité : qualité du béton [43], degré de saturation [43], [44], coefficient de diffusion des chlorures [45], carbonatation du béton [46], [47]... A noter que la résistivité dépend aussi de la température et de la porosité du béton. Dans les modèles existants, la résistivité est considérée comme étant uniforme dans le béton. De plus, au niveau d'un site actif ou passif, les paramètres de Butler-Volmer ($b_a, b_c, E_{corr}, i_{corr}$) sont considérés constants au niveau de toute la zone. Toutes ces hypothèses constituent une simplification du vrai problème et peuvent conduire à une différence entre les résultats numériques et expérimentaux.

I.3. Réparation et maintenance

Dans le but de limiter ou annihiler la corrosion de l'acier dans le béton armé, plusieurs méthodes traditionnelles et électrochimiques existent. Elles peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes applicables sur une période de courte durée (quelques semaines) : la réparation traditionnelle, la déchloruration et la réalcalinisation
- Méthode applicable sur une période de longue durée (plusieurs années) : la protection cathodique

Dans la suite, toutes ces méthodes sont traitées mais une importance est accordée à la protection cathodique qui constitue le sujet principal de la thèse. Pour cette raison, une étude détaillée sur le principe, les critères de performance et les types de protection cathodique est présentée. La modélisation des systèmes de protection cathodique est traitée également.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

I.3.1. Méthodes de courte durée

Les méthodes de réparation et de maintenance du béton armé corrodé peuvent être réalisées sur une période de courte durée soit par une méthode traditionnelle nommée « réparation traditionnelle » soit par l'une des deux méthodes électrochimiques suivantes : déchloration ou réalcalinisation. On commence par la réparation traditionnelle qui consiste à réaliser un traitement des armatures dans les zones altérées. De nombreuses techniques permettent l'extraction du béton dégradé (burinage, bouchardage, décapage...). La norme **NF EN 1504-10** [48] présente des recommandations et des exigences concernant ce genre de méthode. Elle exige que les bords taillés du béton doivent former un angle compris entre 90 et 135° (Fig.I.20) pour éviter l'affouillement et empêcher le décollement entre la surface et le béton de réparation. Ensuite, le système est renforcé soit par un remplacement des armatures corrodées ou par installation des armatures complémentaires. Ces derniers sont mis en place par recouvrement, scellement ou soudure.

Ce renforcement supplémentaire a pour but de restituer la section d'armature initiale afin de redonner à l'ouvrage sa capacité structurelle. La réparation traditionnelle cause dans certains cas des problèmes d'adhérence au niveau de l'interface entre le nouveau béton introduit et l'ancien béton. Des microfissures peuvent apparaître lors de l'extraction du béton. Le retour d'expérience montre un éclatement au niveau du béton non traité cinq ou dix ans après application de la réparation traditionnelle suite à un effet d'anodes induites entre les zones traitées et non traitées[6].

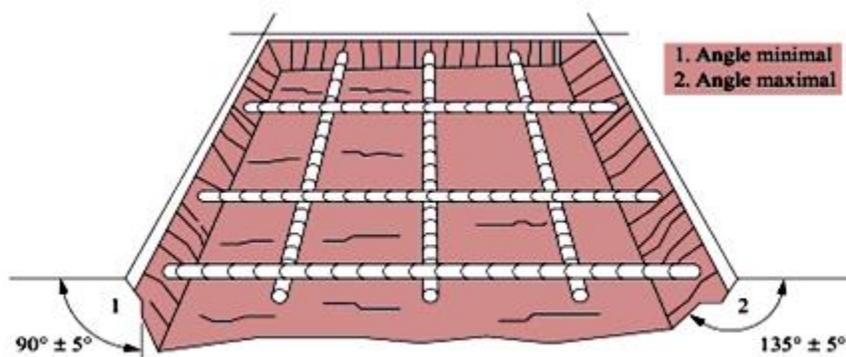


Fig.I. 20- Réparation du béton selon la norme EN 1504-10 [6]

Après la présentation de la réparation traditionnelle, les méthodes électrochimiques de déchloration et de réalcalinisation sont traitées respectivement dans cette partie. La déchloration (ou l'extraction des chlorures) consiste à appliquer un champ électrique entre le réseau d'armature et une anode fixée à la surface du béton. Ce champ électrique force les ions chlore à migrer vers la surface du béton. L'anode est posée sur un molleton imbibé d'un électrolyte afin de collecter les ions Cl^- . On distingue deux types de déchloration [6]:

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

- **Déchloration par anode sacrificielle** : C'est une méthode non normalisée qui consiste à coupler l'acier avec un métal plus électronégatif tels que le zinc ou l'aluminium. Le courant diminue avec le temps à cause de la dissolution du métal.
- **Déchloration par courant imposé** : le champ électrique est générée à l'aide d'une alimentation électrique avec de densités de courant entre 1 et $2 A/m^2$ d'acier. Le système anodique le plus couramment utilisé est formé d'un treillis Mixed Metal Oxide/Titane avec de l'eau servant comme électrolyte. Cette méthode est traitée dans la spécification technique **CEN/TS 14038- 2** [49] et fait l'objet d'un brevet inventé par John B. Miller [50] en 2001. La durée moyenne d'application est entre 6 et 10 semaines.

La déchloration favorise la formation des ions OH^- à partir des molécules d'eau. Ce processus engendre la réduction des produits de corrosion au niveau de la cathode ce qui permet au réseau d'armature de reprendre son état passif. Par contre, les réactions anodiques dépendent du pH de l'électrolyte : une formation du dichlore gazeux lorsque le pH est inférieur à 4 ou une production d'oxygène lorsque le pH est supérieur à 7. Le dégagement d'hydrogène au niveau de la cathode (acier) se produit lorsque le potentiel de l'acier devient inférieur à $-1100 mV$ *v/s* $Ag/AgCl/KCl$ 0,5 M. Le principe de déchloration par courant imposé ainsi que les réactions chimiques mises en jeu sont présentés dans la Fig.I.21.

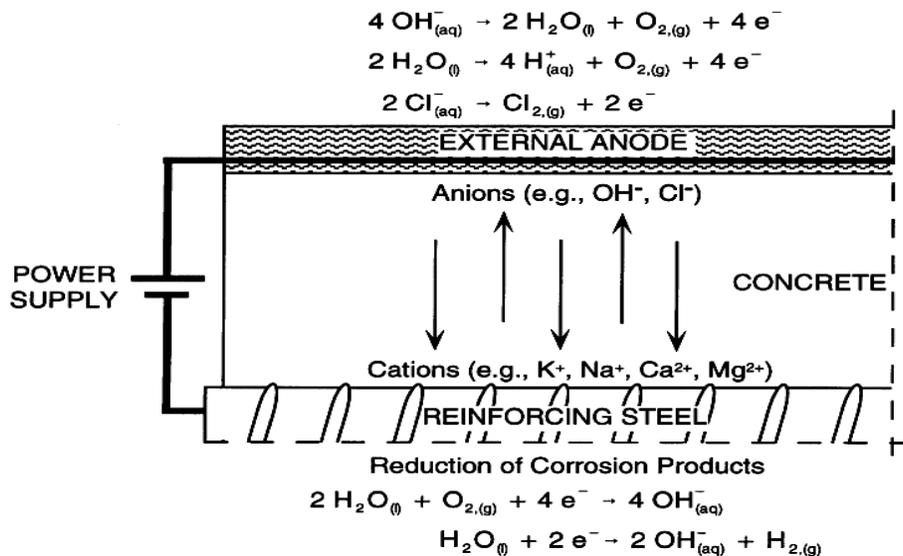


Fig.I. 21- Principe de déchloration [31]

L'arrêt de la déchloration n'est pas basé sur des critères théoriques bien définis. Mais il faut vérifier l'une des deux préconisations empiriques suivantes [6]:

- Concentration des chlorures totaux inférieure à 0.4% par rapport à la masse du ciment.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

- Une charge électrique totale inférieure à 2000 A.h/m^2 d'acier pour éviter les effets secondaires de la déchloruration. Ces effets peuvent être sous forme de dégagement d'hydrogène à la cathode, diminution de l'adhérence acier-béton ou accélération de la réaction Alkali-Granulat.

Lorsqu'il s'agit d'une corrosion par carbonatation, le traitement par réalcalinisation est adopté. L'objectif de ce traitement est de redonner au béton carbonaté son pH basique. Le principe est le même que la déchloruration : on crée un champ électrique entre le réseau d'armature et l'anode en surface du béton. L'électrolyte anodique est une solution alcaline contenant des ions carbonate ou hydroxyle. Les sels de calcium, de potassium ou de lithium peuvent aussi servir comme un électrolyte. Selon les recommandations de la norme **EN 14038-1** [52], la zone à traiter ne doit pas dépasser une surface de béton de 50 m^2 ou un courant de 100 Ampères.

Lorsque le système est mis en marche, l'eau s'hydrolyse au niveau de l'acier et il y aura formation d'hydroxydes OH^- ce qui entraîne une augmentation du pH du béton. Au niveau de l'enrobage, les ions alcalins Na^+ ou K^+ contenus dans l'électrolyte migrent du parement vers les armatures. Pour un courant imposé à 1 A/m^2 d'acier, la réalisation du traitement dure environ une semaine. Selon la norme, l'efficacité du traitement se fait par des mesures du pH du béton avant et après l'essai à l'aide de la phénolphthaléine ou de la thymolphthaléine. Par contre, Redaelli et Bertolini [53] montrent que la mesure du pH au niveau du béton n'est pas un indicateur de l'état de corrosion au niveau de l'acier.

Comme on introduit des alcalins dans le béton, on doit aussi tenir compte du risque d'alcali réaction en réalisant des analyses préalables du béton. De plus, une fragilisation des armatures due à un dégagement d'hydrogène peut se produire dans le cas où il s'agit des armatures de précontrainte.

I.3.2. Méthode de longue durée : protection cathodique

I.3.2.a) Principe

La protection cathodique (PC) du béton armé est l'une des techniques électrochimiques utilisées face au problème de corrosion. Elle est appliquée aux structures neuves d'une façon préventive (prévention cathodique) ainsi que pour les structures déjà existantes pour assurer leur protection (protection cathodique). Comme elle fait l'objet de cette thèse, elle sera traitée en détails dans cette partie. En comparaison avec les autres techniques, la protection cathodique présente les avantages suivants :

- Durée de vie supérieure aux réparations traditionnelles et aucun risque "d'effet d'anodes induites".
- La protection cathodique aboutit à une économie de 85% par rapport au coût de remplacement d'un bâtiment tandis qu'une réparation conventionnelle assure une économie de 10% [54].

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

- La protection cathodique ne semble pas influencer les réactions d'alcali-réaction. Dans la pratique, des ouvrages présentant des risques d'alcali-réaction et traité par une protection cathodique n'ont montré aucune apparition de cette réaction [3].
- Son principe est similaire à la déchloruration mais elle est appliquée aussi lorsqu'il s'agit d'une corrosion par carbonatation.

La protection cathodique consiste à utiliser un système anodique pour empêcher la réaction de dissolution de l'acier et donc limiter ou annihiler la corrosion. Les anodes peuvent être des anodes surfaciques placées à la surface du béton ou des anodes individuelles forées dans le béton. La distribution théorique du courant local de protection dépend de la résistivité du béton et du type de l'anode. En considérant une résistivité uniforme du béton, la distribution du courant est perpendiculaire à la surface d'application de l'anode lorsqu'il s'agit des anodes surfaciques. Cette distribution est sphérique ou ovoïdale lorsque les anodes sont noyées dans le béton [3]. Dans la réalité, il est difficile de prédire la distribution de ce courant dans le béton en raison de la complexité de la répartition de sa résistivité et celle de l'interface acier-béton.

Pour une distribution satisfaisante du courant de protection, la continuité électrique doit être assurée au niveau du réseau d'armature qui joue le rôle de cathode. La protection cathodique fait l'objet de la norme **EN ISO 12696** [55] qui exige une des deux conditions suivantes pour que la continuité électrique soit assurée :

- Résistance inférieure à 1 *ohm* entre les armatures.
- Différence de potentiel n'excédant pas 1 *mV* au niveau d'un point de la surface du béton lorsqu'elle mesurée par rapport à 2 aciers différents.

Lorsqu'on le système est en marche, les électrons se propagent vers le réseau d'armature. Ces électrons se trouvent alors à l'interface acier/béton et contribuent à la production des ions OH^- . Ces ions favorisent la restauration du pH basique dans le cas de carbonatation du béton. La réaction cathodique correspondante est résumée par l'équation suivante :



Une polarisation excessive peut modifier la réaction précédente et conduit à la formation d'hydrogène gazeux (Eq.I.34).



Cet hydrogène gazeux peut s'échapper à travers le béton. De plus, il peut aussi diffuser vers le réseau d'armature et s'insérer dans sa matrice cristalline ce qui peut causer une fragilisation des armatures[3]. Ce problème est négligeable dans les structures avec un renforcement ordinaire mais important dans le cas des structures précontraintes. Pour cette raison, des valeurs limites de potentiel par rapport à une électrode Argent/chlorure d'argent/Chlorure de potassium

Chap.I

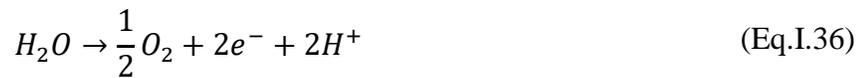
Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

(*Ag/AgCl/ 0.5 M KCl*) ont été fixés par la norme : -1100 et -900 mV respectivement pour les structures armées et précontraintes.

Dans le cas de contamination par les chlorures, le champ électrique créé par la protection cathodique force les ions Cl^- à migrer vers l'anode. Par contre, les cations comme le sodium et le potassium migrent vers l'acier [56]. Avec certain type d'anodes, la formation de dichlore gazeux est possible selon la réaction suivante [3]:



La réaction anodique dans la plupart des cas est la formation de dioxygène mais avec formation d'ion H^+ , donc une acidification de l'anode (Eq.I.36 et I.37) :



La réaction anodique I.37 est l'inverse de la réaction cathodique I.33 ce qui montre que la restauration de la passivité au niveau de l'acier (formation OH^-) engendre une consommation des ions OH^- à l'interface béton-anode. Cela conduit à une carbonatation au niveau de l'interface béton-anode surtout lorsqu'il s'agit des anodes à base de carbone. Ce dernier se transforme en CO_2 et peut impacter l'adhérence entre l'anode et la surface du béton.

En ce qui concerne le potentiel, Pedferri [57] a réalisé une étude sur l'évolution du potentiel Y (mV v/s *Ag/AgCl/ 0.5 M KCl*) en fonction de la teneur en chlorure X (exprimée en pourcentage massique du ciment) lors de l'application d'une prévention ou d'une protection cathodique sur un système corrodé par les chlorures. Cette étude est présentée dans la norme **EN ISO 12696** [55]. Elle est traitée dans la suite malgré son ambiguïté et l'absence d'une explication claire de la détermination des différentes zones dans la pratique. A noter que le terme "piqûration" selon Pedferri [57] désigne la piqûre de corrosion au sens de micro-pile.

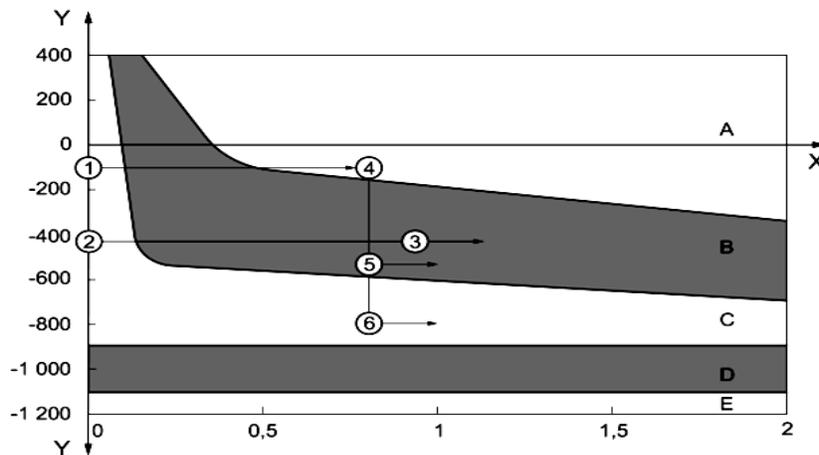


Fig.I. 22- Potentiel de piqûration en fonction de la teneur en chlorures [57]

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Les zones sont réparties de la façon suivante (Fig.I.22) :

- Zone A : Amorçage et propagation de la piqûration
- Zone B : Pas d'amorçage mais possibilité de propagation de la piqûration
- Zone C : Pas d'amorçage ni propagation de la piqûration
- Zone D : Fragilisation par l'hydrogène rencontrée dans le cas de précontrainte
- Zone E : Diminution de l'adhérence acier-béton

Lors de la **prévention cathodique**, le système se comporte de la façon suivante : A l'état initial le taux de chlorures est faible pour les structures neuves (1). Lorsqu'on polarise cathodiquement le système, le potentiel diminue et devient plus électro-négatif (2). On reste toujours dans la zone C qui est une zone favorable. Si une pénétration des chlorures a eu lieu, on passe au point 3 situé dans la zone B ce qui constitue une possibilité de propagation de la piqûration. En résumé, le chemin à suivre lors de la prévention cathodique est $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$.

En ce qui concerne la **protection cathodique**, elle est appliquée après initiation de la corrosion causés par la pénétration des chlorures. Donc le système fait un trajet initial $1 \rightarrow 4$ qui conduit au passage dans la zone A qui est une zone d'amorçage et de propagation de la piqûre. Selon l'intensité et l'efficacité de la polarisation, le système passe dans la zone B ou C. On parle donc d'une protection cathodique restaurant la passivité ($1 \rightarrow 4 \rightarrow 6$) ou d'une protection cathodique réduisant le taux de corrosion ($1 \rightarrow 4 \rightarrow 5$).

L'efficacité de la prévention ou de la protection cathodique dépend de la polarisation, donc du courant de prévention/protection. Dans ce qui suit, les densités de courant nécessaire pour assurer une prévention et une protection cathodique sont présentés. A noter que ces valeurs ne résultent pas d'études théoriques mais d'applications sur sites ou des approches empiriques.

I.3.2.b) Densité du courant de prévention/protection cathodique

La densité du courant de prévention/protection appliquée joue un rôle majeur pour limiter ou annihiler la corrosion. Une faible densité de courant (I_{p1}) limite les échanges galvaniques entre les sites actifs et passifs mais n'arrête pas la corrosion d'une façon absolue [9]. Une densité de courant plus forte (I_{p2}) annihile le courant de corrosion (Fig.I.23). Par contre, il y a risque de dégagement d'hydrogène au niveau de l'acier (surpolarisation) lorsque les densités de courant sont très élevées. Donc le choix de densité de courant n'est pas facile : les valeurs adoptées dans la pratique sont basées uniquement sur le retour d'expérience et il n'existe pas d'approches théoriques qui justifient les densités de courant recommandées.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

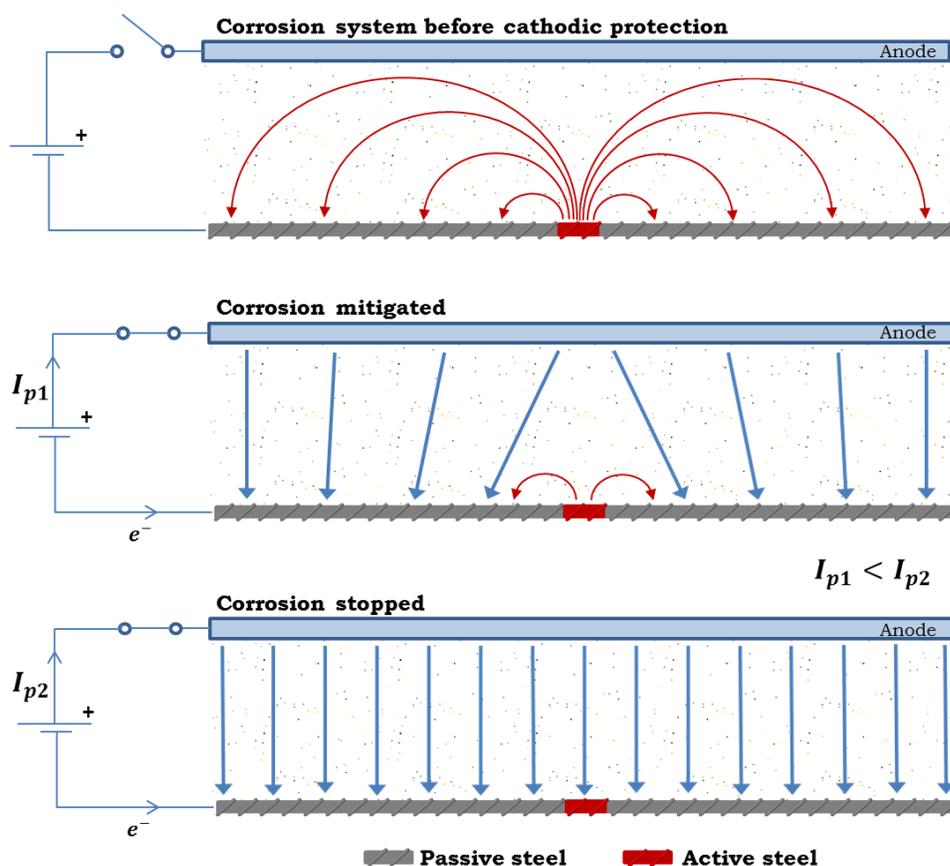


Fig.I. 23- Protection cathodique et densité du courant [9]

En se référant à la norme **EN ISO 12696** [55], les densités de courant sont :

- Entre 0.2 et 2 mA/m^2 d'acier lors de la prévention cathodique des structures neuves. Dans ce cas, l'intérêt est de fournir des électrons au réseau d'armature pour empêcher la corrosion (oxydation) au niveau du réseau d'armature.
- Entre 2 et 20 mA/m^2 d'acier lors de la protection cathodique des structures corrodées contenant des armatures non revêtues. Le but est de débiter des électrons vers le réseau d'armature pour limiter ou annihiler le courant de corrosion galvanique échangé entre les sites actifs et passifs. Dans le cas où la contamination par les chlorures est limitée, et pour un climat tempéré les densités de courant peuvent être inférieures à 10 mA/m^2 d'acier.

La prévention/protection cathodique sur des structures en béton armé (neuves ou existantes) dépend de plusieurs facteurs : température, humidité, teneur en chlorure et en oxygène...etc. Dans la suite, certains de ces facteurs sont présentés ainsi que les densités de courant correspondantes.

Le rapport technique numéro 73 de la « Concrete Society, UK » présente un lien entre la densité du courant de prévention/protection et les conditions d'expositions de la structure (Tab.I.4).

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

<i>Environment surrounding steel reinforcement</i>	<i>Current density (mA/m² of reinforcement)</i>
Alkaline, no corrosion occurring, low oxygen resupply	0.1
Alkaline, no corrosion occurring, exposed structure	1–3
Alkaline, chloride present, dry, good quality concrete, high cover, light corrosion observed on rebar	3–7
Chloride present, wet, poor-quality concrete medium-low cover, widespread pitting and general corrosion on steel	8–20
High chloride levels, wet fluctuating environment, high oxygen level, hot, severe corrosion on steel, low cover. This amount of current is only required in exceptional circumstances	30–50

Tab.I. 4- Densité du courant de protection selon les conditions d'exposition [58]

Ces densités de courant sont comprises entre 0.1 et 50 mA/m^2 d'acier ce qui constitue une gamme de valeur plus grande que celle proposé par la norme (entre 0.2 et 20 mA/m^2). Ces valeurs tiennent compte de plusieurs facteurs : niveau de chlorures présents, conditions d'expositions, enrobage du béton, taux d'oxygène présent...par contre ce tableau ne précise pas des valeurs numériques pour le taux d'oxygène et le taux de chlorures présent. Il indique uniquement si le taux est faible ou élevé.

Des essais de laboratoire réalisés par Bennett et Broomfield [59] sur une courte durée montrent la densité de courant nécessaire par mètre carré d'acier en fonction du taux de chlorure (Tab.I.5). Aucun courant de protection n'est nécessaire lorsque le taux de chlorure est en dessous de 0.2 % par rapport à la masse du ciment. Le courant maximal de protection est 17 mA/m^2 d'acier pour un taux de chlorure excèdent 0.8 % par rapport à la masse du ciment. Selon les auteurs [59], des essais complémentaires sur site sont nécessaires pour vérifier la pertinence de ces valeurs.

<i>Chloride by mass of cement</i>	<i>Current needed (mA/m²)</i>
<0.2	0
0.2–0.3	5
0.3–0.8	13
0.8–1.6	17

Tab.I. 5- Densité du courant de protection en fonction du taux de chlorure[59]

En se référant à différents standards existants, un tableau récapitulatif contenant les densités de courant nécessaires pour assurer une prévention ou une protection cathodique est présenté (Tab.I.6).

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Standard	Rehabilitation	New Construction
European Standard pr EN 12696-1	2 mA to 20 mA/m ²	0.2 mA to 2 mA/ m ²
Standards Australia AS 2832-5-2002	2 mA to 20 mA/m ²	0.2 mA to 2 mA/ m ²
British Standard BS 7361 – Part 1	5 mA to 20 mA/m ²	N/A
NACE Standard RP0290-2000	N/A	N/A
Japanese JIS	N/A	N/A
Aramco Standard SAES-X-800	20 mA/m ²	N/A
Royal Commission Section 16645	N/A	2 mA / m ²
SABIC Standard B01-E04	20 mA/m ²	5 mA/m ²

Tab.I. 6- Densité du courant selon les différents standards [60]

Ils existent des normes telles que celles de la NACE et du Japanese Industrial Standards (JIS) qui ne mentionnent aucune valeur numérique pour la densité du courant. En ce qui concerne la prévention cathodique, 2 mA/m² d'acier est une valeur commune à la majorité des standards sauf pour le SABIC qui recommande une densité de 5 mA/m² d'acier. Par contre pour la protection cathodique, les standards présentés sont en accord pour une densité de courant de protection maximale égale à 20 mA/m² d'acier.

Pour une structure avec un lit d'armature, Bennett [61] exprime la densité du courant de protection en fonction de la surface du béton au lieu de la surface d'acier. Dans le cas de deux lits d'armature, Il faut diviser ce courant par 0.7 pour obtenir la densité du courant nécessaire. Ce résultat est cohérent avec celui de Chess et Broomfield [3] qui considèrent que le deuxième lit d'armature reçoit 30% du courant total. Bruns et Raupach [56] montrent que le courant reçu par le deuxième lit est entre 10 et 35% du courant imposé. Ce pourcentage dépend de l'intensité de courant appliqué, des conditions d'expositions de la structure et probablement aussi de la densité du 1^{er} lit.

I.3.2.c) Critères de performance

Dans ce paragraphe, E_{on} est le potentiel de l'acier sous polarisation et E_{off} est supposé (par la norme [55]) correspondre au potentiel réel au niveau de l'acier (déduction chute ohmique). La protection cathodique du béton armé exposé à l'atmosphère est considérée comme achevée lorsque chaque point des armatures satisfait l'un des trois critères suivants imposé par la norme [55] :

1. Un potentiel instantané à courant coupé (E_{off}) inférieur à -720 mV par rapport à une électrode $Ag/AgCl/KCl\ 0,5\ M$.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

2. Une dépolarisation d'au moins 100 mV à partir de la coupure du courant pendant une période n'excédent pas 24 h .
3. Une dépolarisation d'au moins 150 mV à partir de la coupure du courant pendant une période supérieure à 24 h .

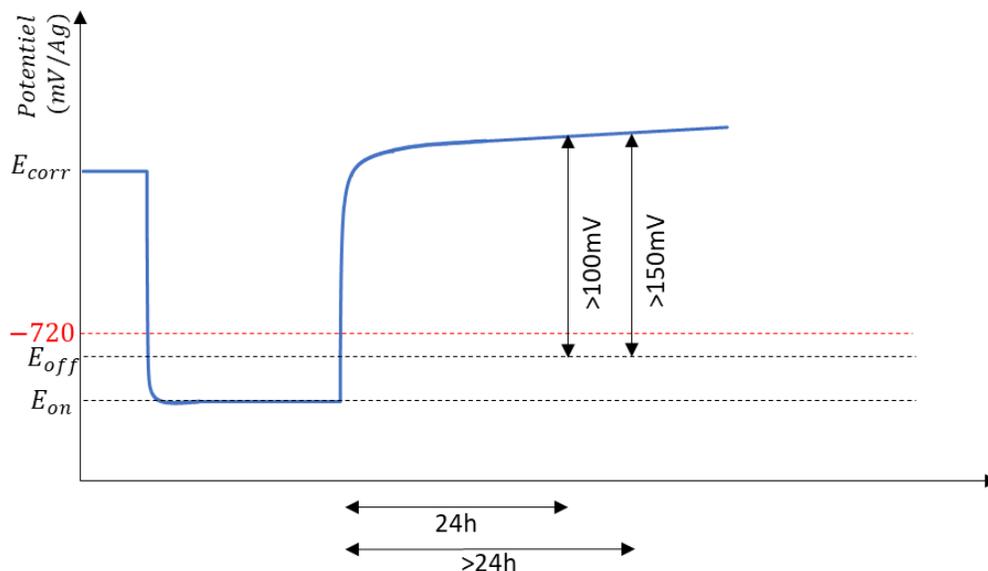


Fig.I. 24- Critères de performance empiriques

Un schéma explicatif de ces trois critères empiriques est présenté dans la figure I.24. Dans la suite, ces critères sont présentés en détail tout en précisant leurs origines.

Critère 1 : Ce critère développé pour les tuyaux en acier enterrés ou immergés, est appliqué aussi pour les aciers dans le béton armé. C'est une approche non justifiée du problème car les milieux sont très différents.

Critère 2 et 3 : Le critère de 100 mV de dépolarisation est basé sur des expériences réalisées par Han et al en 1989 [62] sur 466 systèmes de protection cathodique dont 223 ont été contrôlés en s'appuyant sur ce critère. Ce critère fait partie aussi des recommandations de la NACE qui recommande une période de 4 h de dépolarisation au lieu de 24 h . En plus, l'usage de ce critère dans le béton armé est basé sur une investigation réalisée par Bennett et Mitchell [63] qui prouvent qu'une dépolarisation de 150 mV réduit de 90% le taux de corrosion. Funishashi et Bushman [64] montrent que selon le taux des chlorures dans le béton, des valeurs de dépolarisation entre 155 et 240 mV sont nécessaires. Des études faites par Laird [65] montrent que 100 mV de dépolarisation cause une polarisation excessive des armatures. Des études sur site ont été réalisées en Italie par Biagioli et al [66] sur des viaducs précontraints. Les critères de dépolarisation ont été vérifiés dans le cas de prévention cathodique avec une densité de courant entre 1 et 2 mA/m^2 d'acier. De même, une protection cathodique a été réalisée sur des viaducs contaminés par les chlorures

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

(1 à 3% en masse du ciment). Une densité de courant allant de 15 à 20 mA/m^2 d'acier permet de vérifier ces critères de dépolarisation.

Ces critères proviennent d'études réalisées dans des domaines autres que le béton armé. Des approches empiriques et des applications sur site ont permis d'établir ces critères. Mais comme le béton est un milieu hétérogène et complexe, l'utilisation de ces critères est discutable. Des critères théoriques plus performants doivent être développés pour améliorer les performances de la protection cathodique [9], [29], [67].

Critères de fonctionnement : Le potentiel doit être supérieur à -1100 mV *v/s Ag/AgCl/KCl 0,5 M* pour éviter le dégagement d'hydrogène. Cela signifie que la gamme des potentiels est de 380 mV (entre -720 et -1100 mV) ce qui complique le contrôle du potentiel dans un milieu hétérogène comme le béton.

D'après ce qui précède, un suivi du potentiel est donc nécessaire à l'aide des électrodes de référence pour vérifier la polarisation des armatures et éviter une surpolarisation. Les électrodes les plus couramment utilisées pour mesurer le potentiel en surface du béton sont l'électrode Argent/chlorure d'argent/chlorure de potassium (*Ag/AgCl/KCl*) et l'électrode cuivre/sulfate de cuivre (*Cu/CuSO₄*). Des électrodes comme le Manganèse/dioxyde de manganèse/hydroxyde de sodium (*Mn/MnO₂/NaOH 0.5M*) peuvent aussi être intégrées dans le béton pour mesurer le potentiel dans des zones proches de l'interface acier-béton. Des sondes de dépolarisation à base de graphite ou de titane activé peuvent aussi être intégrées au béton pour suivre la dépolarisation du système.

Cela montre que la protection cathodique nécessite un système de surveillance avec des électrodes de référence et des sondes de dépolarisation afin de contrôler la structure et éviter l'arrêt de la protection. Les enregistrements des valeurs se font à l'aide de systèmes d'acquisition qui fournissent des tableaux de potentiel. L'enjeu principal de la surveillance est la position et le nombre des électrodes et des sondes nécessaires. Dans la recherche bibliographique, on n'a pas pu trouver de référence qui traitent ce problème d'un point de vue théorique.

I.3.2.d) Types de protection cathodique

Dans les paragraphes précédents, on a traité la protection cathodique et la densité du courant de protection ainsi que les critères de performance. Une importance est accordée aussi à la polarisation du réseau d'armature dans un système de protection cathodique. Elle peut se faire par l'une des deux méthodes suivantes :

- En utilisant un métal plus électro-négatif que l'acier, c'est la **protection cathodique par anode galvanique**.
- Par une alimentation électrique, c'est la **protection cathodique par courant imposé**.

Dans les paragraphes suivants, ces deux types de protection cathodique sont traités.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Protection cathodique par courant galvanique (PCCG)

Le principe consiste à utiliser un métal qui possède un potentiel inférieur à l'acier. Une fois le couplage réalisé, les électrons seront débités par l'anode vers le réseau d'armature pour assurer sa protection. Les anodes utilisées pour ce type de protection sont appelées des anodes galvaniques ou sacrificielles. Ces anodes sont apparues au début des années 1890 pour les structures marines puis elles ont été utilisées pour la protection cathodique des structures en béton armé. Les anodes les plus couramment utilisées sont constituées de zinc. Des raccordements métalliques permanents peuvent être assurés directement entre l'anode et l'acier, sauf si un système de suivi nécessitant la coupure du courant est installé. Christodoulou et al [68] montrent que les anodes sacrificielles forées initialement dans le béton favorisent une polarisation plus efficace que si elles ont été placées dans le béton de réparation.

Pour la protection cathodique galvanique, plusieurs types d'anodes peuvent être utilisés [55]:

- **Les revêtements métalliques projetés à chaud** soit avec du zinc, soit un mélange aluminium-zinc ou aluminium-zinc- Indium . Ce dernier possède un courant de sortie plus élevé que le zinc pur. Avant l'application de ces revêtements, des plaques métalliques de connexion doivent être installées à la surface du béton. L'épaisseur de ce genre de revêtement est entre 100 et 400 μm pour favoriser une conductivité électrique satisfaisante et une bonne adhérence. Un humectant favorisant la rétention d'humidité peut être appliqué à ces revêtements pour améliorer leur performance.
- **Les anodes en tôle de zinc adhésive** sous forme de rouleaux de zinc d'épaisseur 0.25mm revêtu d'un hydrogel (breveté). Cet hydrogel est semblable à ceux utilisés lors des applications médicales pour fixer des électrodes à la peau.
- **Treillis en zinc** déployés dans un dispositif renforcé aux fibres de verre utilisés dans les applications en zone maritimes. Les premières applications ont eu lieu en 1990 à Florida avec un treillis en zinc couvert par un coulis poreux.
- **Anodes individuelles** installées dans des trous forés. Par exemple, les disques en zinc encastrés dans un mortier spécifique riche en lithium pour assurer l'état actif du zinc. Ces anodes sont installées généralement avec un espacement compris entre 35 et 45 *cm*. Cet espacement varie en fonction du type d'anode, de la surface d'acier et de l'intensité de courant de protection. Il existe aussi des anodes hybrides soumises tout d'abord à une polarisation à l'aide d'un générateur électrique pour attirer les chlorures vers l'anode. Cela engendre l'activation de l'anode par acidification et permet son utilisation comme anode galvanique.

Les anodes galvaniques sont soumises à l'auto-corrosion qui utilise une partie de leur capacité. L'efficacité de l'anode est alors conditionnée par le rapport poids de l'anode /capacité du matériau effectivement consommé. Pour cette raison, l'efficacité est inférieure à 100% [69]. Par

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

exemple, les anodes en zinc ayant une capacité théorique maximale C_{tm} de 820 Ah/kg avec une efficacité E de 95%, présentent une capacité réelle C :

$$C = E \times C_{tm} \quad (\text{Eq.I.38})$$

C et C_{tm} sont exprimés en $\text{Ampère} \times \text{h/kg}$

E est exprimé en pourcentage (%)

Alors la perte P est donnée par la relation

$$P = \frac{t}{C} \quad (\text{Eq.I.39})$$

Avec

t : temps de protection cathodiques par année $h/\text{année}$

P : perte exprimée en $\text{kg}/(\text{Ampère} \times \text{année})$

Exemple numérique sur le zinc selon Roberge [69] :

$$C_{tm} = 820 \text{ A.h/kg} \quad ; \quad E = 95\% \quad ; \quad t = 1 \text{ année/année} = 8760 \text{ h/année}$$

On aura alors une capacité réelle $C = 779 \text{ A.h/kg}$ et une perte $P = 11.2 \text{ kg/A} \cdot \text{année}$

Donc pour une décharge de 1 Ampère/année , une perte de 11.2 kg de zinc se produit ce qui constitue une masse non négligeable.

Protection cathodique par courant imposé (PCCI)

Comme son nom l'indique, elle consiste à imposer un courant électrique continu à l'aide d'un générateur électrique ayant le pôle négatif relié aux armatures jouant le rôle de la cathode et le pôle positif relié à l'anode (Fig.I.25).

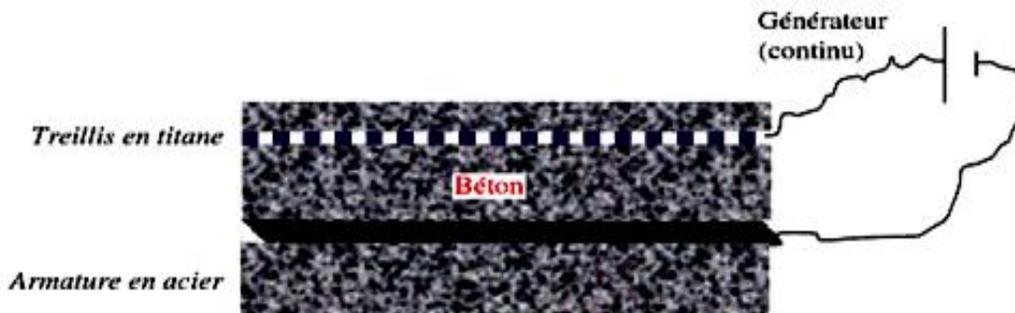


Fig.I. 25- Protection cathodique par courant imposé [6]

Les premiers essais de PCCI sur des structures en béton armé ont eu lieu en 1959 aux états unis par Richard Stratfull [70] . Il a développé ensuite un système de PCCI qui a été installée en 1974 au niveau de deux ponts d'un chantier expérimental en Californie. Ce système a servi pendant plus

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

que 15 ans. Les anodes de PCCI peuvent être plaquées à la surface du béton soit noyées dans le béton. Pour les structures exposées à l'atmosphère, on distingue les anodes suivantes[55]:

- **Ensembles anodiques à revêtements conducteurs** sous forme d'un revêtement métalliques de zinc ou du titane projetés à chaud (Fig.I.26). Ces revêtements métalliques recouvrent des plaques métalliques (cuivre, cuivre-zinc, titane ou acier) installées à la surface du béton. Ces revêtements métalliques peuvent être protégée de la corrosion atmosphérique en appliquant un revêtement organique.



Fig.I. 26- Application du zinc projeté à chaud sur une structure en béton armé [69]

Dans cette catégorie, on peut classer aussi le système anodique formé par un revêtement électro-conducteur carbone et des anodes primaires. L'ensemble anodique comprend (Fig.I.27 et I.28-D) :

- Un revêtement électro-conducteur jouant le rôle d'une anode secondaire, appliqué à la surface du parement à traiter soit par pinceau, par rouleau ou par projection sans air à l'aide d'un pistolet. Le revêtement est formé par dispersion de poudres-pigmentaires de carbone dans une résine en phase aqueuse ou en phase solvant.
- Une anode primaire fixée à la surface du béton ou intégrée dans le revêtement, fabriqué par des matériaux résistants aux réactions anodiques comme le titane et le niobium. Ces anodes primaires sont appliquées du fait de leur conductivité électrique satisfaisante ce qui facilite le passage du courant à travers l'ensemble anodique. Un fil électrique en titane jouant le rôle d'une anode primaire est présenté dans la figure.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

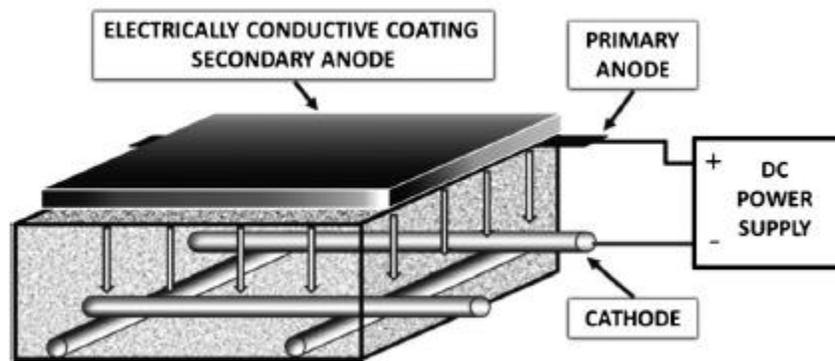


Fig.I. 27- PCCI avec revêtement électro-conducteur [71]

La protection cathodique par revêtement organique électro-conducteur présente une facilité de mise en œuvre mais une amélioration de ces systèmes est nécessaire pour s'affranchir de l'utilisation des anodes primaires métalliques. De plus, le coût de fabrication de ces anodes est relativement faible par rapport à d'autres types d'anode.

- **Ensembles anodiques à titane activé** sous forme d'un treillis ou d'un ruban recouvert d'un revêtement électro catalytique formé à partir des oxydes de métaux du groupe du platine. Elles sont désignées par le symbole *MMO/Ti* (Mixed Metal Oxyde/Titane) ou *Pt/Ti* (Platine/Titane). Ces treillis sont fixés à la surface du béton à l'aide des fixations non métalliques. Une couche de béton projeté est appliquée ensuite par-dessus le treillis. Ces anodes peuvent aussi exister sous forme d'anodes individuelles noyées dans le béton. Les figures I.28-A, B et C montrent des exemples d'application des différentes formes d'anodes titane. Pour ces anodes, des densités de courant allant jusqu'à 400 mA/m^2 d'acier peuvent être appliquées mais l'attaque acide du béton environnant limite le travail avec ces densités de courant. Il est recommandé de ne pas atteindre une valeur de 220 mA/m^2 d'acier [55]. La durée de vie de ces anodes est entre 25 et 100 ans.
- **Recouvrements asphaltiques conducteurs** utilisés à partir des années 1970 par le ministère des transports de l'Ontario, mais ils n'ont pas été utilisés depuis les années 90.
- **Matériaux conducteurs à base de ciment** contenant du carbone sous forme de poudres-pigmentaires. Dans le commerce, un mortier contenant des fibres carbone revêtue de nickel est disponible. Des densités de jusqu'à 30 mA/m^2 (pour une application de quelques semaines) ont été utilisées sans aucun dommage au niveau de l'anode ni au niveau de l'interface béton-anode.
- **Anodes en céramique conductrice** ayant la forme de tubes avec des diamètres et longueurs différentes, noyées dans le béton et revêtues par une couche à base de ciment.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

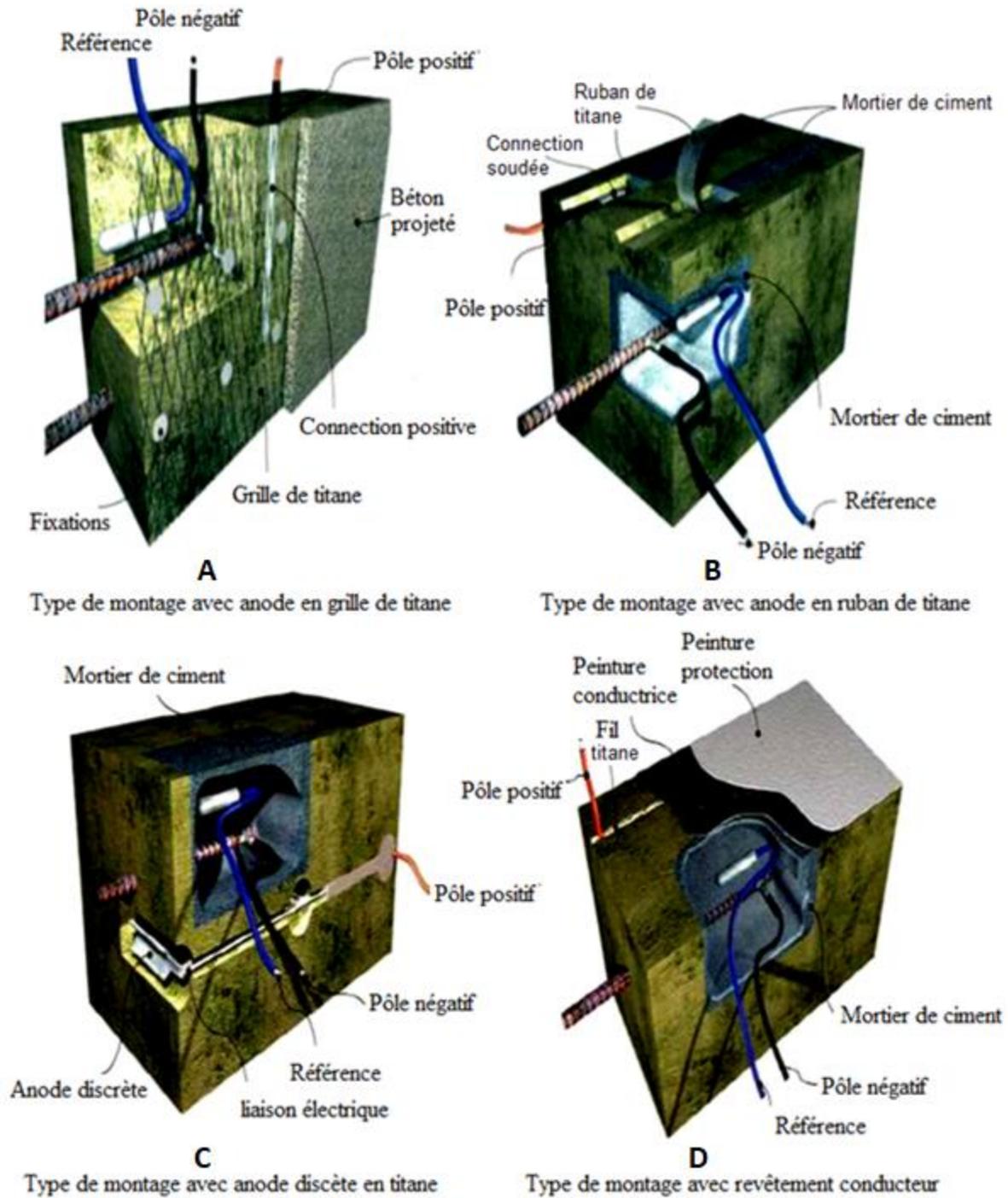


Fig.I. 28- Montage pour différents types d'anodes, ©FREYSSINET

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

I.3.2.e) Discussion : PCCG ou PCCI ??

La protection cathodique dans le béton armé dépend de plusieurs paramètres : enrobage de l'acier, qualité du béton, composition du béton, taux de saturation en eau du béton, quantité d'oxygène présente à l'interface acier/béton... Pour une structure donnée, quel type de protection cathodique faut-il choisir ?

Il n'existe pas une réponse absolue à cette question...

La différence majeure entre les deux types de protection cathodique est la présence d'une source de courant (générateur) dans le système de protection cathodique par courant imposé (PCCI). Dans ce qui suit, on va citer les conditions favorables pour la réalisation de chacune de ces deux méthodes [60]. Ce sont juste des conditions et non des exigences. A noter que la vérification de l'un des trois critères de la norme cités précédemment est plus difficile dans le cas d'une PCCG.

Les conditions favorables pour la protection cathodique par courant imposé [60]:

- La durée de vie restante de la structure est relativement longue (> 30 ans).
- La durée de vie des anodes peut atteindre 100 ans.
- L'alimentation en courant est disponible.
- Une densité de courant élevée est nécessaire pour des concentrations de chlorures élevées (> 0.15 % par rapport à la masse du ciment) et/ou la densité des armatures est élevée.
- La structure en béton est exposée à des cycles d'humidité et de séchage.
- L'aptitude à surveiller et à maintenir le courant et les potentiels : cela permet de vérifier initialement le fonctionnement du système sous tension avec un courant faible (10 à 20 % du courant de conception). En plus, ça permet le contrôle du courant imposé et des potentiels. Un minimum de deux électrodes de référence par zone ou une par $100 m^2$ de surface de béton (la plus grande valeur parmi ces deux) est nécessaire.

Les conditions favorables pour la protection cathodique par anode sacrificielle [60]:

- Une Faible densité de courant est nécessaire pour des faibles teneurs en chlorure (< 0.15 % par rapport à la masse du ciment) et / ou la densité des armatures est faible.
- L'alimentation en courant n'est pas possible.
- La durée de vie des anodes est limitée à 20 ans.
- Difficulté d'installation d'un système de surveillance.
- Faible profondeur d'enrobage ($< 10 mm$).

Ces conditions citées sont en concordance avec les travaux de Wilson et al. [72] qui indiquent aussi que l'espérance de vie d'un ouvrage ayant subi une protection cathodique par anode

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

sacrificielle est d'environ 10 ans. Tandis que l'espérance de vie pour des ouvrages traités par une protection à courant imposé peut dépasser 25 ans.

I.3.2.f) Modélisation et simulation numérique

La modélisation de la protection cathodique consiste à ajouter une anode au modèle de corrosion étudié dans la partie I.2.c. Le modèle devient plus compliqué car il faut tenir compte du comportement électrique de l'anode ainsi que la réaction anodique à l'interface anode-béton. A noter que la loi d'ohm locale et la conservation du courant sont identiques à celles appliquées dans le cas de corrosion (Eq.I.31 et I.32).

Bruns et Raupach [56] ont réalisé des simulations numérique pour la PCCI. L'anode testé était une feuille de zinc avec un hydrogel même si genre d'anode est utilisée généralement pour la PCCG. L'hydrogel a été modélisé comme étant un élément en volume ayant une épaisseur de 10 mm avec une conductivité électrique de 10 S/m. Le comportement électrochimique de l'anode en zinc a été mesurée expérimentalement et la densité de courant i_{zn} (A/m²) est exprimée en fonction du champ de potentiel E (V) par la relation linéaire suivante :

$$i_{zn} = (E - E_{ic}) \times 0.196 \quad (\text{Eq.I.40})$$

E_{ic} est la différence de potentiel entre le potentiel libre du zinc et le potentiel électrique appliqué (V).

Des simulations numériques sur la PCCI avec un revêtement électro-conducteur ont été réalisées aussi par Helm et Raupach [73]. Des anodes primaires sont installées avec un espacement de 75 cm. Le revêtement testé est à base de carbone avec une conductivité électrique entre 10 et 33 S/m. Le comportement électrochimique du revêtement a été déterminé par des tests de polarisation sur une éprouvette rectangulaire en béton ordinaire. A partir des résultats obtenus, la polarisation du revêtement peut être exprimé sous la même forme que l'acier actif (Eq.I.41).

$$i = \frac{i_0 \left[\exp\left(\frac{\ln(10)(E - E_0)}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\ln(10)(E - E_0)}{b_c}\right) \right]}{1 + \frac{i_0}{i_{lim,ox}} \exp\left(\frac{\ln(10)(E - E_0)}{b_a}\right) - \frac{i_0}{i_{lim,red}} \exp\left(-\frac{\ln(10)(E - E_0)}{b_c}\right)} \quad (\text{Eq.I.41})$$

E : champ de potentiel (V)

E_0 : potentiel de corrosion (V)

b_a , b_c : pentes de Tafel anodique et cathodique, respectivement (V/décade)

$i_{lim,ox}$, $i_{lim,red}$: densité de courant limite des réactions anodiques et cathodiques, respectivement (A/m²)

i_0 : densité de courant échangé (A/m²)

Les valeurs mesurées expérimentalement et utilisées dans la simulation numérique pour l'acier actif et le revêtement sont présentés dans le tableau suivant.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Electrode (-)	i_0 (A/m ²)	E_0 vs MnO_2 (V)	b_a (V/décade)	b_a (V/décade)	$i_{lim,ox}$ (A/m ²)	$i_{lim,red}$ (A/m ²)
Conductive coating	0.0017	-0.2	0.34	0.04	0.045	-1.2
Active rebar	0.0055	-0.526	0.15	0.265	1.0	-1.0

Tab.I. 7- Paramètres de l'acier actif et du revêtement [73]

A l'exception des deux modèles cités, les simulations numériques existantes ne tiennent pas compte du comportement de l'anode sous polarisation. En plus, les réactions chimiques au niveau de l'acier et au niveau de l'anode ne sont pas modélisées dans les simulations numériques traités dans la recherche bibliographique. Cela nécessite un développement pour mieux modéliser la protection cathodique.

I.4. PCCI et revêtement électro-conducteur

Les revêtements électro-conducteurs peuvent être utilisés lors de la production ou la réparation de certains appareils électroniques ou pour l'évacuation des charges statiques accumulées sur un avion lors de la foudre. Dans le domaine du génie civil, l'utilisation des revêtements électro-conducteurs au niveau des systèmes de PCCI débute au milieu des années 1980. Un exemple d'installation d'une anode de type revêtement électro-conducteur est présenté dans la figure I.29.



Fig.I. 29- Application d'un revêtement électro-conducteur comme anode secondaire en PCCI [3]

Dans la partie précédente, on a montré que ces revêtements sont également utilisés lors de la PCCI comme étant une anode secondaire. L'utilisation de ces anodes en PCCI est répandue en Amérique du Nord, en Australie et en Europe surtout au Pays Bas et au Royaume Uni. Ces revêtements sont formés par un mélange d'une résine avec une poudre-pigmentaire conductrice. Lorsque la résine

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

peut être diluée par l'eau, on parle d'une résine en phase aqueuse. Par contre, si la dilution se fait uniquement avec un solvant, la résine sera en phase solvant. La poudre-pigmentaire conductrice adoptée pour la PCCI est généralement de type carbone. Ces poudres peuvent être sous forme sphérique, connus sous le nom « noir de carbone » ou « graphite ». Il existe aussi des fibres de carbones sous forme d'un parallélépipède. A noter que le carbone peut aussi exister sous forme de tissus [74], [75] ou sous forme de tube [75] pour la PCCI.

La recherche bibliographique montre que l'application des revêtements formés d'un mélange de résine avec une poudre-pigmentaire conductrice n'est pas efficace jusqu'à présent dans les systèmes de PCCG. Des essais de faisabilité ont été réalisés récemment par Das [76] avec un revêtement à base de zinc contenant un pourcentage massique de poudres-pigmentaires supérieur à 95%. Mais les résultats montrent la nécessité d'un générateur de courant pour que la protection cathodique soit réalisable.

La formulation de ce genre de revêtement peut se faire par plusieurs techniques mais on s'intéresse à une technique simple à exécuter. D'où le choix d'un revêtement électro-conducteur obtenu par dispersion d'une poudre-pigmentaire conductrice dans une résine. Une présentation détaillée des systèmes existants avec des revêtements jouant le rôle d'anode secondaire sera détaillée à la suite de cette partie. Une importance est accordée aux avantages apportés par ces systèmes en comparaison avec d'autres systèmes de protection cathodique. Les propriétés de ces revêtements (conductivité, adhérence, épaisseur...) ainsi que des exemples d'application sont aussi présentés.

I.4.1. Avantages par rapport à d'autres systèmes de protection cathodique

Une étude comparative (Tab.I.8) entre les différents types d'anodes a été publiée en 2002 [4]. Des exigences concernant l'installation de ces systèmes sont aussi mentionnées. Une préparation adéquate des surfaces est nécessaire pour les revêtements, les treillis titane et le zinc projeté à chaud. Pour les anodes discrètes, une attention doit être portée lors du forage pour éviter d'abimer les armatures. La durée de vie la plus basse est au niveau des revêtements électro-conducteurs (15 ans). Par contre, leur mise en œuvre est facile et ils présentent un coût moindre par rapport aux autres systèmes anodiques. Ce résultat est intéressant car dans un système de protection cathodique (PCCG ou PCCI), la zone anodique coûte entre 60 et 90 % du coût total du système [77].

En combinant la probabilité d'utilisation pour une certaine période avec le prix de remplacement d'une unité, on peut aboutir au coût de maintenance. Un exemple de calcul a été réalisé par Polder et al. [77] sur une structure en béton armé ayant une surface de 500 m^2 . Trois systèmes anodiques ont été testés :

- Système avec un treillis titane recouvert par du béton soumis à une surveillance manuelle
- Système avec un revêtement électro-conducteur soumis à une surveillance manuelle
- Système avec un revêtement électro-conducteur soumis à une surveillance automatique

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Property	System			
	<i>Coated titanium mesh and cementitious overlay</i>	<i>Conductive coating</i>	<i>Discrete anode</i>	<i>Thermal sprayed zinc</i>
Installation	Fixing of mesh can be time consuming Roughened substrate required for overlay	Surface preparation of concrete must be correct and coating applied in good weather conditions	Care must be taken to avoid hitting steel when drilling holes to accept anodes	Correct surface preparation to ensure bond to substrat May require use of a humectant
Anode service life ^a	Up to 120 years	Up to 15 years	Up to 50 years	Up to 25 years
Ease of repair or replacement	Difficult as both overlay and mesh have to be removed and reinstated	Familiar technology Re-coating is generally relatively easy	Anode can be drilled out and replaced in the event of a defect	Zinc coating can be reapplied over existing sound substrate
Budget cost ^b	£60–£100/m ²	£20–£40/m ²	£40–£100/m ²	£60–£100/m ²

^a Service life based on average current output. Life will be reduced at unduly high currents or for inadequately designed, installed or maintained systems. Replacement systems may be able to use some of the original wiring and connections.

^b Figures do not include for concrete repairs prior to installation of system (Design Manual for Roads and Bridges, 2002).

Tab.I. 8- Caractéristiques et budget des différents types d'anode [4]

Le diagramme représentant le coût des systèmes en fonction du temps (Fig.I.30) montre qu'au bout de 20 ans les trois systèmes ont presque le même coût. Par contre, la différence de prix pour une durée autre que 20 ans est due aux raisons suivantes [77]:

- La différence de prix entre les deux anodes : le coût initial de l'anode de titane est plus élevé que le revêtement électro-conducteur mais ce dernier a une plus grande probabilité de remplacement pendant 25 ans
- Le coût initial pour l'installation du système de contrôle automatique (enregistreur de données) est plus élevé que le contrôle manuel. Par contre, le nombre de visite nécessaire pour le contrôle manuel dépasse celui du contrôle automatique. Cela justifie la croissance du coût pour le système revêtement-surveillance manuelle par rapport au système automatisé.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

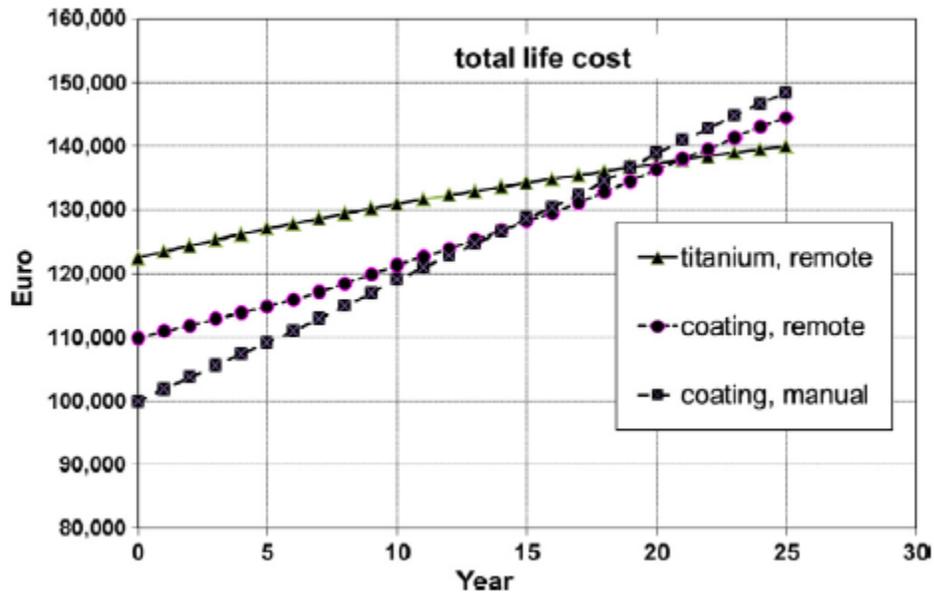


Fig.I. 30- Coût total en fonction de la durée de vie pour une structure de 500 m² de surface [77]

En résumé, le diagramme précédent montre que le système de revêtement avec une surveillance manuelle est le plus économique pour une durée inférieure à 10 ans, celui avec une surveillance automatique est convenable pour une durée de 15 ans et un système avec une anode titane est un choix approprié pour une durée supérieure à 20 ans. A noter que les systèmes de PCCI avec revêtements électro-conducteurs comportent aussi des anodes primaires (fil titane...) qui ont un prix non négligeable et qui nécessitent du temps pour la mise en œuvre. Donc, les coûts se réduiront si on arrive à s'affranchir de l'installation de ces anodes primaires.

I.4.2. Propriétés et mesures

I.4.2.a) Conductivité électrique

La conductivité électrique σ , exprimée en siemens par mètre (S/m) est l'aptitude du revêtement à laisser les charges électriques se déplacer librement, donc à permettre le passage d'un courant électrique. C'est l'inverse de la résistivité électrique ρ ($Ohm.m$). Cette dernière est mesurée soit par la **méthode à quatre pointes** ou par la **méthode de Van der Pauw**. Ces deux méthodes sont expliquées brièvement dans le chapitre suivant.

La conductivité électrique du revêtement joue un rôle important dans la protection cathodique : un revêtement avec une conductivité très satisfaisante pourrait permettre de s'affranchir de l'utilisation des anodes primaires métalliques. Il n'existe pas une valeur seuil de conductivité à partir de laquelle le revêtement peut être considéré comme autonome. Par contre, Orlikowski et al [78] montrent que la conductivité électrique du revêtement doit être supérieure à $0.2 S/m$ pour qu'il soit utilisé comme anode secondaire lors de la PCCI. La norme **EN ISO 12696** [55] ne précise pas une valeur seuil de conductivité du revêtement mais elle propose le critère suivant concernant

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

l'espacement des anodes primaires : "l'espacement des anodes primaires dans le revêtement conducteur doit être tel qu'il peut être calculé ou démontré que les variations du courant anodique dues à la résistance au sein du revêtement, entre les anodes primaires ne dépasse pas $\pm 10\%$ du débit de courant moyen mesuré comme une chute de tension de $\pm 10\%$ ". Ce critère tient compte de la conductivité électrique du revêtement d'une façon implicite car dans le cas d'une tension imposée constante, le courant traversant le revêtement I_r varie dans le sens inverse que celui de la résistance électrique R_r du revêtement (si $R_r \nearrow$ donc $I_r \searrow$). Cette dernière est fonction de la conductivité électrique (Eq.I.42).

$$R_r = \frac{\rho}{t} = \frac{1}{\sigma \times t} \quad (\text{Eq.I.42})$$

R_r : résistance électrique du revêtement (Ohm)

t : épaisseur du revêtement (m)

ρ : résistivité électrique du revêtement ($Ohm.m$)

σ : conductivité électrique du revêtement (S/m)

Donc ce n'est pas uniquement la conductivité électrique qui influe sur la résistance du revêtement, mais aussi l'épaisseur du revêtement. L'intérêt est d'avoir la plus faible résistance possible pour faciliter le passage du courant électrique : cela nécessite une conductivité électrique importante et également une épaisseur convenable au niveau du revêtement. Selon la norme **EN ISO 12696**[55], les revêtements électro-conducteurs utilisés comme anode secondaire doivent être appliqués avec des épaisseurs comprises entre 250 et 500 μm . Lors de l'installation d'un système de protection cathodique au niveau des piles du pont de Virginie [79], l'épaisseur recommandée du film sec pour le revêtement (résine acrylique-carbone) était comprise entre 254 et 381 μm . On rencontre souvent des revêtements commerciaux appliqués avec des épaisseurs beaucoup plus importantes afin de pallier le problème de faible conductivité électrique du revêtement et obtenir une faible résistance.

La conductivité électrique du revêtement est assurée par la poudre-pigmentaire. Pour cette raison, la quantité de poudre-pigmentaire doit dépasser une valeur minimale appelée "seuil de percolation" pour que le revêtement devienne conducteur électriquement. Le seuil de percolation, exprimé en pourcentage massique ou volumique, dépend du type et de la forme de la poudre-pigmentaire.

Darowicki et al [80] ont réalisé des mesures électriques sur des revêtements en résine époxyde avec un pourcentage en masse du graphite (forme sphérique) compris entre 25 et 60 % afin de déterminer la teneur optimale de graphite favorable pour ce composé (Fig.I.31). Le seuil de percolation est aux alentours de 25% et le revêtement est appliqué avec une épaisseur de 300 μm d'épaisseur. Pour des valeurs excédant 45 %, les revêtements deviennent poreux avec une chute de potentiel après 12 jours. Par contre, pour un taux de graphite inférieur à 40 %, le problème se résume par une chute du potentiel après 40 jours environ et un affaiblissement de la conductivité.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

De ce fait, et en tenant compte de tous ces facteurs, on a intérêt à avoir une teneur en graphite comprise entre 40 et 45 % : ces valeurs correspondent à une conductivité électrique entre 5 et 33 S/m . On retrouve une intervalle de conductivité avec le même ordre de grandeurs (entre 10 et 33 S/m) dans les travaux de Helm et Raupach [73] qui ont testé un revêtement électro-conducteur carbone comme étant une anode secondaire (la composition du revêtement n'est pas indiquée).

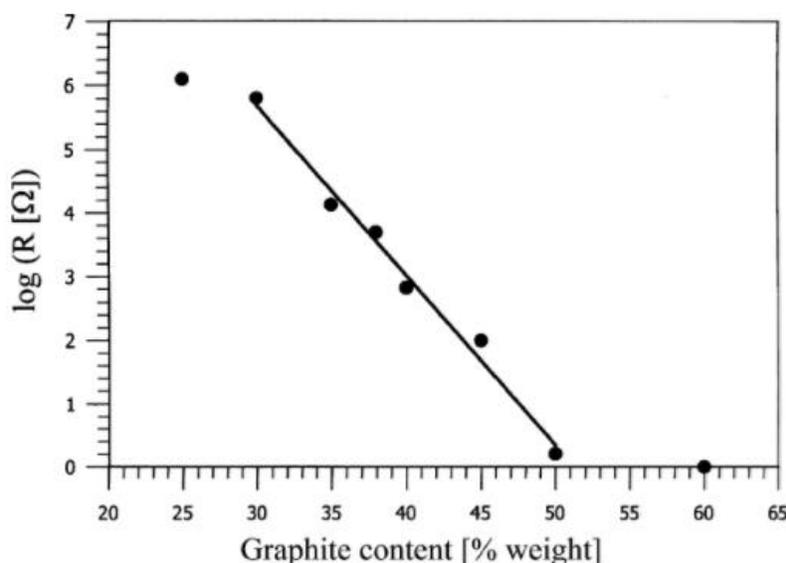


Fig.I. 31- Résistance du revêtement en fonction de la quantité de graphite [80]

Un revêtement formé par un mélange de 70% particules de carbones (préalablement traité) et dispersé dans une résine acrylique a été appliquée pour des essais de PCCI au niveau des piles du pont de Virginie [79] . La conductivité électrique mesurée est comprise entre 12 et 17 S/m .

Des revêtements avec une conductivité électrique supérieure à 100 S/m ont été réalisés par Poltavtseva et al.[71] en utilisant un mélange de graphite avec différentes résines. Un de ces revêtements (CBCC 3) contient aussi des fibres de carbones revêtues du nickel (*NiCCF*). Les formules testées sont illustrées dans le tableau ci-dessous ainsi que les résistivités correspondantes (Tab.I.9).

Samples	CBCC 1	CBCC 2	CBCC 3
Binder	Alkali silicate + magnesium carbonate	Aluminosilicate + polymer	Acrylic resin
Conductive component	Graphite powder	Graphite powder	Graphite + NiCCF
Density (kg/dm^3)	1.33	1.20–1.33	1.05
Solids content (%)	41	48	50
Electrical resistivity (Ωcm)	<1.0	0.3–1.0	<1.0
Surface porosity (%)	<1	1–5	10–20

Tab.I. 9- Conductivités des revêtements testés en S/m [71]

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

L'introduction d'un « filler » activé par l'oxyde de ruthénium peut améliorer les paramètres électriques et électrochimiques du revêtement [81]. L'oxyde de ruthénium se caractérise par une activité électrocatalytique élevée dans le revêtement, il engendre une amélioration des caractéristiques de polarisation et rend le potentiel stable pendant le fonctionnement à long terme. Cela diminue la consommation de l'anode par rapport aux composites contenant exclusivement du noir de carbone lors de la protection cathodique [81].

Les fibres de carbone sont caractérisées par une bonne résistance mécanique, une conductivité électrique importante et une faible densité. Mais leur utilisation en tant que filler conducteur nécessite l'incorporation d'une quantité qui excède 20 % en masse dans la formulation ce qui contribue à une hausse au niveau du coût du produit[82].

I.4.2.b) Adhérence revêtement-béton

L'adhérence du revêtement est une propriété importante pour la protection cathodique car la réaction cathodique a lieu au niveau de l'interface revêtement-béton. Une bonne adhérence est un indice d'une interface revêtement-béton continue et donc d'une réaction de protection cathodique uniforme.

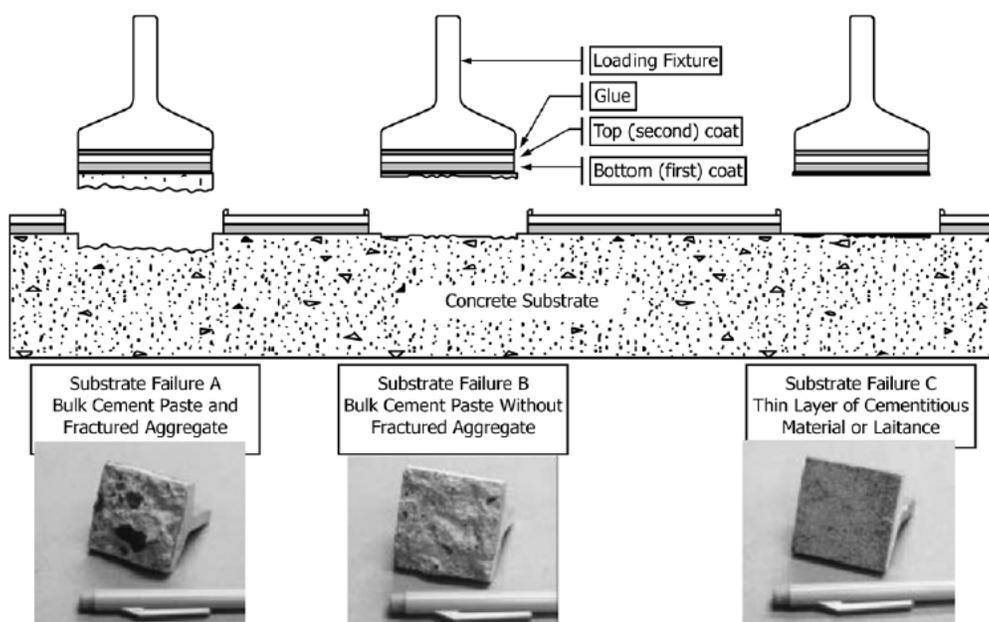


Fig.I. 32- Classification des modes de rupture du support[83]

Selon les recommandations de la **NACE** (TM0105) publiées en 2012[84], l'évaluation de l'adhérence d'un revêtement peut être faite en se basant sur la norme **ASTM D7234** [83]. Conformément à cette norme, l'adhérence doit être mesurée à l'aide d'un testeur d'adhérence par traction sur des surfaces circulaires ou rectangulaires. La méthode consiste à réaliser des incisions aux bords de la surface à tester puis de coller le testeur à l'aide d'une colle adhésive. Une fois le testeur détaché, la classification des modes de rupture est réalisée au niveau du support (Fig.I.32)

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

et au niveau du revêtement (Fig.I.33). A noter qu'une autre méthode normalisée connue sous le nom **ISO 2409** sera utilisée pour évaluer l'adhérence de nos revêtements. Elle sera expliquée en détails dans le chapitre suivant.

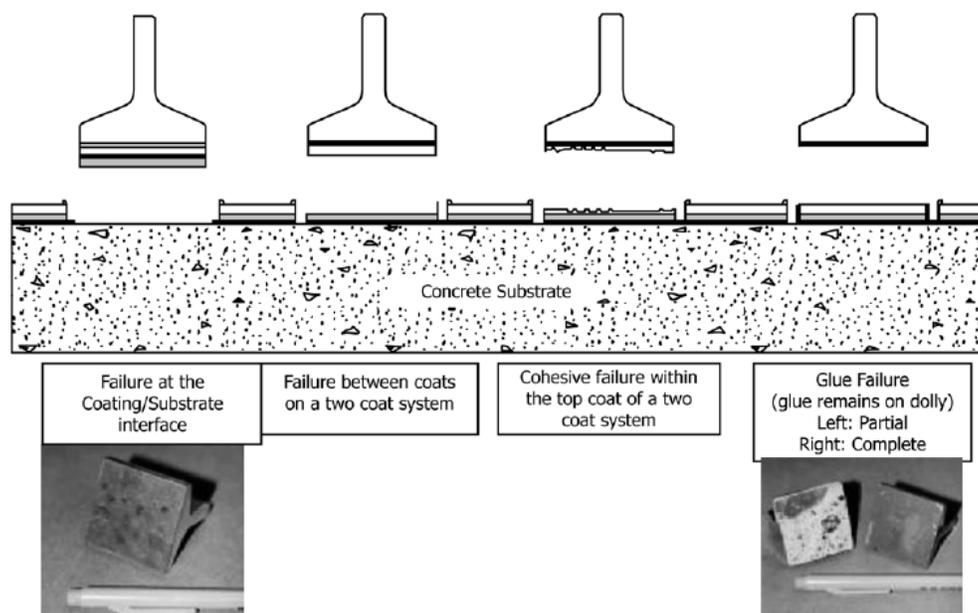


Fig.I. 33- Classification des modes de rupture du revêtement [83]

I.4.2.c) Défaillance et durée de vie

La défaillance d'un système de protection cathodique peut se faire au niveau du courant électrique, des électrodes de référence, des anodes primaires ou secondaires, mais la dégradation au niveau des anodes primaires ou secondaires peut ne pas conduire à un arrêt total de la protection [77]. Par exemple au Royaume-Uni, une dégradation (détérioration) a été observé visuellement au niveau de 700 revêtements électro-conducteurs utilisés dans des systèmes de PCCI, mais les tests de dépolarisation ont montré un comportement normal de ces systèmes [85]. Un total de 105 structures au Pays Bas ont été soumises à une installation d'un système de PCCI entre les années 1987 et 2010 [77] : 65 structures avaient un système comportant un revêtement électro-conducteur tandis que les 40 structures restantes ont été équipées par des anodes en titane (treillis *MMO/Ti* ou anode discrète). 62% des structures testées ont fonctionné parfaitement sans aucune défaillance. Partant des analyses effectuées, un diagramme montrant la probabilité de défaillance de l'anode primaire en fonction du temps est tracé (Fig.I.34). Ce diagramme montre une probabilité négligeable les cinq premières années puis une augmentation de la probabilité qui atteint 90% au bout de 25 ans.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

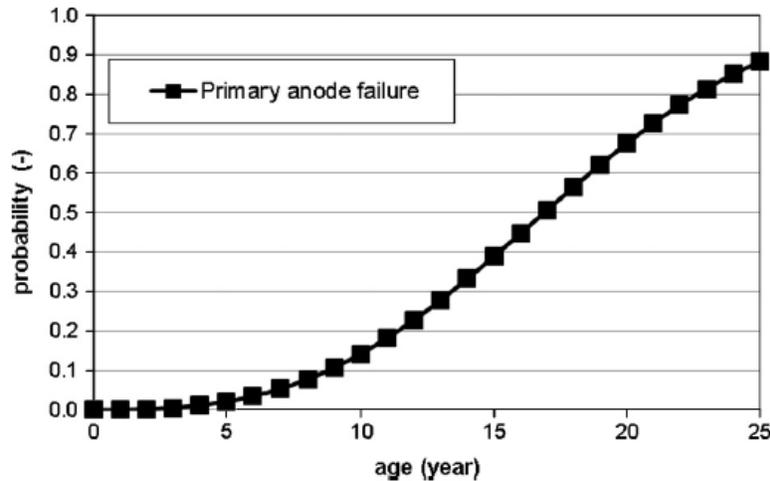


Fig.I. 34- Probabilité de défaillance de l'anode primaire en fonction du temps[77]

Des analyses ont été réalisées aussi au niveau des piles du pont de Virginie pour analyser la dégradation des revêtements électro-conducteurs appliqués en tant qu'anode secondaire[79]. Le taux de détérioration des deux faces de la pile a été estimé par inspection visuelle et par analyse d'image qui consiste à prendre des photos pour chacune des deux faces de la pile, puis transformer les photos en images digitales à l'aide d'un scanner digital afin de les analyser. Les pourcentages d'endommagement au niveau de toutes les piles sont entre 0 et 0.37 % par rapport à la surface totale peinte à l'exception d'une pile qui présente un endommagement de 2.4%. La cause de cet endommagement est l'oxydation des particules de carbone sous champ électrique. Malgré ça, le revêtement électro-conducteur à base de carbone a bien fonctionné au niveau de ce projet. Ce résultat est en accord avec la norme **EN ISO 12696** [55] qui indique que la performance des revêtement ne sera pas affectée lorsqu'ils sont soumis à des défauts isolés inférieurs à $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ par mètre carré. Ces revêtements ont une durée de vie de l'ordre de 15 ans lorsqu'ils sont appliqués d'une façon adéquate [4],[55], [79].

Poltavtseva et al [71] montrent que la durée de vie des revêtements à base de carbone dépend de l'adhérence revêtement-béton. De plus, les propriétés électrochimiques du revêtement peuvent aussi conduire à une dissolution du carbone et impacter la durée de vie du produit. Trois revêtements conducteurs à base de carbone ont été testé par Poltavtseva et al [71]. La méthode photométrique basée sur la détection de dioxyde de carbone par infrarouge après traitement avec une solution minérale acide a été utilisée. Cette méthode montre une dissolution du carbone organique et inorganique très remarquable au niveau du revêtement *CBCC3* (résine acrylique-graphite-fibre de Nickel). Elle est quatre fois supérieure à celle obtenue pour les revêtements *CBCC1* (silicate alcalin-carbonate de magnésium-graphite) et *CBCC2* (aluminosilicate-polymère-graphite). Pour plus de détails concernant ces revêtements, le tableau I.9 résume la composition et la résistivité électrique de ces trois revêtements.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Une réaction a eu lieu au niveau de *CBCC1* entre le carbonate de magnésium présent dans la résine et l'eau qui se trouve dans la solution porale du béton ce qui a conduit à la formation d'hydroxyde de magnésium. Sous condition humide, l'eau provenant de l'environnement extérieure est aussi absorbée par le revêtement ce qui accentue la formation de l'hydroxyde de magnésium et conduit alors à une augmentation du volume de revêtement. Des contraintes internes sont générées, induisant un risque de cloquage et de délamination entre le revêtement et le béton. Pour cette raison, la **NACE** (TM0105) [84] recommande la mesure du *Coefficient de transmission de la vapeur d'eau*. Celui-ci peut être déterminé en se référant à la norme **NF EN ISO 7783** [86] ou la norme **ASTM D1653** [87].

Pour le *CBCC2*, l'absence des produits d'oxydations sur la surface du revêtement indique une stabilité au niveau de la composition chimique contrairement au *CBCC3* dans lequel il y a eu une dissolution du nickel qui est en contact avec l'électrolyte. De plus une grande porosité a été observée au niveau du *CBCC3* ce qui peut engendrer des résistances électriques élevées, empêchant une polarisation adéquate des armatures. Cela montre que les revêtements électro-conducteurs peuvent présenter certains inconvénients [55],[71]: sensibles aux facteurs d'environnement, ne résistent pas à une humidification continue ni à l'abrasion. Donc des problèmes d'écaillage et de perte d'adhérence peuvent avoir lieu.

Polder et al [88] ont conduit des tests par microscopie électronique à balayage et microscopie optique afin de déterminer les caractéristiques de l'interface revêtement-béton et le taux de dissolution du revêtement dans des applications de protection cathodique. Ainsi, l'oxydation des systèmes anodiques peut affecter le revêtement carbone ce qui induit une augmentation de la porosité du revêtement avec risque d'obtention du monoxyde et/ou dioxyde de carbone. De plus, il peut affecter les ions chlorures dans la pâte de ciment conduisant ainsi à un dégagement du dichlore gazeux. Les échantillons testés ont été prélevés sur des bâtiments en Norvège et aux Pays Bas. Ils ont été soumis à une protection cathodique avec un revêtement électro-conducteur formé d'un mélange d'une résine acrylique et de carbone. Un revêtement isolant électriquement a été appliqué par-dessus. L'anode primaire comporte des treillis en argent. Ces tests ont montré que la protection cathodique est efficace et le critère de 100 mV de dépolarisation a été vérifiée pour une tension appliquée entre 1.5 et 2 V. Les densités de courant correspondantes sont comprises entre 0.5 et 1 mA/m² d'acier. Les résultats de la microscopie optique sont illustrés dans le tableau I.10.

Certains échantillons présentent une faible adhérence entre le revêtement et le béton, cela semble avoir lieu dès le début. En plus, aucun signe de dissolution ni de réaction chimique n'est présent, même aucune détérioration à l'interface siège des réactions électrochimiques. De plus aucune variation de la porosité du revêtement conducteur a été constatée. Des carbonatations locales au niveau de la pâte de ciment et quelques microfissures ont été observées en dessous de l'interface. Selon les auteurs [88], ces microfissures ont eu lieu à cause de l'effet gel-dégel et ne résulte pas de la protection cathodique. La microscopie électronique à balayage montre des fissures inférieures à

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

1 μm entre la pâte et le revêtement ce qui est considéré comme étant un écart négligeable. De ce fait, les échantillons testés peuvent avoir une durée de vie largement supérieure à 10 ans.

Sample code	Condition of coating	Coating-concrete bond	Description and general remarks
NO1 1991	Intact, no evidence of damage	Excellent; no evidence of de-bonding	Coating is continuous over the entire surface; coating-concrete bond is very good; no visual damage to coating
NO2 1991	Intact; identical to NO1	Very good	Coating is continuous and bond is very good; no damage to coating
GL1 1993	Intact, no evidence of damage	Moderate	Coating is continuous over the entire surface but locally bond is absent
GL2 1994	Intact, no evidence of damage	Moderate to poor	Identical to GL1
GL3 1995	Local tearing (due to sample removal or preparation)	Moderate to poor	Coating is not continuous; there is clear evidence of tearing and local absence of bonding over the entire surface
GL4 1996	Intact, no evidence of damage	Moderate to poor	Identical to GL1 and GL2
GB5 1999	Intact, no evidence of damage	Reasonably good	Coating is continuous; coating-concrete bond is quite good; no visual damage to coating

Tab.I. 10- Etude par microscopie optique d'un revêtement carbone [88]

La durée de vie des revêtements électro-conducteurs dépend aussi de la densité du courant de protection. Une faible densité de courant augmente la durée de vie de ces revêtements mais la polarisation des armatures peut être insuffisante (le courant de corrosion entre les sites actifs et passifs n'est pas annihilé) ce qui signifie que la protection n'est pas assurée. Par contre, dans le cas d'une forte densité de courant, la dégradation du revêtement est accélérée ce qui diminue la durée de vie des revêtements. Pour cette raison, la norme **EN ISO 12696** [55] recommande l'utilisation d'une densité de courant inférieure ou égale à 20 mA/m^2 d'acier dans le cas d'une PCCI avec des revêtements électro-conducteurs. Des essais réalisés par Poltavtseva et al [71] montre une stabilité au niveau de la résistance électrique et au niveau du potentiel des revêtements électro-conducteurs carbone avec une densité de courant égale à 20 mA/m^2 .

Lorsque le revêtement n'est pas protégé par une couche isolante, la tension imposée doit être inférieure à $24 \pm 0.1 \text{ V}$ pour éviter tout problème de sécurité par un contact humain ou animal. Chess et broomfield [3] ont étudié la tension nécessaire au niveau d'un revêtement électro-

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

conducteur carbone après deux ans de protection pour assurer un courant de 10 mA/m^2 d'acier. Une comparaison par rapport à d'autre type d'anode a eu lieu dans le cas d'un béton contaminé par les chlorures (Tab.I.11). On remarque que la tension nécessaire dans le cas des anodes de type revêtement électro-conducteur est plus importante (8 – 15V) que dans le cas des anodes sous forme de treillis (4V) ou sous forme des anodes discrètes (6V). La tension dépend même du type du revêtement : dans le cas d'un revêtement en phase aqueuse la tension est entre 8 et 15 V tandis qu'un revêtement en phase solvant nécessite une tension de 8V.

<i>Anode type</i>	<i>Typical driving voltage required after 2 years (V)</i>
Mesh and gunite	4
Ribbon in slot	6
Solvent-based conductive coating	8
Water-based conductive coating	8–15
Discrete anode	6 (2V of which is pre-resistor)
Sprayed zinc	>15
Conductive mortar proprietary system	8

Tab.I. 11- Tension nécessaire pour maintenir 10 mA/m² d'acier selon le type d'anode [3]

D'après tout ce qui précède, on peut conclure que la défaillance au niveau des revêtements électro-conducteurs peut entraîner des problèmes d'adhérence et d'écaillage. Leur durée de vie peut atteindre 15 ans lorsqu'ils sont appliqués d'une façon adéquate [4], [55], [79]. Ces résultats ne sont pas une règle générale car plusieurs paramètres entrent en jeu : densité du courant imposé, exposition de la structure...

I.4.3. Systèmes brevetés et exemples d'application

Une des applications des revêtements électro-conducteurs en tant qu'anode secondaire a eu lieu au niveau des piles du pont de Virginie [79] en béton armé. Les piles sont enterrées dans la terre dans un milieu non marin. L'anode à utiliser dans ce projet doit satisfaire les conditions suivantes : électro-conductrice, peu coûteuse, simple à mettre en œuvre et à maintenir, capable de s'oxyder sans détérioration significative. D'où le choix d'adopter un mélange de particules de carbone traité d'une façon spécialisé (le traitement n'est pas précisé par les auteurs) dispersé dans une résine acrylique diluée dans l'eau. La formule utilisée ainsi que les propriétés et les conditions d'application du produit sont détaillé dans le tableau I.12. L'épaisseur recommandée du film sec est comprise entre 254 et 381 μm . La conductivité électrique mesurée est comprise entre 12 et 17 S/m . Les piles de ce pont se présentent sous deux formes géométriques différentes ce qui a abouti à deux systèmes avec deux configurations différentes.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Pigment	Specially treated non-graphite carbon
Binder	Acrylic
Color	Black
Carrier (solvent)	Water
Density	Approximately 1.56 g/cc (13 lb/gal)
Solids (by weight)	73%
Solids (by volume)	67%
Viscosity	6,000-10,000 cps (Brookfield RVT)
pH	8.5
Flash point	None
Linear resistance	5.9-7.9 Ω /cm (15-20 Ω /in), point-to-point, at 10 mil dry-film thickness
Recommended thickness	0.254-0.381 mm (10-15 mil)
Application conditions	Air temperature at least 10°C (50°F) Relative humidity less than 80%
Theoretical coverage	26.2 m ² /l at approximately 0.025-mm thick (1,072 ft ² /gal at approximately 1 mil)
Actual coverage	2.44 m ² /l (100 ft ² /gal)

Tab.I. 12- Propriétés du revêtement électro-conducteur-Pont de Virginie[79]

Les composants des systèmes anodiques sont les mêmes et la construction des deux systèmes a été établie de la façon suivante :

1. Extraction du béton endommagé, sablage des armatures corrodées puis application du béton projeté
2. Test de la continuité électrique au niveau du réseau d'armatures dans chaque pile à l'aide d'un multimètre : cette continuité est assurée entre deux barres lorsque la résistance entre elles est inférieure à 1 Ω ou lorsque la différence de potentiel ne dépasse pas 1 mV
3. Test de la continuité électrique au niveau des composants métalliques du système (boulon d'ancrage...)
4. Réalisation d'une mise à la terre du système électrique puis installation des électrodes de références graphite dans chaque pilier
5. Recouvrement des zones excavées avec du mortier
6. Isolation électrique des fils métalliques à la surface du béton pour éviter les courts-circuits
7. Recouvrement des bords des accessoires métalliques et du béton entourant avant application du revêtement pour éviter les courts-circuits
8. Réalisation des ouvertures carrées de 7.6 cm de côté pour effectuer des mesures de potentiel dans les zones non peintes. Ces ouvertures doivent être protégées lors de l'application du revêtement

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

9. Installation de l'anode primaire : six fils Platine-Niobium-Cuivre ayant 0.79 mm de diamètre sont collés avec une bande de maille adhésive. Cet ensemble sera recouvert par une pâte conductrice.
10. Application du revêtement électro-conducteur jouant le rôle d'une anode secondaire avec une épaisseur du film humide allant de 381 à $508\ \mu\text{m}$. L'application est faite en deux couches par pinceau et rouleau, la surface d'application est nettoyée par sablage.
11. Application d'un revêtement de protection à base d'acrylique
12. Installation d'un système de conduite en PVC afin de faciliter le branchement et la connexion des câbles électriques.
13. Inspection des câbles électriques
14. Réglage des générateurs électriques
15. Vérification mensuelle du critère de dépolarisation de 100 mV pendant 4 ou 24h

Le système anodique est présenté en détail dans la Figure I.35

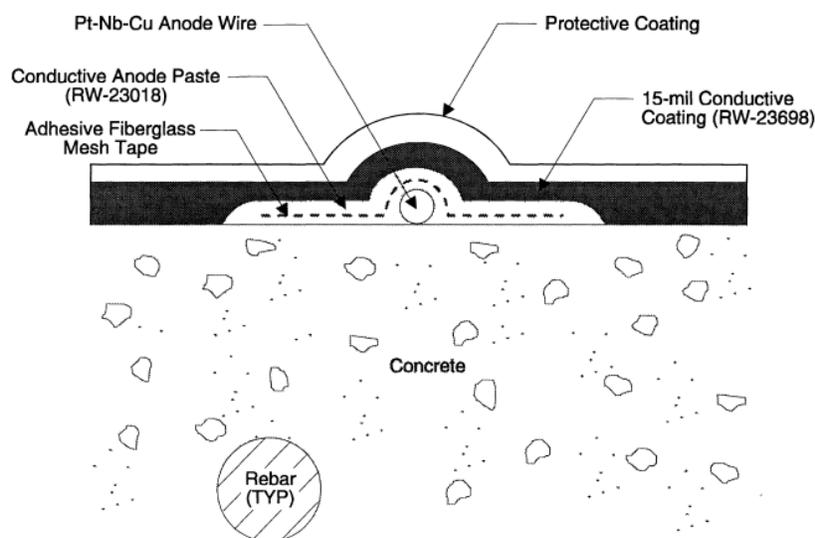


Fig.I. 35- Détails du système anodique [79]

En résumé, 10 piles ont été soumises à des circuits identiques au système 1 et 14 piles au système 2 ce qui correspond à une totalité de 24 piles. L'installation et la géométrie des systèmes 1 et 2 sont présentés dans la figure I.36. Une électrode portable de type Cu/CuSO_4 a été utilisée pour mesurer les potentiels à la surface du béton.

Concernant la polarisation du système 1, un courant initial entre 0.79 et 2.48 mA/m^2 d'acier a été appliqué. Seulement quatre circuits n'ont pas vérifié le critère de 100 mV de dépolarisation. Deux de ces quatre ont pu atteindre ce critère après augmentation du courant (la nouvelle densité

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

de courant n'est pas précisée). Les deux restants avaient un dysfonctionnement au niveau des composants électriques du circuit.

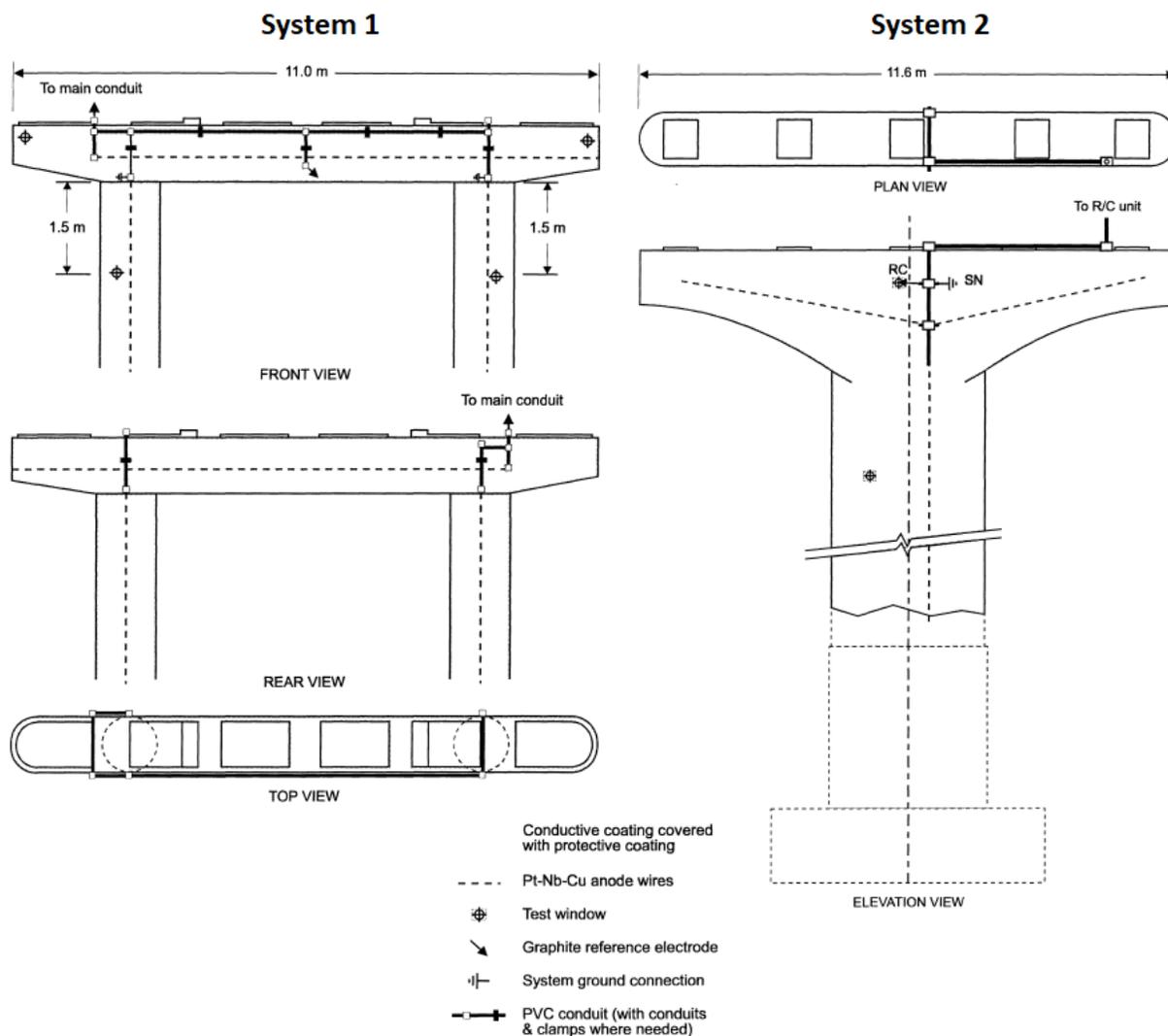


Fig.I. 36- Détails des deux systèmes de protection [79]

Pour le système 2, une résistance élevée ($70\text{ k}\Omega$) a été mesurée au niveau d'une électrode de référence graphite sur une pile. Cette résistance n'a pas gêné la dépolarisation. De plus, une grande différence de potentiel entre les deux faces du pilier a été remarquée au niveau de 2 piles. Les autres ont gardé quasiment les mêmes valeurs. Une dépolarisation supérieure à 100 mV a été mesurée au niveau de la plupart des piles.

Des systèmes anodiques commerciaux avec des revêtements électro-conducteurs existent et certains d'entre eux sont brevetés. Dans la suite, on présente les systèmes rencontrés dans notre recherche bibliographique. Il peut y avoir d'autres systèmes existant mais non cités dans ce paragraphe.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

$CAST^{3+}$ est un exemple d'un système anodique commercial développé par la société CAS [89]. Ce produit est une version développée du $CAST^+$ qui est un revêtement à base d'aluminosilicate. Le $CAST^{3+}$ est un revêtement composite appliqué en deux couches à l'aide d'un rouleau ou d'un pistolet. Il peut aussi s'appliquer sur un béton humide à des températures supérieures à $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Avant application, les surfaces de béton doivent être traitées par un primaire (primer CAP 60) afin d'assurer une bonne conductivité et une bonne adhérence avec le béton. Le $CAST^{3+}$ est caractérisé par les propriétés suivantes : résistant aux intempéries, aux cycles gel-dégel, à l'humidité, peut être appliqué avec des revêtements acryliques classiques ou avec l'époxy. Il peut aussi agir comme étant une barrière empêchant la pénétration des chlorures. La bonne circulation du courant électrique est assurée par une anode primaire de type (Fig.I.37) :

- **CNP** (Citrate-Nitrate route) si la densité du courant excède 10 mA/m^2 et/ou le $CAST^{3+}$ est exposé à un milieu extérieur.
- **APR** (Adhesive Primary Ribbon) si la densité du courant est inférieure à 10 mA/m^2 et/ou le $CAST^{3+}$ est sous abri.

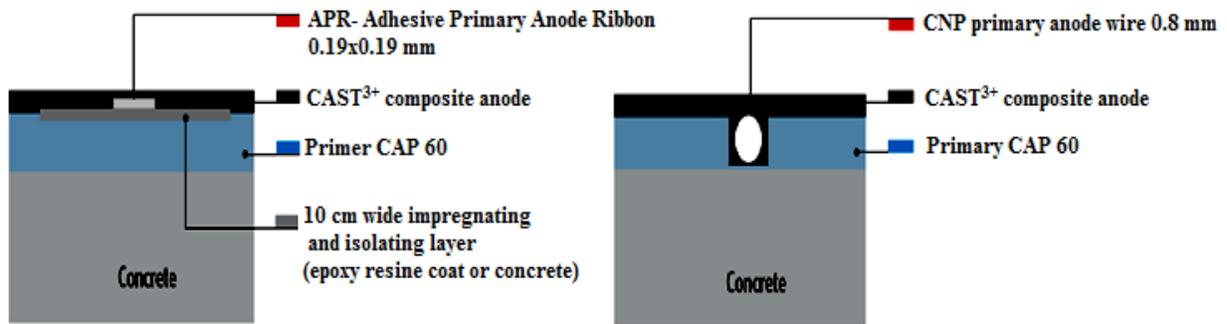


Fig.I. 37- Système anodique $CAST^{3+}$ [89]

Des applications de $CAST^{3+}$ ont eu lieu sur des piscines et des viaducs corrodés aux Pays Bas. Une étude réalisée par la Fédération Allemande des associations de recherche industrielle (AIF) montre que le graphite constituant ce revêtement n'a subi aucune oxydation.

A partir de ce produit, la société CAS a soumis un brevet sous le nom **Matrice composite microcapillaire électro-conductrice et le procédé permettant de la produire** portant le numéro **EP1068164 B1** [90]. Cette invention, publiée en 2001 a été conçue par Schwarz Wolfgang et brevetée en Europe et dans d'autres pays. L'invention concerne une matrice composite microcapillaire électro-conductrice, obtenue par application d'un revêtement sur du mortier ou du béton, servant comme anode lors de la protection cathodique des structures en béton armé. Cette matrice composite contient au moins l'un des composés suivants :

- Aluminosilicate de la formule brute $a(M_2O) b(Al_2O_3) c(SiO_2)$, avec un rapport c/b de l'ordre de 1 à 40, de préférence de l'ordre de 5 à 20 et un rapport a/b de 1 à 25, de préférence de l'ordre de 5 à 15, avec $M = Li, Na, K$.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

- Complexe alumino-hydroxo de la formule brute $M_x Al(OH)_y$, x étant compris entre 1 et 3 et y entre 4 et 6, avec $M = Na$ ou K .
- Phosphate d'aluminium, de préférence phosphate d'aluminium condensé, en relation avec des silicates alcalins solubles dans l'eau.

La conductivité électrique du revêtement est assurée par les poudres-pigmentaires conductrices à base de métaux nobles, métaux revêtus de métaux nobles, de TiO_x (où x est inférieur à 2), SnO_2 , mais de préférence le noir de carbone. Pour une conductivité électrique comprise entre 4 et 20 S/m , la teneur en poudre pigmentaire doit être entre 30 et 80 % en volume.

Un autre brevet a été déposé par la société **Zeneca** en 1995 sous le numéro **EP0581433 B1**. Il porte le nom **Système de protection cathodique comprenant un revêtement électro-conducteur et composition de revêtement pour celui-ci** [91]. Cette invention recommande l'utilisation de particules de carbone sous forme sphériques, paillettes ou fibres. Mais il est préférable d'utiliser des fibres ayant une longueur comprise entre 0.1 et 25 mm. Quel que soit le type des particules de carbone, elles doivent avoir un pourcentage en masse compris entre 0.5 et 40 % de façon à obtenir une conductivité entre 5 et 105 *Siemens/m*. L'épaisseur du revêtement doit être entre 600 et 800 μm . Comme la protection cathodique conduit à une acidification au niveau de l'anode ou à la surface du béton, il est nécessaire d'avoir des composés alcalins ayant un pourcentage en masse entre 0.1 et 50 %. Le cloquage du revêtement peut être réduit par l'utilisation d'un polymère organique insoluble dans l'eau (par exemple polyéthylène ou styrène). Des fillers ($CaCO_3$, $BaSO_4$ et le mica), des composés alcalin (TiO_2), des plastifiants, des stabilisants de lumière, et des antioxydants peuvent aussi être ajoutés à cette composition. Comme les exemples précédents, le revêtement électro-conducteur joue le rôle d'une anode secondaire, l'anode primaire peut être des anneaux métalliques qui ont pour but d'assurer une bonne circulation du courant électrique.

INGREDIENT	% by weight
Water	24
primal AC235K (1)	38
Preservatives (2)	0.9
monoethyleneglycol	5
cellulose thickner	0.3
potassium tripolyphosphate	0.2
nickel coated carbon fibre (3)	1.1
angitan 218	0.5
polyvinyl alcohol	5
mica	18
bariumhydroxide	7

(1) a polyacrylate resin available from Rohm & Hass

(2) a mixture of carbendazim and N-octylisothiazolin-3-one (available from Thor Chemicals (UK) Ltd and hexahydrotriazine (available from Riedel de Haen).

(3) available from Vaporfab Inc.

Tab.I. 13- Composition du revêtement électro-conducteur [91]

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Un exemple de cette invention avec des fibres de nickel revêtues de carbone mélangées dans une résine en phase aqueuse est illustrée dans le tableau I.13. Cette anode est appliquée en 3 couches à l'aide d'un rouleau (épaisseur entre 400 et 800 μm pour chaque couche) sur des prismes de dimension $24 \times 13 \times 4 \text{ cm}$ avec une anode primaire sous forme d'un anneau platine-niobium de diamètre 1.65 mm placé entre les deux premières couches. Pour connaître l'efficacité du revêtement, une étude comparative a été établie avec un revêtement commercial à base de carbone exposé aux mêmes conditions (Tab.I.14).

Days	current (mA)	potential (v)	
		carbon loaded solvent based paint	Ni/C fibre water based paint
1	2.5	1.23	0.87
10	2.5	1.50	2.01
11	5	7.30	2.47
12	5	12.00	
13	5	17.00	4.18
20	5	>20	5.21
25	5		6.58
31	5		9.29
33	5		11.61

(*) RILEM: Reunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de recherches sur les Matériaux et les constructions. (see also EN 196).

Tab.I. 14- Comparaison entre deux types de revêtement électro-conducteur[91]

Un courant initial de 2.5 mA est appliqué sur les deux systèmes. L'augmentation de ce courant après 11 jours entraîne une hausse remarquable au niveau des potentiels pour le revêtement contenant du carbone en phase solvant. Cela met en évidence une perte de conductivité plus importante au niveau du revêtement carbone par rapport au revêtement inventé.

Un autre exemple d'un revêtement électro-conducteur commercial a été réalisé par la société australienne SRCP. Zebra [92] est un revêtement commercial utilisé avec d'autres éléments afin de constituer un ensemble anodique lors de la PCCI. En se référant à la société, ce système a été breveté aux Etats-Unis en 2005 sous le nom **US Patent 6855199 B1**. Ce revêtement est formé par un mélange contenant des silicates et du carbonate de calcium alcalin dans lequel on introduit du graphite correspondant à 41 % en masse de l'ensemble. Zebra peut être appliqué pour des températures comprises entre 10 et 30 °C. De plus, son utilisation nécessite des densités de courants inférieures à 20 mA/m² d'acier et des tensions ne dépassant pas 2.2 V.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Ce système est utilisé depuis plus de 10 ans et se met en œuvre de la manière suivante :

1. Enlever le béton endommagé (s'il existe)
2. Installer une électrode de référence manganèse pour mesurer le potentiel des armatures.
3. Nivelier la surface en utilisant un béton de même résistivité que l'ancien béton
4. Installer une bande PDR (power distribution ribbon) d'épaisseur 2 *mm* et longueur 100 *mm* avec un anneau de 30 *mm* de diamètre et d'épaisseur 2 *mm*
5. Traiter la surface avec du sable projeté afin de libérer la surface des impuretés (huile, graisse ...)
6. Appliquer le revêtement ZEBRA ayant la forme des bandes de 10 *cm* de largeur sur les bandes PDR installées
7. Coller les rubans conducteurs « PDR Tape » par-dessus le revêtement pour faciliter le passage du courant
8. Appliquer les fils métallique « PDR » jouant le rôle d'une anode primaire
9. Appliquer le revêtement ZEBRA ayant la forme des bandes de 25 *cm* de largeur et espacées d'une distance de 5 *cm*
10. Le Zebra PDR est revêtu avec un liant pour isoler le système
11. Application de trois revêtements pour assurer l'adhérence, l'étanchéité et l'apparence du système

Un schéma explicatif de la séquence d'installation du système est présenté ci-dessous (Fig.I.38). La figure I.39 présente un exemple d'application d'une anode de type Zebra au niveau d'un parking. On remarque que l'installation des systèmes anodiques avec revêtements électro-conducteurs commerciaux est très compliquée surtout pour installer les anodes primaires : plusieurs matériaux sont placés avant et après application du revêtement pour faciliter le passage du courant. Cela montre que le développement d'un revêtement suffisamment conducteur est nécessaire pour ce type de protection cathodique.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

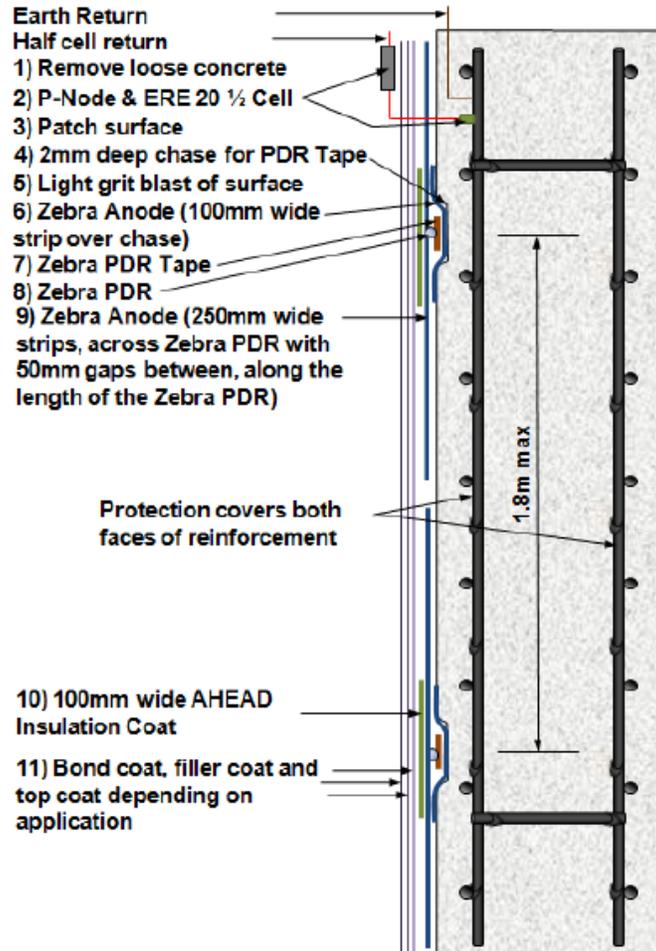


Fig.I. 38- Séquence d'installation du système Zebra [92]

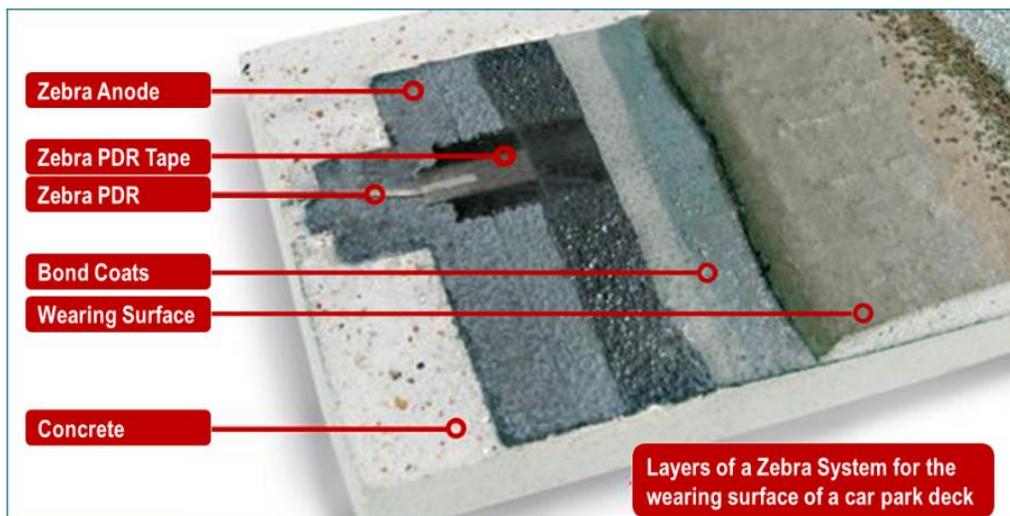


Fig.I. 39- Exemple d'application de l'anode Zebra [92]

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

I.4.4. Revêtements électro-conducteurs hors protection cathodique

Dans les paragraphes précédents, les revêtements électro-conducteurs utilisés comme anode secondaire lors de la PCCI ont été présentés. On remarque que tous ces revêtements sont formulés à partir des poudres-pigmentaires de carbone. Par contre, il existe aussi d'autres revêtements électro-conducteurs qui sont utilisés dans des domaines autres que la protection cathodique. Ces revêtements sont utilisés lors de la production ou la réparation de certains appareils électroniques ou pour l'évacuation des charges statiques accumulées sur un avion lors de la foudre. La conductivité électrique de ces revêtements est assurée soit par des poudres-pigmentaires métalliques ou en carbone. Une attention particulière est donnée aussi aux poudres-pigmentaires métalliques qui peuvent aussi servir pour la formulation des revêtements électro-conducteurs.

Mayne et Evans [93], [94] ont mesuré la résistance de pastilles de certains poudres-pigmentaires métallique par frittage. Ils ont montré que la poudre de magnésium et la poudre de zinc sont suffisamment conductrices tandis que la poudre d'aluminium possède une résistance assez élevée causé par la pellicule isolante d'alumine qui enrobe les particules. Ces poudres-pigmentaires ont été utilisées pour formuler des revêtements à base de vernis polystyrénique : seul le revêtement avec 96% de zinc a conservé sa conductivité électrique. Le magnésium qui semblerait convenir, conduit à une résistance électrique élevée du film, peut être en raison de la résistivité élevée de l'oxyde de magnésium (MgO).

Le modèle idéal de Scher et Zallen[95] pour des particules sphériques métalliques parfaitement dispersées prévoit un seuil de percolation de 15% en volume dans une matrice isolante. Hu et al [96] ont montré que les poudres-pigmentaires métalliques doivent être utilisées avec des proportions élevées ($\geq 20\%$ en masse) ce qui contribue à une hausse du prix du produit et peut causer des problèmes d'oxydation dans certains cas. En revanche, le carbone (sous différentes formes : noir du carbone, fibre de carbone et nanotube de carbone) est caractérisé par une bonne conductivité électrique mais inférieure à celles des poudres-pigmentaires métalliques dans la plupart des cas.

Des poudres nano composites de cuivre et de nanotube de carbone déposés par procédé de dépôt électrostatique ont été testés par Daouch et al[97]. La limite d'élasticité du produit augmente avec le taux de nanotube de carbone sauf dans le cas où le pourcentage en volume des nanotubes est égal à 20%. La conductivité électrique de ce mélange est égale à $2.9 \times 10^7 S/m$.

Un tableau récapitulatif (Tab.I.15) présente des exemples de revêtement électro-conducteur en indiquant leurs domaines d'applications, leurs conductivités électriques et les problématiques pour ce genre de revêtement. La conductivité électrique de ces revêtements peut aller de $10^{-2} S/m$ à $10^6 S/m$.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

Revêtement électro-conducteur	Domaine d'application	Conductivité électrique (S/m)	Problématique
Colle polyamide-imide chargée d'argent [98]	Collage des circuits électriques	3×10^5	Faiblement toxique et peut affecter la peau
Polypyrrole (polymère conducteur électronique) [99]	Aéronautique	600	Dégradation du polypyrrole par réaction avec $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou avec FeCl_3 qui affecte la conductivité électrique.
Polypyrrole, époxy[99]		0.3	
Polypyrrole, époxy, tissu de carbone [100]		0.01	Influence de la température, de l'humidité et des rayons UV.
Ethylène-diamine, nanotube de carbone, argent[101]	Aéronautique, automobile, électrique et télécommunications	0.033	Formulation compliquée et nécessite une simplification pour qu'elle soit appliquée à l'échelle industrielle.
Aluminium dopé d'oxyde de zinc (film transparent) [102]	Dispositifs optoélectroniques (écrans tactile, cellule solaire ...)	1.4×10^5	
Revêtement multicouche Nanotube de carbone/argent/aluminium dopé d'oxyde de zinc[103]		5×10^5	
Polyacrylate, nanotube de carbone (10%) [104]	Couverture des tables chirurgicales, tissus de radiation électromagnétique, textile ...	42	L'introduction des nanotubes entraîne une augmentation de la viscosité du produit.

Tab.I. 15- Exemples de revêtements électro-conducteurs et leurs domaines d'application

I.5. Conclusion et objectifs

Dans ce chapitre, le mécanisme de corrosion dans le béton armé a été présenté. Il a été démontré que la corrosion est presque toujours galvanique dans le béton armé. La modélisation du phénomène de corrosion a été traitée également : un travail est nécessaire au niveau des modèles et des simulations numériques existantes pour obtenir des modèles réalistes et qui tiennent compte de la complexité du phénomène de corrosion dans le béton armé. Un développement au niveau des méthodes de diagnostic est aussi nécessaire pour prédire le comportement des structures corrodées et prévoir les techniques de réparations les plus adéquates. Ces dernières ont été détaillées aussi, surtout la protection cathodique (PCCI ou PCCG) qui présente des avantages en comparaison avec

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

les autres méthodes. On remarque que les anodes de type revêtement électro-conducteur présentent une facilité de mise en œuvre et un coût moins élevé que les autres types d'anode. De plus, ces revêtements n'exigent pas un dimensionnement structurel complémentaire des ouvrages vu son poids négligeable. Le tableau I.16 montre les avantages et les inconvénients apportés par les revêtements électro-conducteurs en comparaison avec les autres types d'anodes lors de la PCCI.

	Anode	Avantages	Inconvénients
1	Treillis titane	<ul style="list-style-type: none"> • Longue durée de vie • Distribution uniforme du courant • Nécessitent un faible câblage pour l'installation 	<ul style="list-style-type: none"> • Poids non négligeable, donc une charge supplémentaire à prendre en compte.
2	Anode discrète noyée dans le béton	<ul style="list-style-type: none"> • Longue durée de vie • Poids négligeable par rapport à la structure 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite un forage pour placer les anodes • Obligation de faire des saignées pour les câbles de liaison
3	Revêtement électro-conducteur	<ul style="list-style-type: none"> • Poids négligeable par rapport à la structure • Facilité de mise en œuvre 	<ul style="list-style-type: none"> • Temps de vie limité (15 ans) • Faible conductivité électrique • Vieillessement dû aux conditions environnementales

Tab.I. 16- Avantages et inconvénient de quelques types d'anodes

A partir de tout ce qui a été présenté, le but de cette thèse est de développer des revêtements suffisamment conducteurs et autonomes pour s'affranchir de l'utilisation des anodes primaires métalliques lors de la PCCI. La méthode de formulation consiste à disperser des poudres-pigmentaires métalliques ou en carbone dans une résine acrylique ou polyuréthane. Un banc de mesure de conductivité électrique des revêtements par deux méthodes différentes est mis en place dans cette thèse. Cela permet de déterminer les revêtements les plus conducteurs, et par conséquence les plus autonomes. Des propriétés importantes comme l'adhérence et l'épaisseur du revêtement sont aussi déterminées.

Les revêtements les plus satisfaisants sont sélectionnés pour la campagne expérimentale. Cette dernière a pour but de montrer l'efficacité des revêtements développés par l'étude de :

- L'effet du revêtement électro-conducteur sur un système de corrosion libre.
- La distribution spatiale du courant imposé sur un système à un lit d'armatures passives pour déterminer les facteurs limitants, l'effet de la résistivité électrique du mortier et celle du revêtement.
- La distribution spatiale du courant de prévention/protection imposé sur un système à deux lits d'armatures. L'effet de masque est aussi étudié et une approche de simulation numérique est proposée.

Chap.I

Corrosion : phénomène, diagnostic et traitement

- L'efficacité vis-à-vis des systèmes existants de PCCI tout en proposant un système anodique innovant avec deux revêtements en bicouche.
- L'efficacité vis-à-vis du critère empirique de dépolarisation

Après vérification de l'efficacité et de la faisabilité des systèmes de PCCI en utilisant les revêtements électro-conducteurs développés, des éléments d'évaluation de la durabilité de ces revêtements sont présentés. L'évaluation peut se faire à la surface du revêtement au cours de l'essai d'une façon non destructive par : inspection visuelle, suivi du potentiel électrochimique et mesure de la conductivité électrique. En plus, il y a possibilité de réaliser une inspection par imagerie plus précise au niveau de la surface du revêtement et au niveau de l'interface revêtement-béton : après la fin de l'essai, des échantillons cubiques de 1 *cm* de côté sont prélevés et visualisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Des explications et des hypothèses concernant les résultats obtenus sont aussi proposées. A la fin de la thèse, les conclusions et les perspectives sont présentées.

CHAPITRE II
PCCI : conception de revêtements électro-conducteurs
autonomes

II.1. Introduction

Cette partie présente la formulation de revêtements électro-conducteurs et la détermination de leurs propriétés. La méthodologie de formulation est présentée au début de ce chapitre. Les revêtements qui présentent une facilité d'application et d'étalement sont testés afin de déterminer leur faisabilité en tant qu'anode. Les propriétés à tester sont les suivantes : épaisseur du film sec, conductivité électrique et adhérence revêtement-support. Trois revêtements sont sélectionnés parmi les revêtements testés pour pouvoir étudier leur aptitude et leur comportement en tant qu'anode autonome lors de la PCCI.

II.2. Méthodologie de formulation

Les formulations réalisées sont basées sur l'une des matrices organiques suivantes : résine acrylique, résine polyuréthane en mono composant ou résine époxy en bi-composant. Dans ces matrices, on incorpore des poudres-pigmentaires conductrices qui, dans notre cas sont soit des poudres-pigmentaires métalliques soit des fibres de carbone. Le terme "poudres-pigmentaires" est utilisé dans la suite pour désigner les poudres conductrices utilisées. Le tableau ci-dessous (Tab.II.1) présente les différents types des poudres-pigmentaires testés.

Types des poudres-pigmentaires	
Aluminium	Etain
Aluminium revêtu argent	Nickel
Carbone	Mica revêtu d'oxyde d'étain
Cuivre	Titane
Cuivre revêtu argent	Zinc

Tab.II. 1- Types des poudres-pigmentaires testés

Afin que le revêtement soit conducteur électriquement, il faut que la quantité des poudres-pigmentaires dépasse une quantité minimale qui correspond au "seuil de percolation". Cette valeur peut être déterminé expérimentalement en réalisant des revêtements avec différents pourcentages massiques des poudres-pigmentaires. Puis des mesures de conductivité électriques sont réalisés pour tracer la conductivité en fonction du pourcentage massique et déterminer cette valeur seuil (Fig.II.1).

Pour pouvoir mesurer la conductivité électrique, il faut appliquer le revêtement avec une épaisseur uniforme sur un support isolant. L'application est faite par l'un des appareils suivants :

- Un applicateur manuel de type *Bird* © (Fig.II.2.a) qui assure une épaisseur de 200 μm du film humide
- Un applicateur automatique de type *Elcometer 4340* © accompagné d'un barreau métallique (Fig.II.2.b) qui assure une épaisseur de 120 μm du film humide

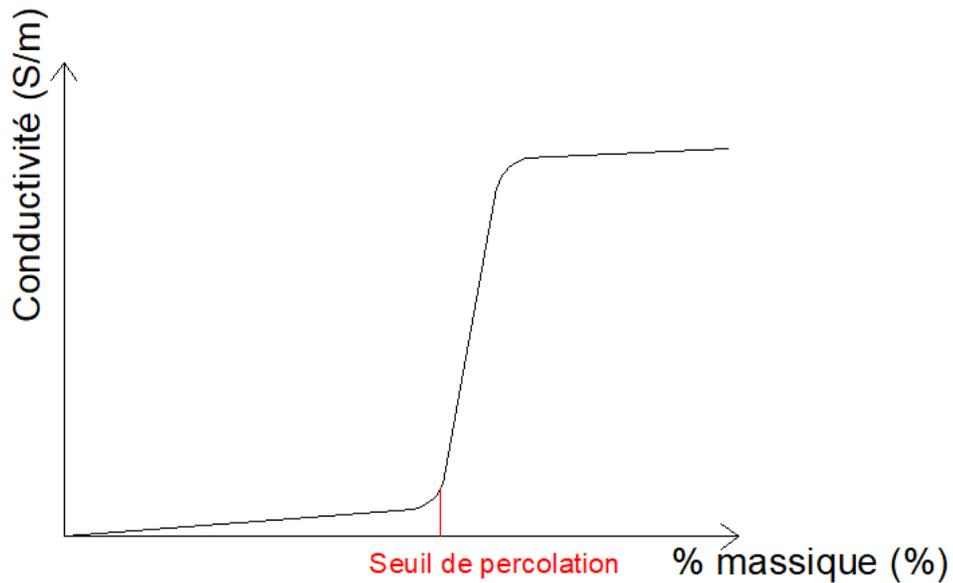


Fig.II. 1- Seuil de percolation



Fig.II. 2- Application par : a-applicateur Bird b-barreau métallique

Une discontinuité du film est observée au niveau de certains mélanges (Fig.II.3-a), d'où la nécessité d'ajouter des additifs. Plusieurs additifs doivent être testés pour améliorer la formulation et assurer un film continu (Fig.II.3-b). Pour des raisons de confidentialité, les additifs utilisés ne seront pas présentés.

Le travail de formulation nécessite beaucoup du temps pour tester 10 différents types des poudres-pigmentaires ayant une diversité de formes et de dimensions. Pour cette raison, on va s'affranchir de la détermination du seuil de percolation.

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

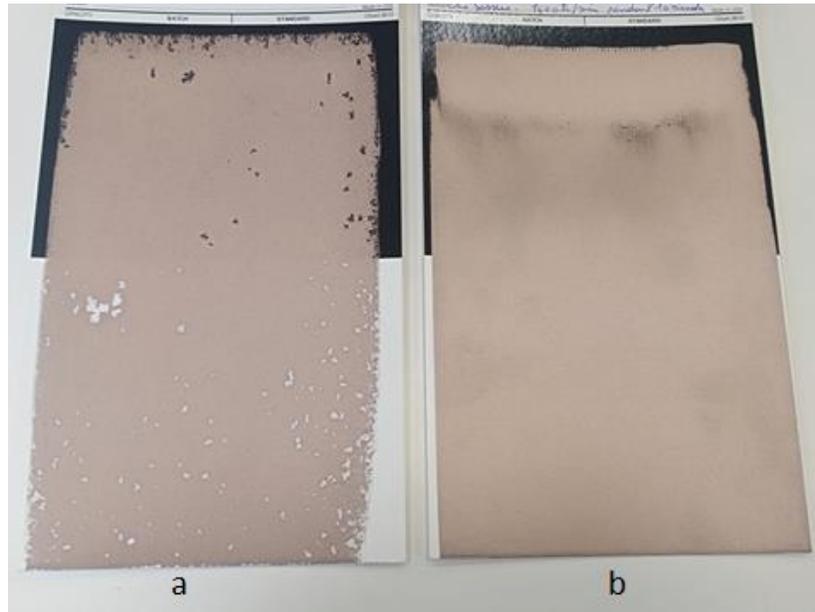


Fig.II. 3- a : mélange résine-poudres-pigmentaires b : mélange résine-poudres-pigmentaires-additifs

La méthode adoptée consiste à mesurer uniquement la résistance des poudres-pigmentaires (sans matrice) à l'aide d'un multimètre numérique portable *FI 229MP* (Fig.II.4). La résistance mesurée donne une idée si les poudres-pigmentaires sont conductrices ou non.



Fig.II. 4- Mesure de la résistance des poudres-pigmentaires

A partir des recommandations des fournisseurs, différentes formulations sont réalisées avec différentes concentrations volumiques. Par définition, la concentration pigmentaire volumique

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

(*CPV*) désigne le rapport du volume des poudres-pigmentaires et des matières de charges contenues dans un produit à celui des matières non volatiles. Elle est exprimée en pourcentage et donnée par la relation suivante :

$$CPV = \frac{V_p + V_c}{V_p + V_c + V_L} \times 100 \quad (\text{Eq.II.1})$$

Avec :

V_p : volume des poudres-pigmentaires, exprimé en g/cm^3

V_c : volume des matières de charge, exprimé en g/cm^3

V_L : volume du liant sec et des additifs, exprimé en g/cm^3

Or la concentration pigmentaire ne doit pas dépasser une valeur particulière critique notée *CPVC* : c'est la concentration pour laquelle le liant remplit très exactement le volume laissé disponible entre les particules de matières pulvérulentes supposées au contact. Si on dépasse cette concentration, le film devient inhomogène, discontinu lors de l'application à cause de l'agglomération des particules [105]. La *CPVC* dépend de la *prise d'huile* qui désigne la quantité d'huile de lin raffinée absorbée par un échantillon de poudre pigmentaire. La *CPVC* est exprimée en pourcentage et donnée par la formule suivante :

$$CPVC = \frac{100}{\left(1 + \frac{\rho_p \times \text{prise d'huile}}{\rho_l \times 100}\right)} \quad (\text{Eq.II.2})$$

Avec :

ρ_p : la masse volumique des poudres-pigmentaires exprimée en g/cm^3

ρ_l : la masse volumique de l'huile de lin égale à $0.93 g/cm^3$

prise d'huile : prise d'huile, exprimée en $g_{\text{huile}}/100g$ de poudre pigmentaire

Donc la formulation des revêtements consiste à réaliser des mélanges avec des concentrations qui ne dépassent pas la *CPVC*.

Les mélanges sont réalisés en utilisant un agitateur mécanique de laboratoire pouvant atteindre des vitesses de rotation de $3000 \text{ tours /minute}$. Le but n'est pas d'agiter avec des vitesses élevées mais d'avoir une incorporation facile des poudres-pigmentaires dans la matrice d'où le choix d'une vitesse voisine de $2000 \text{ tours /minute}$ pendant 10 minutes . La méthodologie de formulation des revêtements électro-conducteurs à partir d'une résine et d'une poudre-pigmentaire définie est illustrée dans l'organigramme ci-dessous (Fig.II.5). A partir de cette procédure, on va pouvoir déterminer les revêtements qui s'appliquent et s'étalent d'une façon homogène. De plus, le critère de conductivité électrique est adopté aussi pour réaliser une présélection des revêtements.

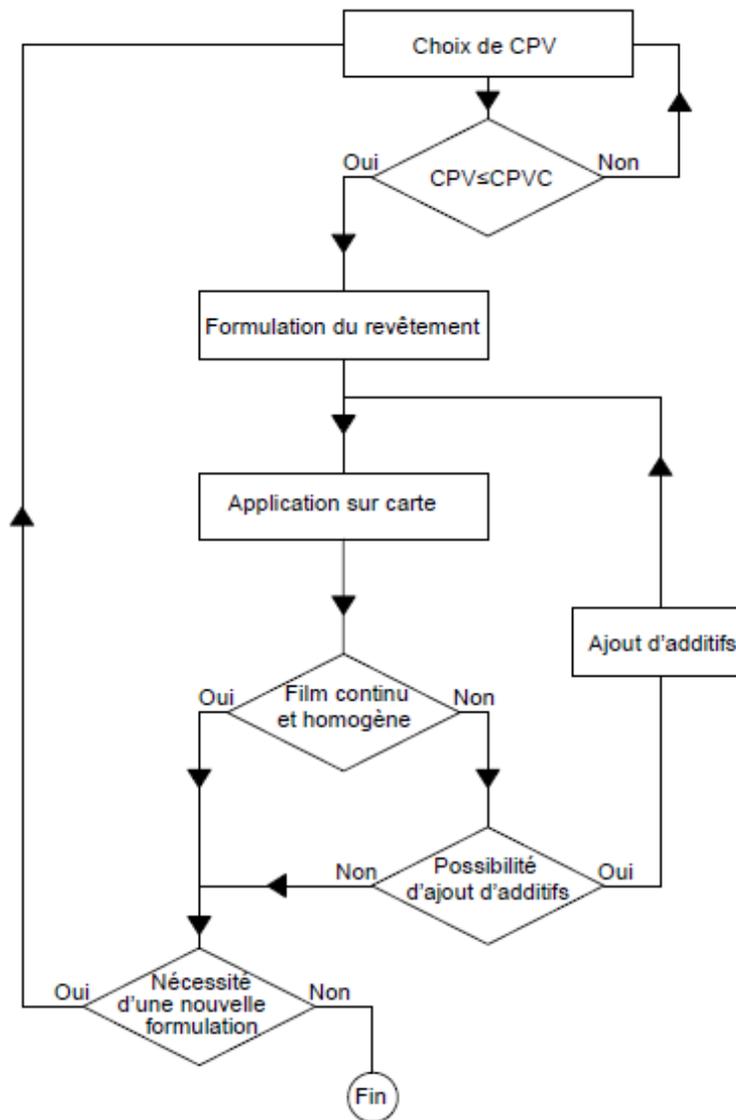


Fig.II. 5- Méthodologie de formulation

II.3. Méthodologie de mesure

II.3.1. Epaisseur du film sec

L'épaisseur du film sec est une caractéristique qui dépend des composants du revêtement : résine, poudres-pigmentaires, additifs. Elle dépend aussi de la quantité de produit appliquée sur la surface. En général, l'application d'un revêtement sur une surface est exprimée en *g de produit/m² de surface* . Elle est symbolisée par A_s pour le calcul qui suit. L'idée principale est de déterminer l'épaisseur du film sec à partir des propriétés des composants du revêtement et en réalisant des pesées expérimentales. Une relation est établie alors pour exprimer l'épaisseur du film sec e_s en fonction de A_s . Cette méthode est désignée par le nom "**méthode**

mixte" parce qu'elle est basée à la fois sur des mesures expérimentales et sur un calcul théorique. Une **méthode expérimentale** à l'aide d'un appareil de mesure d'épaisseur est aussi utilisée.

II.3.1.a) Méthode mixte

Elle consiste à appliquer le revêtement d'une façon homogène sur un support rectangulaire ayant une longueur a et une largeur b . On désigne par M_{s1} la masse du support avant application du revêtement. De même M_{s2} et M_{s3} sont respectivement les masses de l'ensemble revêtement-support avant et après séchage du revêtement. L'application A_s est alors donnée par :

$$A_s = \frac{(M_{s2} - M_{s1}) \times 10^4}{a \times b} \quad (\text{Eq.II.3})$$

A_s : l'application exprimée en g du produit/ m^2 de surface

a, b : longueur et largeur du support respectivement exprimées en cm

M_{s1} : masse du support exprimée en g

M_{s2} : masse de l'ensemble revêtement-support avant séchage du revêtement exprimée en g

La masse du revêtement sec M_{rsec} est déduite par :

$$M_{rsec} = M_{s3} - M_{s1} \quad (\text{Eq.II.4})$$

M_{s3} : masse de l'ensemble revêtement-support après séchage du revêtement exprimée en g

M_{rsec} : masse du revêtement sec exprimée en g

L'épaisseur du film sec e_s peut être exprimée en fonction de M_{rsec} par l'équation suivante :

$$e_s = \frac{M_{rsec} \times 10^4}{a \times b \times \rho_{rsec}} \quad (\text{Eq.II.5})$$

Avec :

e_s : épaisseur du film sec exprimée en μm

ρ_{rsec} : masse volumique du revêtement sec exprimée en g/cm^3

ρ_{rsec} dépend de la composition du revêtement, c'est-à-dire de la quantité et du type des résines et des poudres-pigmentaires utilisés. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\rho_{rsec} = \frac{\sum_{i=1}^n M_{i-s}}{\sum_{i=1}^n V_{i-s}} \quad (\text{Eq.II.6})$$

n désigne le nombre des composants du revêtement

M_{i-s} : masse sèche du composant numéro i , exprimée en g

V_{i-s} : volume sec du composant numéro i , exprimée en cm^3

M_{i-s} peut être exprimée en fonction de la masse initiale (avant séchage) du composant i notée M_{i-h} par l'équation suivante :

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

$$M_{i-s} = E_i \times M_{i-h} \quad (\text{Eq.II.7})$$

M_{i-h} : masse initiale du composant numéro i , exprimée en g

E_i : extrait sec du composant i , exprimé en %

M_{i-h} est connue car on sait la quantité de pigment et de résine introduite dans chaque formulation. L'extrait sec E_i est une propriété du composant et il est donné soit dans la fiche technique du composant soit mesuré par une thermobalance.

On déduit alors ρ_{rsec} :

$$\rho_{rsec} = \frac{\sum_{i=1}^n E_i \times M_{i-h}}{\sum_{i=1}^n \frac{E_i \times M_{i-h}}{\rho_i}} \quad (\text{Eq.II.8})$$

ρ_i : masse volumique du revêtement sec, exprimée en g/cm^3

En remplaçant l'équation II.8 dans l'équation II.5 on obtient :

$$e_s = \frac{(M_{s3} - M_{s1}) \times 10^4}{a \times b \times \frac{\sum_{i=1}^n E_i \times M_{i-h}}{\sum_{i=1}^n \frac{E_i \times M_{i-h}}{\rho_i}}} \quad (\text{Eq.II.9})$$

On peut aussi exprimer e_s en fonction de A_s en remplaçant l'équation II.3 dans l'équation II.9

$$e_s = \frac{(M_{s3} - M_{s1}) \times A_s}{(M_{s2} - M_{s1}) \times \frac{\sum_{i=1}^n E_i \times M_{i-h}}{\sum_{i=1}^n \frac{E_i \times M_{i-h}}{\rho_i}}} \quad (\text{Eq.II.10})$$

Pour déterminer l'épaisseur du film sec, une géométrie ayant $a = 12 \text{ cm}$ et $b = 7 \text{ cm}$ est choisie au cours de la thèse.

II.3.1.b) Méthode expérimentale

La mesure de l'épaisseur d'un revêtement isolant peut se faire d'une façon non destructive à l'aide d'appareils de mesures basés sur des méthodes magnétiques. Le film isolant (non conducteur électriquement) est appliqué sur un support métallique conducteur. Mais, dans notre cas, c'est l'inverse : il s'agit d'un revêtement électro-conducteur appliqué sur un support isolant. Donc, ce genre d'appareil ne peut pas servir dans ce cas de mesure, d'où le choix d'une méthode destructive.

Le principe de mesure adopté consiste à tracer une ligne noire à l'aide d'un feutre puis à réaliser une incision au niveau du revêtement en utilisant un couteau qui possède une forme géométrique bien déterminée et une inclinaison d'un angle α par rapport à l'horizontale (Fig.II.6). Connaissant α , il suffit de déterminer la distance d entre la base du couteau et la ligne noire pour pouvoir calculer l'épaisseur e_s du revêtement en utilisant la relation suivante :

$$e_s = d \times \tan(\alpha) \quad (\text{Eq.II.11})$$

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

Avec :

e_s : épaisseur du film sec exprimée en μm

d : distance entre la base du couteau et la ligne noire exprimée en μm

α : inclinaison du couteau exprimée en *degré*

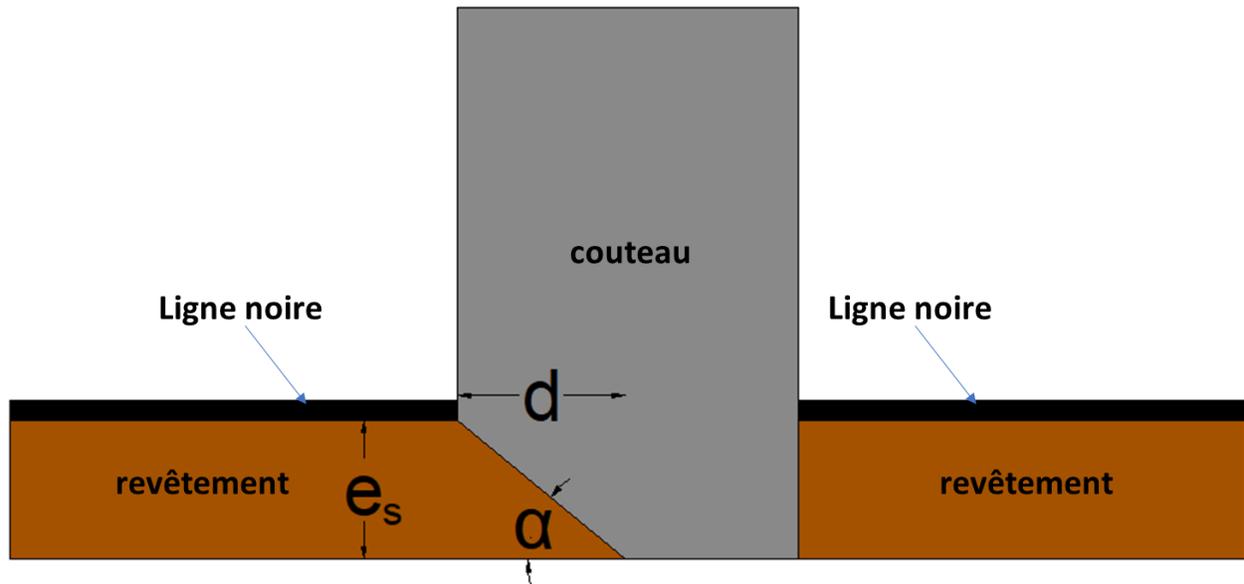


Fig.II. 6- Principe de mesure de l'épaisseur

L'appareil choisi est le TQC *SUPER PIG III* qui possède le même principe que celui présenté précédemment. De plus, il présente une conformité par rapport à la norme **NF EN 2808** [106]. Le détail de cet appareil de mesure est illustré dans la figure II.7 : les fabricants ont eu recours à un microscope intégré à l'appareil, qui permet de visualiser et déterminer le nombre de divisions "X" entre le trait noir et le bord du revêtement (Fig.II.8). L'épaisseur e_s du film est alors déterminée par l'équation suivante :

$$e_s = d \times \tan(\alpha) = k \times X \quad (\text{Eq.II.12})$$

Avec :

e_s : épaisseur du film sec exprimée en μm

X : nombre de divisions visualisé

k : facteur qui dépend du couteau choisi dont la valeur est indiquée dans le notice des fabricants



Fig.II. 7- Détail de l'appareil de mesure de l'épaisseur [107]

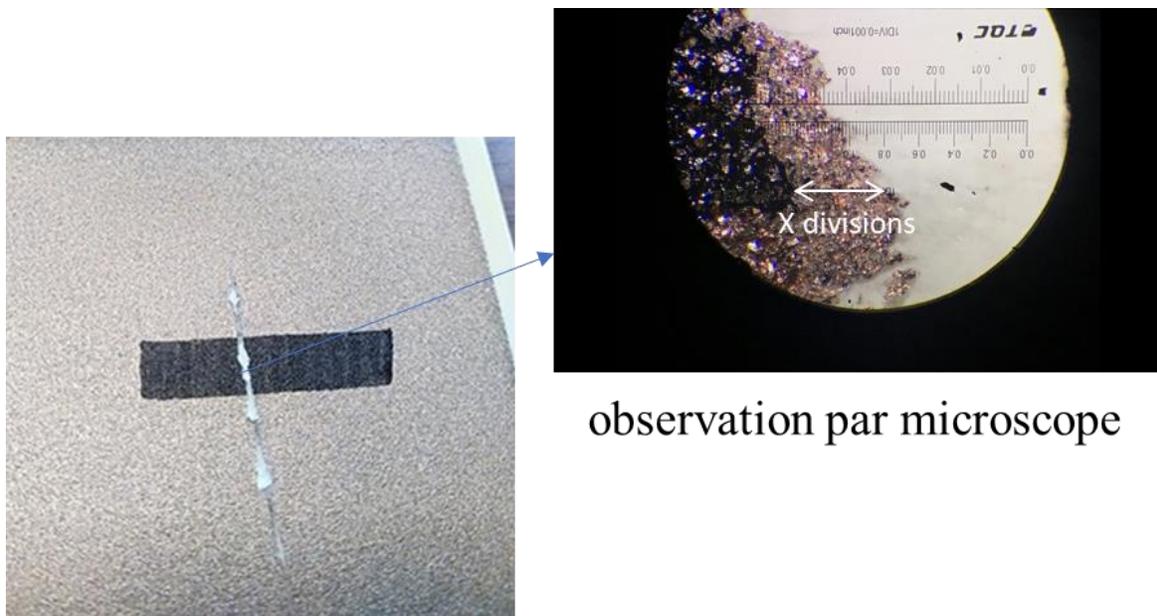


Fig.II. 8- Incision pour mesurer l'épaisseur

II.3.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique σ , exprimée en siemens par mètre (S/m) est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, donc à permettre le passage d'un courant électrique. C'est l'inverse de la résistivité électrique ρ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Eq.II.13})$$

Avec σ exprimée en (S/m) et ρ en ($Ohm.m$)

Afin de mesurer la résistivité électrique des revêtements (couches minces), la **méthode à quatre pointes** et la **méthode de Van der Pauw** sont utilisées.

II.3.2.a) Méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes (four-point probe method) est une technique utilisée pour déterminer la résistivité des semi-conducteurs, des sols, du béton.... Cette technique va être adoptée pour pouvoir caractériser la conductivité électrique des revêtements formulés. Comme son nom l'indique, la sonde consiste en quatre pointes alignées dont :

- Une pointe d'entrée notée "1" avec laquelle on injecte un courant I qui va être récupéré par une deuxième pointe appelée pointe de sortie notée "4".
- Deux autres pointes intermédiaires notées "2" et "3" pour mesurer la différence de potentiel ΔV correspondant au courant I imposé.

Pour réaliser des mesures de conductivité, il faut que le revêtement soit appliqué sur un support isolant d'où le choix des cartes de contrastes qui sont isolantes électriquement. Le revêtement est considéré comme un parallélépipède ayant une longueur a , largeur b et une épaisseur du film sec notée t . L'espacement entre les pointes est noté « s » (condition nécessaire : $3 \times s \leq a$) et un schéma récapitulatif du circuit est présenté ci-dessous (Fig.II.9).

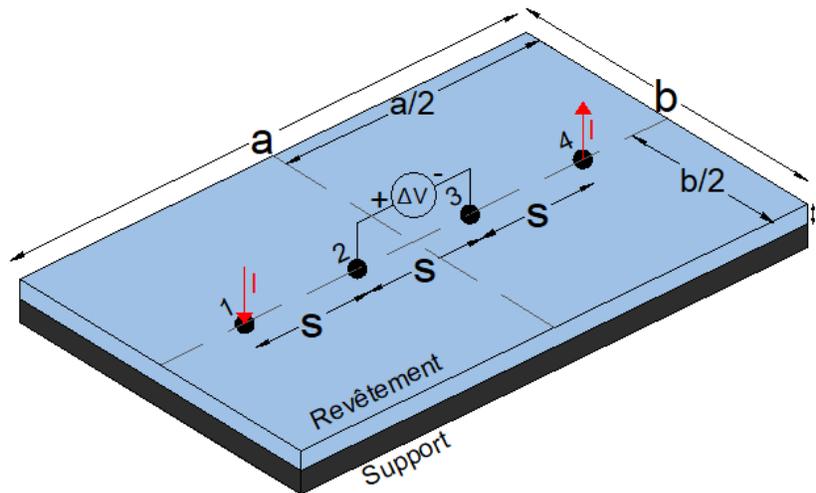


Fig.II. 9- Méthode des quatre pointes

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

La résistivité ρ , exprimée en *ohm.m* est donnée par la relation suivante [108] :

$$\rho = G \times \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{Eq.II.14})$$

Avec :

ΔV : différence de potentiel mesurée entre les pointes intermédiaires, exprimée en *V*.

I : intensité du courant composé, exprimée en *A*.

G : facteur de correction géométrique exprimé en *m*. Il dépend de *s* et de la géométrie du film (*a, b et t*). Dans le cas d'un film mince ($t < \frac{s}{2}$) ce facteur est donnée par l'équation de **Smits**[109] :

$$G = \frac{\pi}{\ln(2)} \times t \times R_1 \left(\frac{b}{s}, \frac{a}{b} \right) \quad (\text{Eq.II.15})$$

Avec :

t : épaisseur du film sec, exprimé en *m*

$R_1 \left(\frac{b}{s}, \frac{a}{b} \right)$: facteur géométrique qui dépend de *a, b* et *s*

Des calculs théoriques ont été réalisés par Topsoe [110] pour déterminer R_1 avec différents rapports $\frac{a}{b}$ et $\frac{b}{s}$ (Tab.II.2).

$R_1 \left(\frac{b}{s}, \frac{a}{b} \right)$				
$\frac{b}{s}$	$\frac{a}{b} = 1$	$\frac{a}{b} = 2$	$\frac{a}{b} = 3$	$\frac{a}{b} \geq 4$
1			0,2204	0,2205
1,25			0,2751	0,2751
1,5		0,3263	0,3286	0,3286
1,75		0,3794	0,3803	0,3803
2		0,4292	0,4297	0,4297
2,5		0,5192	0,5194	0,5194
3	0,5422	0,5957	0,5958	0,5958
4	0,6870	0,7115	0,7115	0,7115
5	0,7744	0,7887	0,7888	0,7888
7,5	0,8846	0,8905	0,8905	0,8905
10	0,9313	0,9345	0,9345	0,9345
15	0,9682	0,9696	0,9696	0,9696
20	0,9822	0,9830	0,9830	0,9830
40	0,9955	0,9957	0,9957	0,9957
∞	1	1	1	1

Tab.II. 2- Facteur géométrique R_1 calculé par Topsoe [110]

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

Ces calculs sont basés sur les hypothèses suivantes :

- Le revêtement est rectangulaire ayant les dimensions a et b finies
- L'épaisseur du film sec t est négligeable devant l'espacement $\rightarrow t < \frac{s}{2}$
- Les pointes d'injection et de sortie du courant (pointes 1 et 4) sont considérées comme étant des dipôles en se basant sur les travaux de smits [109]

Pour vérifier ces valeurs, on va procéder à une simulation numérique par élément finis à l'aide du logiciel *Comsol multiphysics* 5.2 ©. La géométrie simulée est identique à celle présentée dans la figure II.9. Il suffit juste de considérer une valeur numérique fixe à un de ces trois paramètres : a, b ou s . Puis le modèle géométrique est ajusté en accord avec les rapports $\frac{b}{s}$ et $\frac{a}{b}$ à étudier. L'épaisseur t est choisie tels que $t < \frac{s}{2}$. Aucune nécessité de modéliser le support car il est isolant et c'est pris en compte dans les conditions aux limites de la simulation.

Ayant une géométrie définie, la méthode consiste à imposer une résistivité $\rho_{imposé}$ au revêtement. Un courant imposé $+I_{imposé}$ est appliqué au niveau de la pointe 1 et un courant $-I_{imposé}$ au niveau de la pointe 4. Après calcul numérique, la différence de potentiel $\Delta V = V_2 - V_3$ entre les pointes 2 et 3 est déterminée. Cela permet de calculer le facteur géométrique déduit de la simulation numérique G_{simu} à partir de l'équation II.14 par la relation suivante :

$$G_{simu} = \frac{\rho_{imposé} \times I_{imposé}}{\Delta V} \quad (\text{Eq.II.16})$$

$\rho_{imposé}$ est exprimée en $Ohm.m$, $I_{imposé}$ en A et ΔV en V .

$R_{1simu} \left(\frac{b}{s}, \frac{a}{b} \right)$ est alors déduit à partir de l'équation II.15 par l'équation suivante :

$$R_{1simu} \left(\frac{b}{s}, \frac{a}{b} \right) = \frac{G_{simu} \times \ln(2)}{\pi \times t} \quad (\text{Eq.II.17})$$

La simulation numérique est réalisée à l'aide de *Comsol* dans un espace 3D en utilisant l'interface physique *Electric Currents with Current Conservation* présente dans le module AC/DC (courant alternatif/courant continu). Les hypothèses de calcul sont les suivantes :

- Conservation du courant en régime stationnaire :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (\text{Eq.II.18})$$

Avec J la densité de courant (A/m^2), exprimée en fonction de la conductivité σ (S/m) par la relation :

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (\text{Eq.II.19})$$

$$\vec{E} (V/m) = -\nabla V. \quad (\text{Eq.II.20})$$

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

- Isolation électrique au niveau du contour (Eq.II.21)

$$\vec{n} \cdot \vec{j} = \vec{0} \quad (\text{Eq.II.21})$$

La figure II.10 montre une des géométries étudiées avec le maillage correspondant et les lignes de courants obtenues après calcul numérique.

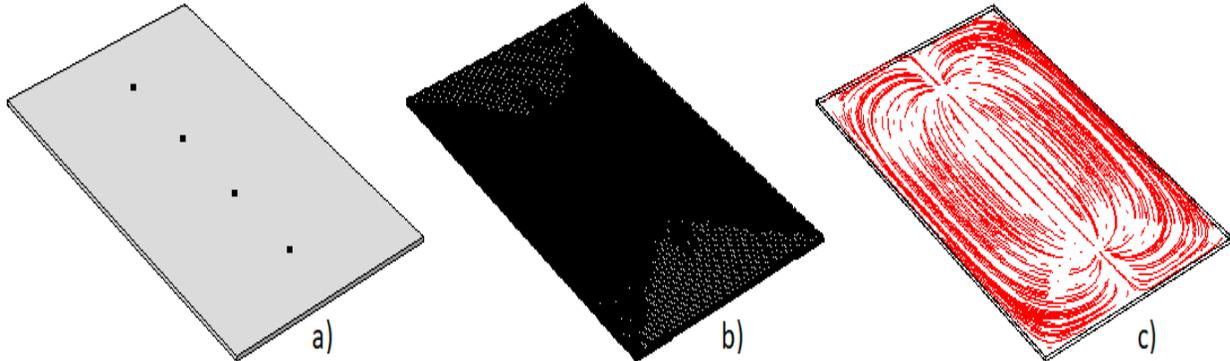


Fig.II. 10- a) géométrie b) maillage du modèle c) ligne de courant

$R_1 \left(\frac{b}{s}, \frac{a}{b} \right)$												
a/b	1			2			3			≥4		
b/s	Topsoe	Simu	Ecart relatif (%)									
1							0.2204	0.2204	-0.01	0.2205	0.2205	0.00
1.25							0.2751	0.2751	-0.01	0.2751	0.2751	-0.01
1.5				0.3263	0.3263	-0.01	0.3286	0.3286	0.00	0.3286	0.3286	0.00
1.75				0.3794	0.3794	0.00	0.3803	0.3803	0.01	0.3803	0.3804	0.01
2				0.4292	0.4292	0.00	0.4297	0.4297	0.00	0.4297	0.4297	0.00
2.5				0.5192	0.5192	0.00	0.5194	0.5194	0.00	0.5194	0.5194	0.00
3	0.5422	0.5419	-0.05	0.5957	0.5957	0.00	0.5958	0.5958	0.00	0.5958	0.5958	0.01
4	0.6870	0.6869	-0.01	0.7115	0.7114	-0.01	0.7115	0.7115	-0.01	0.7115	0.7115	-0.01
5	0.7744	0.7744	0.00	0.7887	0.7887	0.00	0.7888	0.7888	0.00	0.7888	0.7888	0.00
7.5	0.8846	0.8845	-0.01	0.8905	0.8904	-0.01	0.8905	0.8904	-0.01	0.8905	0.8904	-0.01
10	0.9313	0.9312	-0.01	0.9345	0.9345	0.00	0.9345	0.9345	0.00	0.9345	0.9345	0.00
15	0.9682	0.9681	-0.01	0.9696	0.9696	0.00	0.9696	0.9696	0.00	0.9696	0.9695	-0.01
20	0.9822	0.9824	0.02	0.9830	0.9824	-0.06	0.9830	0.9829	-0.01	0.9830	0.9823	-0.07
40	0.9955	0.9900	-0.55	0.9957	0.9889	-0.68	0.9957	0.9900	-0.57	0.9957	0.9868	-0.90
∞	1.0000	1.0098	0.98	1.0000	0.9951	-0.49	1.0000	1.0029	0.29	1.0000	0.9974	-0.26

Tab.II. 3- R_{1simu} v/s $R_{1Topsoe}$

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

Les résultats obtenus par calcul de R_{1simu} sont comparés aux résultats de Topsoe pour différents rapports $\frac{b}{s}$ et $\frac{a}{b}$ dans le tableau II.3. L'écart relatif entre la simulation numérique et les résultats de Topsoe est très faible pour un rapport $\frac{b}{s}$ inférieur à 40. L'écart maximal est égal à 1% environ lorsque $\frac{a}{b} = 1$ et $\frac{b}{s} \rightarrow \infty$. Les cases vides dans le tableau correspondent à des configurations qui sont impossible à reproduire car elles ne vérifient pas la condition nécessaire citée au début de ce paragraphe ($3 \times s \leq a$).

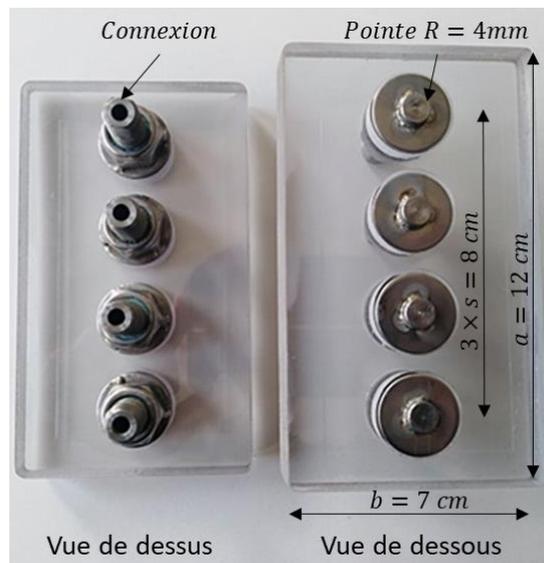


Fig.II. 11- Gabarit de mesure-4 pointes

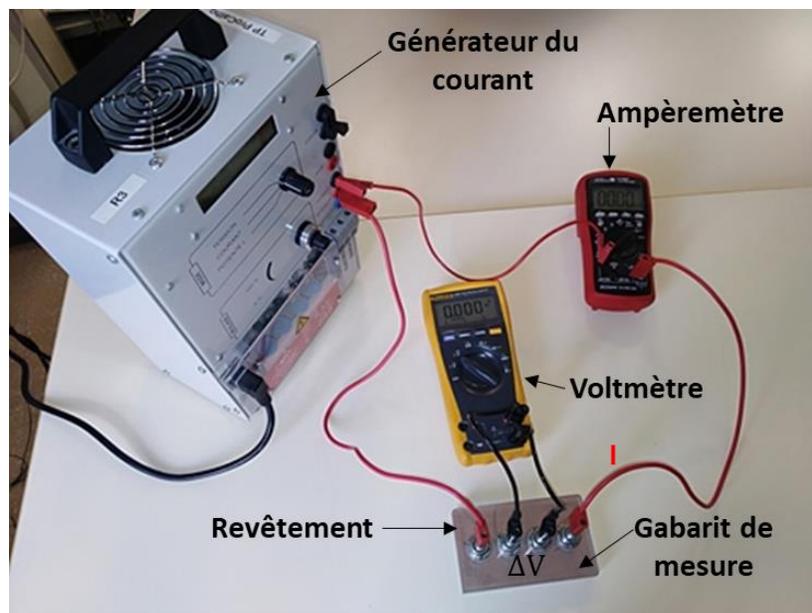


Fig.II. 12- Banc de mesure de la conductivité électrique par la méthode des 4 pointes

Un gabarit de mesure ayant les mêmes paramètres géométriques a été fabriqué (Fig.II.11) pour permettre la mesure de la conductivité électrique des films secs. Chaque pointe correspond à un disque de rayon 4 mm pour faciliter le contact avec le revêtement et éviter les résistances de pointe.

Un banc de mesure des conductivités de couche minces est alors mis en place (Fig.II.12) à l'aide des appareils suivants : un générateur de courant de type *redresseur ANA (8A/48V)*, un voltmètre *Fluke 175*, un ampèremètre *FI 229MP* et le gabarit de mesure.

II.3.2.b) Méthode de Van der Pauw

Le principe est similaire à la méthode des quatre pointes, c'est-à-dire qu'on fait passer un courant par deux pointes et qu'on mesure la différence de potentiel entre deux autres pointes. Mais la différence est au niveau des positions des pointes qui, dans ce cas, sont situées aux quatre angles du revêtement. Deux configurations (Fig.II.13) sont nécessaires pour réaliser la mesure de résistivité électrique sur un revêtement rectangulaire de longueur a , de largeur b et d'épaisseur t :

- **Configuration 1** : la différence de potentiel $V_{3-4} = V_4 - V_3$ est mesurée entre les pointes 3 et 4 lorsqu'un courant I_{1-2} est imposé entre les pointes 1 et 2
- **Configuration 2** : la différence de potentiel $V_{4-1} = V_1 - V_4$ est mesurée entre les pointes 4 et 1 lorsqu'un courant I_{2-3} est imposé entre les pointes 2 et 3

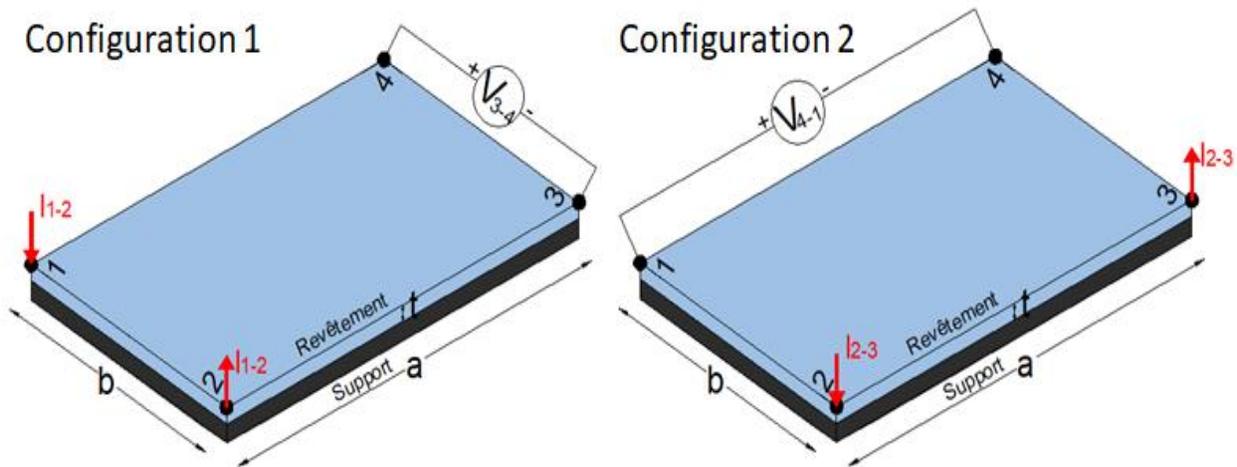


Fig.II. 13- Méthode de Van Der Pauw-configurations

Le calcul de la résistivité est obtenu par résolution de l'équation théorique de Van der Pauw [111] (Eq.II.22).

$$\exp\left(-\frac{\pi \times t \times V_{3-4}}{I_{1-2} \times \rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi \times t \times V_{4-1}}{I_{2-3} \times \rho}\right) = 1 \quad (\text{Eq.II.22})$$

Avec :

V_{3-4} : différence de potentiel entre les pointes 3 et 4, exprimée en (V)

V_{4-1} : différence de potentiel entre les pointes 1 et 4, exprimée en (V)

t : épaisseur du film sec, exprimée en (m)

I_{1-2} : intensité du courant imposé entre les pointes 1 et 2, exprimée en (A)

I_{2-3} : intensité du courant circulant entre les pointes 2 et 3, exprimée en (A)

ρ : résistivité électrique du revêtement, exprimée en ($Ohm.m$)

Les conditions d'application de cette équation sont les suivantes :

- un matériau isotrope et homogène
- un matériau ayant une épaisseur uniforme
- les pointes de mesures doivent être situées au bord de la géométrie

Pour vérifier cette équation, des simulations numériques sont réalisées à l'aide du logiciel *Comsol multiphysics* © sur une géométrie rectangulaire avec $a = 12\text{ cm}$ et $b = 7\text{ cm}$. Les hypothèses de calculs sont identiques à celles utilisées pour la méthode des quatre pointes : conservation du courant (Eq.II.18) et isolation électrique (Eq.II.21). Deux simulations numériques sont nécessaires pour une résistivité imposée $\rho_{imposé}$ et une épaisseur imposée $t_{imposé}$:

- Dans la première simulation, un courant $+I_{1-2}$ est imposé au niveau de la pointe 1 et un courant $-I_{1-2}$ au niveau de la pointe 2. Le calcul numérique permet de déterminer V_{3-4} .
- Dans la deuxième simulation, un courant $+I_{2-3}$ est imposé au niveau de la pointe 2 et un courant $-I_{2-3}$ au niveau de la pointe 3. Le calcul numérique permet de déterminer V_{4-1} .

La distribution des lignes de courant obtenues pour les deux configurations est présentée dans la figure ci-dessous (Fig.II.14).

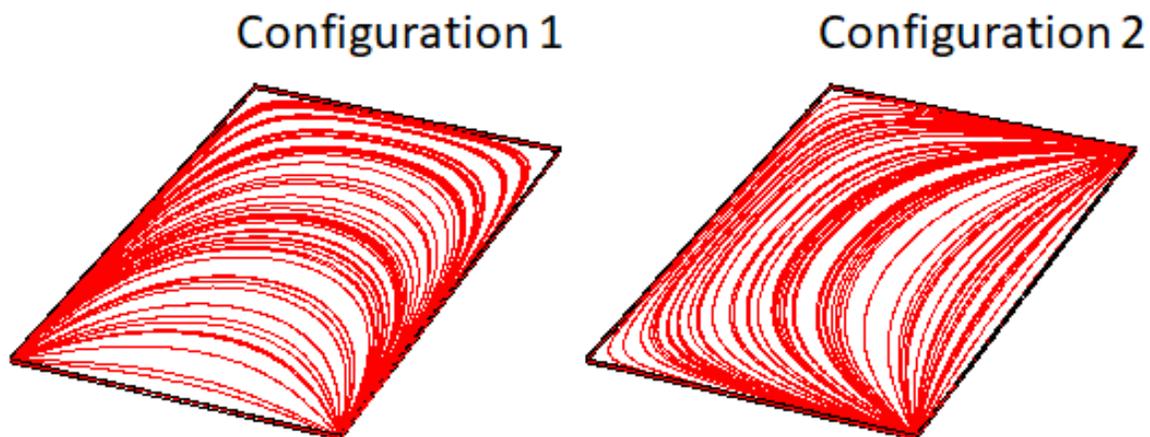


Fig.II. 14- Lignes de courant obtenues par simulation numériques

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

Le but est de remplacer dans l'équation II.22 les paramètres imposés et calculés par simulation pour vérifier si cette équation est égale à 1. Les simulations sont réalisées avec $I_{1-2} = I_{2-3} = 1 A$ mais d'autres valeurs peuvent être utilisées également sans aucun impact sur les résultats. Des résistivités avec différents ordres de grandeur sont utilisées pour les simulations numériques. De même, des épaisseurs de 10 et 1000 μm sont considérées vu que les gammes d'épaisseur appliquées expérimentalement sont comprises entre ces deux valeurs.

Les résultats des simulations numériques sont présentés dans le tableau II.4. Les écarts relatifs sont quasiment nuls ce qui montre que le modèle éléments finis valide l'équation de Van der Pauw (Eq.II.22) qui peut être utilisée pour déterminer la résistivité du revêtement.

$\rho_{imposé}$ (ohm.m)	1.00E-05	1.00E+00	1.00E+04	1.00E-05	1.00E+00	1.00E+04
$t_{imposé}$ (μm)	10			1000		
V_{3-4} (V)	2.32E-02	2.32E+03	2.32E+07	2.33E-04	2.33E+01	2.33E+05
V_{4-1} (V)	8.44E-01	8.44E+04	8.44E+08	8.43E-03	8.43E+02	8.43E+06
Solution numérique	1.0003	1.0003	1.0003	1.0000	1.0000	1.0000
Solution Van Der Pauw	1					
Ecart relatif (%)	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00

Tab.II. 4- Vérification de la méthode de Van Der Pauw par simulation numérique

Expérimentalement, un gabarit de mesure a été fabriqué pour réaliser les mesures (Fig.II.15). Les pointes sont assurées par des disques de 4 mm de rayon qui permettent d'assurer un bon contact électrique avec le revêtement. Malgré le fait que les pointes soient espacées de 1.5 cm des bords, l'équation est toujours valable. Cela a été prouvé aussi par des simulations numériques complémentaires en modélisant les pointes comme étant des cylindres et en tenant compte de l'espacement.

Un banc de mesure de la conductivité des couches minces par la méthode de Van Der Pauw est mis en place (Fig.II.16). Il permet de mesurer V_{3-4} et V_{4-1} lorsqu'on impose les courants I_{1-2} et I_{2-3} respectivement sur un revêtement ayant une épaisseur t . Les appareils de mesure sont identiques à ceux utilisés précédemment dans la méthode des quatre pointes à l'exception du gabarit qui diffère d'une méthode à une autre.

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes



Fig.II. 15- Gabarit de mesure-Van Der Pauw

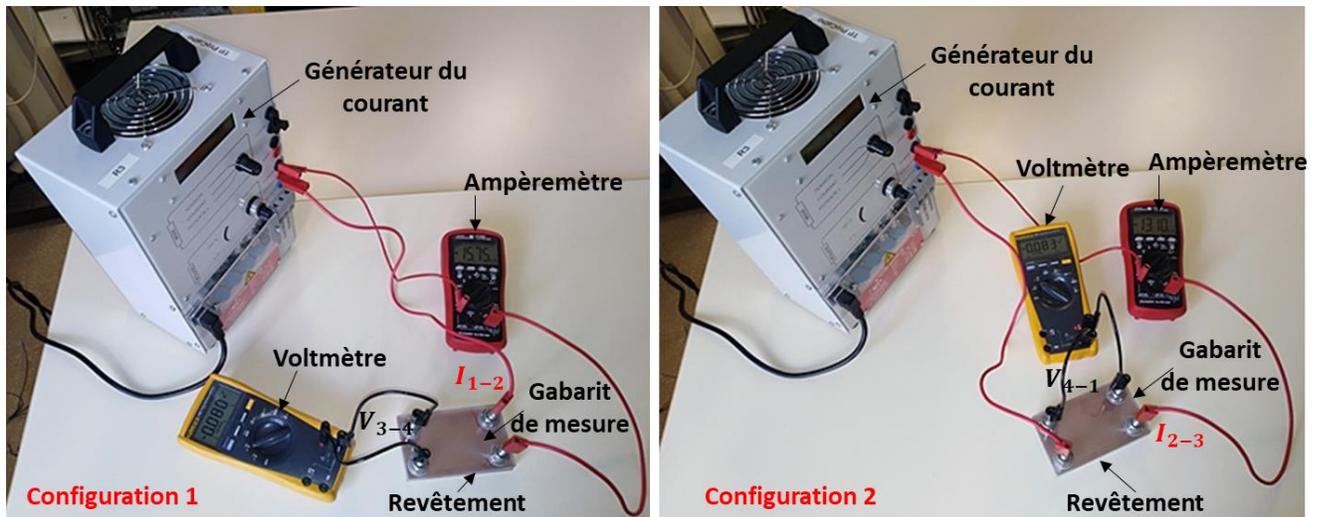


Fig.II. 16- Banc de mesure de la conductivité électrique par la méthode de Van Der Pauw

Les paramètres connus ou mesurable sont : I_{1-2} , I_{2-3} , V_{3-4} , V_{4-1} et t . Il reste à résoudre l'équation de Van Der Pauw pour déterminer ρ et déduire σ . Pour cette raison, on considère les deux variables suivantes :

$$A = \frac{\pi \times t \times V_{3-4}}{I_{1-2}} > 0 \quad (\text{Eq.II.23})$$

$$B = \frac{\pi \times t \times V_{4-1}}{I_{2-3}} > 0 \quad (\text{Eq.II.24})$$

Pour un revêtement donné, A et B sont des constantes connues. On peut alors définir une fonction f ayant la conductivité $\sigma = \frac{1}{\rho}$ comme variable tels que $\sigma \in]0; +\infty[$ avec :

$$f(\sigma) = \exp(-A \times \sigma) + \exp(-B \times \sigma) - 1 \quad (\text{Eq.II.25})$$

La résolution de l'équation de Van Der Pauw correspond à résoudre $f(\sigma) = 0$. Alors une étude de la variation de f est nécessaire. Les limites de f sont : $\lim_{\sigma \rightarrow 0} f = 1$ et $\lim_{\sigma \rightarrow \infty} f = -1$

La dérivée de f est :

$$f'(\sigma) = -A \times \exp(-A \times \sigma) - B \exp(-B \times \sigma) < 0 \quad (\text{Eq.II.26})$$

Donc f est une fonction monotone (strictement décroissante) entre 1 et -1 . Cela signifie qu'il existe une solution unique qui vérifie $f(\sigma) = 0$. On en déduit alors l'unicité de la solution de l'équation de Van Der Pauw. Pour résoudre $f(\sigma) = 0$, on utilise le logiciel *Python 2.3.8* © qui est un langage de programmation interprété. Ce logiciel contient un module d'optimisation nommé "*Scipy.optimize*" qui présente une fonction d'optimisation sous le nom "*Brentq*". Cette fonction permet de trouver le zéro d'une fonction en utilisant la méthode de Brent [112]. Cette méthode combine la méthode de dichotomie, la méthode de la sécante et l'interpolation quadratique inverse. Elle permet de trouver la racine d'une fonction continue g dans un intervalle $[a_1; a_2]$ à condition de vérifier la relation suivante :

$$g(a_1) \times g(a_2) \leq 0 \quad (\text{Eq.II.27})$$

La fonction "*Brentq*" a comme argument la fonction g , a_1 et a_2 . La fonction f définie précédemment vérifie toutes les conditions d'où le choix d'appliquer cette méthode avec $a_1 = 10^{-3}$ et $a_2 = 10^6$. Ces valeurs englobent la gamme de conductivité électrique qu'on peut mesurer pour les revêtements électro-conducteurs formulés. A noter qu'il existe des arguments complémentaires dans la fonction "*Brentq*" pour améliorer la tolérance par exemple mais les paramètres par défaut sont conservés.

II.3.3. Modes d'application et adhérence revêtement-support

L'application des revêtements formulés est faite tout d'abord sur des cartes à contraste pour une première évaluation visuelle. Lorsque l'application sur les cartes est satisfaisante, on passe à l'application sur des dalles en béton. Trois moyens d'application sont possibles : pistolet, pinceau ou rouleau. Un exemple d'application d'un revêtement résine acrylique-pigment cuivre est réalisé sur une dalle carrée en béton (40 cm de côté et 4 cm d'épaisseur). L'application est réalisée sous forme de trois bandes et chaque bande correspond à un des trois modes d'application cités ci-dessus. L'application A_s est déterminée en réalisant des pesées du pot contenant le revêtement avant et après application. Pour les tests d'adhérence sur les dalles en béton, une application $A_s = 150 \text{ g/m}^2$ est adoptée. Un traitement de surface par un décapant (*Decap*

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

Laitance GUARD) a été fait avant application du revêtement pour décaper les laitances de béton, les efflorescences, les dépôts de calcaire et du tartre. C'est bien clair dans la figure II.17 que les applications du revêtement testé par pistolet ou par pinceau sont plus satisfaisantes que celle par rouleau. Cette dernière génère des traces, des trous et ne recouvre pas suffisamment le béton. La figure II.17 montre aussi que le mode d'application influe aussi sur la brillance et sur la couleur.

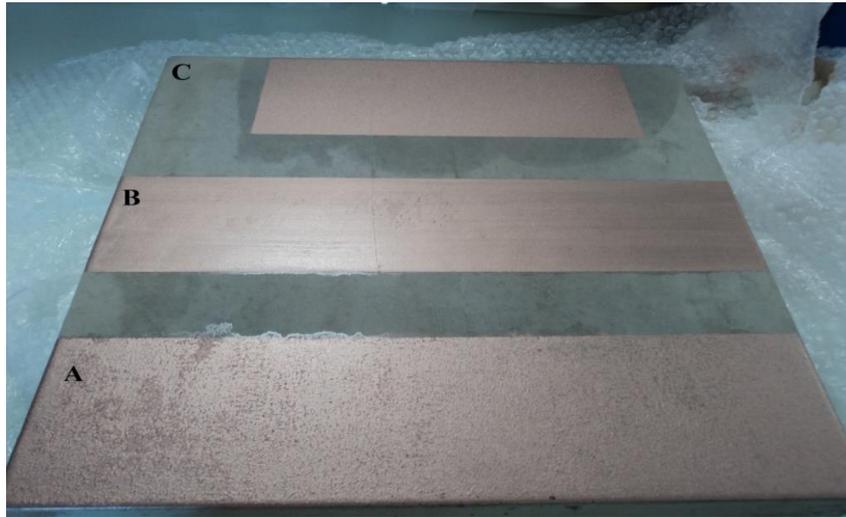


Fig.II. 17- Application par : a) Rouleau b) Pinceau c) Pistolet

Un autre paramètre à prendre en compte est l'adhérence revêtement-béton. L'adhérence est une propriété indispensable pour le revêtement utilisé comme anode lors de la protection cathodique car la réaction anodique se produit à l'interface revêtement – béton. D'où l'intérêt d'avoir une bonne adhérence, et par conséquent une interface homogène et continue.

Le test d'adhérence est réalisé à température ambiante (21°C environ) et peut être affecté par les traces, les laitances et les dépôts de tartre présents sur le béton. Pour cette raison, un nettoyage préalable des surfaces avant application du revêtement est exigé. Le nettoyage adopté pour les dalles a été réalisé par une brosse et un décapant puis en rinçant la surface avec l'eau. Après séchage de la surface, le revêtement est appliqué par pinceau. Une fois le séchage du revêtement assuré, le test d'adhérence peut être réalisé. En se référant à la norme **ISO 2409** [113], le principe consiste à réaliser à l'aide d'un cutter, six incisions parallèles à 3 mm d'intervalle, et répéter l'opération en chevauchant les incisions initiales à 90 ° de façon à former un quadrillage. Ensuite, on coupe une bande de ruban adhésif normalisé de 75 mm de longueur et on place son centre sur le quadrillage dans l'une des directions d'incision. Puis on lisse le ruban sur au moins 20 mm avec un doigt et on retire le ruban d'un coup sec sous un angle de 60°. Un schéma représentatif du test est présenté dans la figure ci-dessous (Fig.II.18).

La partie entaillée sur le ruban est examinée par rapport à un tableau extrait de la norme (Tab.II.5). Le pourcentage de la zone affectée déterminé visuellement sert à classer l'adhérence entre 0 pour une bonne adhérence et 5 pour une mauvaise adhérence.

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

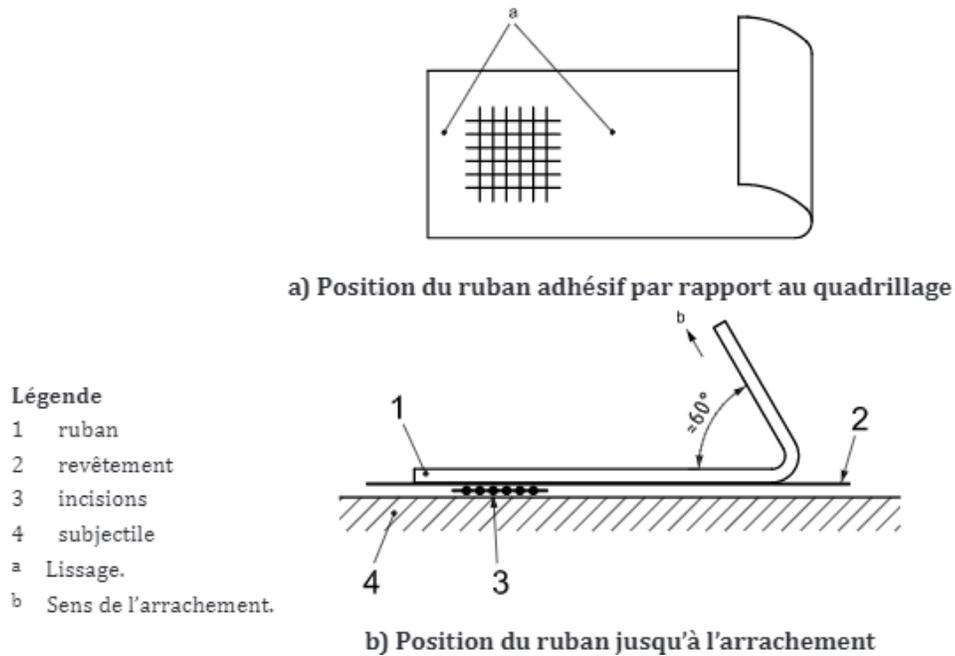


Fig.II. 18- Principe du test d'adhérence [113]

Classification	Description	Aspect de la partie quadrillée pour laquelle un écaillage s'est produit ^a (Exemple de six incisions parallèles)
0	Les bords des incisions sont parfaitement lisses. Aucun des carrés du quadrillage ne s'est détaché.	
1	Détachement de petites écailles du revêtement aux intersections des incisions. Moins de 5 % de la zone quadrillée est affectée.	
2	Le revêtement s'est écaillé le long des bords et/ou aux intersections des incisions. La zone quadrillée est affectée sur plus de 5 % mais sur moins de 15 %.	
3	Le revêtement s'est écaillé le long des bords des incisions en partie ou en totalité en larges bandes et/ou s'est écaillé en partie ou en totalité en divers endroits des quadrillages. Une zone quadrillée de plus de 15 % mais de moins de 35 % est affectée.	
4	Le revêtement s'est écaillé le long des bords des incisions en larges bandes et/ou quelques carrés se sont détachés en partie ou en totalité. Une zone quadrillée de plus de 35 % mais de moins de 65 % est affectée.	
5	Tous les degrés d'écaillage qui ne peuvent pas être classés selon la classification 4.	—

Les chiffres sont des exemples pour un quadrillage au sein de chaque étape de la classification. Les pourcentages indiqués sont fondés sur l'impression visuelle des images et ne peuvent pas être nécessairement reproduits avec l'imagerie numérique.

Tab.II. 5- Interprétation du test d'adhérence [113]

II.3.4. Conception et sélection

Cette partie consiste à présenter les revêtements réalisés avec leurs propriétés correspondantes. La méthodologie de formulation a été expliquée au début de ce chapitre. Les revêtements réalisés avec la résine époxy ont une conductivité très faible ($\sigma < 10^{-3} S/m$) quel que soit le type de poudres-pigmentaires utilisé. Par contre, la résine acrylique (*RA*) et la résine polyuréthane (*PU*) aboutissent à des revêtements électro-conducteurs lorsqu'ils sont mélangé avec des poudres-pigmentaires suffisamment conductrices. La figure II.19 présente un histogramme qui résume les résistances mesurées avec un multimètre au niveau des poudres-pigmentaires. On distingue :

- Les colonnes en bleu qui présentent les poudres-pigmentaires ayant une résistance très élevée ($> 10^6 ohm$). Cela peut être dû à la formation d'une couche passive qui empêche le passage du courant. Des revêtements sont réalisés en utilisant ces poudres-pigmentaires avec la résine (*RA*) ou (*PU*), mais les conductivités électriques mesurées ne sont pas satisfaisantes ($\sigma < 10^{-2} S/m$). Alors ces poudres-pigmentaires ne peuvent pas servir pour formuler des revêtements suffisamment conducteurs.
- Les colonnes en vert qui présentent les poudres-pigmentaires ayant une résistance relativement faible ($< 10^4 ohm$). Les revêtements électro-conducteurs formulés sont réalisés avec ces poudres-pigmentaires et présentent des conductivités minimales de $10 S/m$

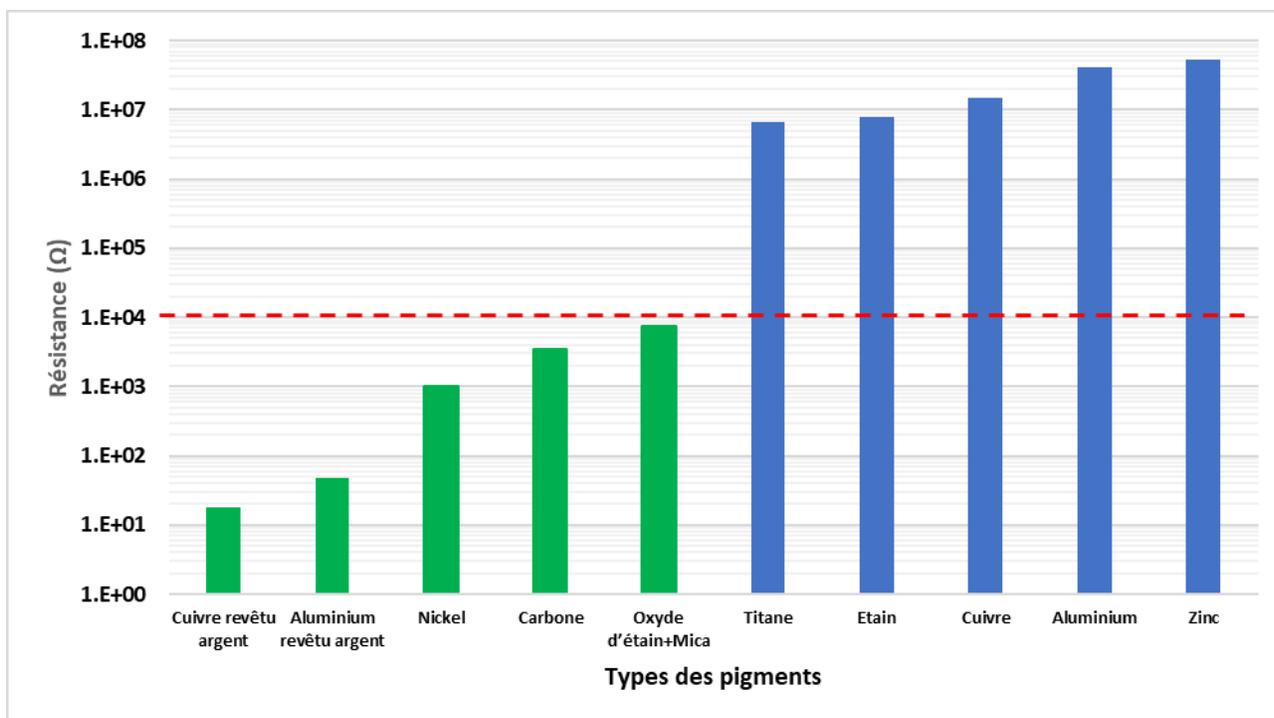


Fig.II. 19- Résistance des poudres-pigmentaires

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

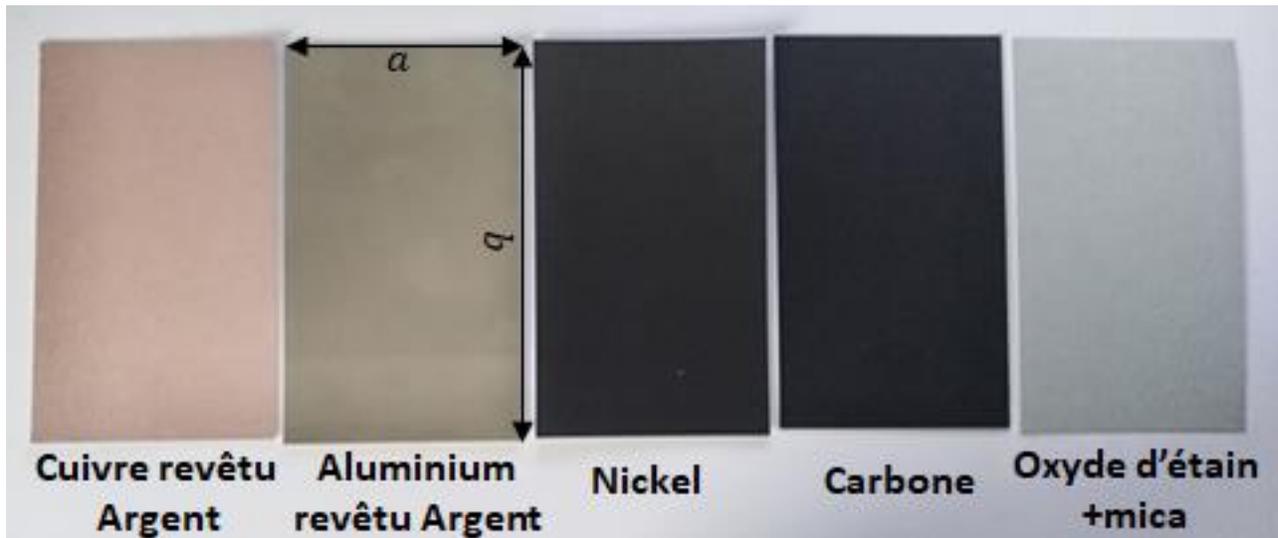


Fig.II. 20- Exemples de revêtements électro-conducteurs formulés

Donc, cinq types de poudres-pigmentaires présentent des propriétés satisfaisantes pour réaliser des revêtements électro-conducteurs. Ces derniers en mélange avec une résine sont appliqués sur des cartes à contrastes de dimension $a = 12 \text{ cm}$ et $b = 7 \text{ cm}$ pour mesurer l'épaisseur et la conductivité électrique par les méthodes expliquées précédemment dans ce chapitre. Des exemples de revêtements formulés avec ces cinq différents types de poudres-pigmentaires mélangées avec la résine (*PU*) sont présentés dans la figure II.20. La couleur du revêtement dépend des poudres-pigmentaires utilisés.

Les revêtements présélectionnés sont présentés dans le tableau II.6. Le pourcentage en masse diffère d'un revêtement à un autre, car les dimensions et les formes des poudres-pigmentaires diffèrent d'un type de pigment à un autre. Les poudres-pigmentaires d'aluminium enrobées d'argent et les poudres-pigmentaires de nickel ont été mélangées uniquement avec la résine (*PU*), car elles sont juste utilisées en phase solvant. Par contre, pour les autres types de poudres-pigmentaires, des mélanges soit en phase aqueuse soit en phase solvant sont réalisés. L'épaisseur du film sec est déterminée par les deux méthodes traitées au début de ce chapitre.

Des valeurs très proches et cohérentes sont mesurées. La conductivité électrique est mesurée sur les films secs par la méthode de Van Der Pauw et par la méthode des quatre pointes. Une épaisseur moyenne $e_{moy} = \frac{e_{mixte} + e_{théorique}}{2}$ est considérée pour ces mesures. Les revêtements sont classés par ordre décroissant de conductivité électrique : le cuivre enrobé d'argent est le plus conducteur ($\sigma > 56000 \text{ S/m}$) tandis que le Mica revêtu d'oxyde d'étain est le moins conducteur ($\sigma \geq 10 \text{ S/m}$).

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

Revêtements							
Poudres-pigmentaires		Résines		Epaisseurs		Conductivité calculée avec $e_{moy} = \frac{e_{mixte} + e_{théorique}}{2}$	
Types	% en masse (%)	Acrylique	Polyuréthane	e_{mixte} (μm)	$e_{théorique}$ (μm)	$\sigma_{Van\ der\ Pauw}$ (S/m)	$\sigma_{4\ points}$ (S/m)
Cuivre revêtu d'argent	25	✓		58.5	60	59215	56012
			✓	65.7	64	24480	22878
Aluminium revêtu d'argent	40		✓	66.7	64	3330	2763
Nickel	40		✓	60.5	58	980	1056
Carbone	30		✓	39.9	42	283	390
		✓		43.1	46	160	221
Mica revêtu d'oxyde d'étain	35	✓		43.4	42	27	24
			✓	47.2	44	10	10

Tab.II. 6- Présélection des revêtements électro-conducteurs formulés

A partir de cette présélection, 8 revêtements semblent être adaptés pour jouer le rôle d'une anode autonome lors de la protection cathodique par courant imposé (PCCI). Une conductivité électrique minimale qui vaut 0.2 S/m est signalée par Orlikowski et al [78] pour les revêtements électro-conducteurs utilisée en tant qu'anode secondaire. D'où le critère pour cette présélection d'anode autonome est une conductivité électrique 50 fois supérieure à celle adoptée pour les anodes secondaires : donc $\sigma \geq 10\ S/m$. A noter que ces revêtements ne peuvent pas être utilisé en PCCG parce qu'ils sont plus nobles que l'acier. Cependant, 8 revêtements à tester conduit à un programme expérimental trop important, il est nécessaire de réaliser une deuxième sélection des revêtements.

Les critères de sélection sont basés sur la conductivité électrique, le type et le comportement des poudres-pigmentaires. Dans ce qui suit, on précise pour chaque type la raison pour laquelle il a été choisi ou non :

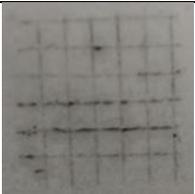
- **Cuivre revêtu d'argent** : c'est le pigment le plus conducteur, il présente une conductivité exceptionnelle avec la résine acrylique. Par contre le retour d'expérience des fournisseurs

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

montre que des changements de couleurs peuvent apparaître au bout d'un an lorsqu'il est en phase aqueuse. Pour cette raison, la formule avec la résine (*PU*) est privilégiée.

- **Aluminium revêtu d'argent** : la conductivité électrique est très satisfaisante mais vu que ces poudres-pigmentaires sont revêtu d'argent comme le cuivre, ils ne sont pas sélectionnés pour la campagne expérimentale.
- **Nickel** : la conductivité électrique est satisfaisante d'où le choix de ce pigment.
- **Carbone** : la majorité des revêtements rencontrés dans la littérature sont réalisés avec des poudres-pigmentaires carbone. D'où le choix de ce pigment qui servira comme témoin lors des essais. La formule avec la résine (*PU*) est sélectionnée pour permettre de comparer ce pigment avec le nickel et le cuivre revêtu d'argent.
- **Mica revêtu d'oxyde d'étain** : la conductivité électrique est beaucoup plus faible que les autres revêtements d'où le choix de ne pas retenir ces poudres-pigmentaires pour les essais de cette thèse.

Revêtements							
Nom	Poudres-pigmentaires		Résines	Application et épaisseur		Conductivité	Adhérence
	Types	% en masse (%)	<i>PU</i>	A_s (g/m^2)	e_{moy} (μm)	σ_{moy} (S/m)	Classification
F_{Cu-Ag}	Cuivre revêtu d'argent	25	✓	114	65	23679	0 
F_{Ni}	Nickel	40	✓	112	59	1018	1 
F_C	Carbone	30	✓	52	41	336	2 

Tab.II. 7- Revêtements sélectionnés pour la campagne expérimentale

Chap.II

PCCI : conception des revêtements électro-conducteurs autonomes

En résumé, les trois revêtements sélectionnés sont présentés dans le tableau II.7. Ils sont désignés par F_{Cu-Ag} , F_{Ni} et F_C afin de faciliter leur citation dans les chapitres suivants. L'application A_s relative à chaque revêtement est aussi présentée pour faciliter le calcul de l'épaisseur lors des essais expérimentaux. L'épaisseur moyenne e_{moy} est considérée comme l'épaisseur du revêtement correspondant à une application A_s . De la même façon, la conductivité moyenne $\sigma_{moy} = \frac{\sigma_{Van\ Der\ Pauw} + \sigma_4\ pointes}{2}$ est considérée comme étant la conductivité du revêtement. Ces revêtements présentent aussi une adhérence très satisfaisante avec le béton : une classification 0 pour F_{Cu-Ag} , 1 pour F_{Ni} et 2 pour F_C .

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, la méthodologie de formulation adoptée lors de la réalisation des revêtements électro-conducteurs a été présentée. La mesure de l'épaisseur du film sec est réalisée de deux façons différentes. La conductivité électrique a été mesurée par la méthode de Van Der Pauw et par la méthode des quatre pointes. Des revêtements électro-conducteurs ont été réalisés avec les poudres-pigmentaires suivants : cuivre revêtu d'argent, aluminium revêtu d'argent, nickel, carbone et mica revêtu d'oxyde d'étain. Dans le but de simplifier le travail expérimental, trois formules sont sélectionnées en se basant sur les critères de conductivité électrique et en tenant compte du type de résine et de poudre-pigmentaires utilisés. Ces revêtements présentent aussi une bonne adhérence sur le béton. La prochaine étape consiste à étudier le comportement de ces revêtements en PCCI.

CHAPITRE III
**PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes :
efficacité**

III.1. Objectifs expérimentaux et méthodologie

Après formulation et sélection des revêtements électro-conducteurs les plus pertinents dans le chapitre précédent, l'étude de la faisabilité et de l'efficacité des revêtements développés en tant qu'anode autonome est présentée dans ce chapitre. Tout d'abord, la préparation, la géométrie et les détails des spécimens testés sont présentés au début de ce chapitre. Puis, l'effet d'un revêtement électro-conducteur sur un système de corrosion libre est étudié. Ensuite, la distribution spatiale du courant est testée sur des spécimens à un lit d'armatures passives pour vérifier la faisabilité de ces systèmes. Ces expérimentations aident aussi à déterminer les facteurs limitants tels que la géométrie, l'enrobage et les réactions anodiques. L'effet de la conductivité électrique du revêtement est aussi discuté. Un système anodique innovant avec deux revêtements en bicouche est proposé pour améliorer la performance de l'anode. Des expériences sont aussi réalisées sur un système à deux lits d'armatures pour être dans un cas réaliste et quantifier l'effet masque. On s'intéresse également à la distribution spatiale du courant imposé pour montrer l'efficacité des revêtements développés dans le cas d'un système de corrosion passif (prévention) et dans le cas d'un système de corrosion actif (protection). Cela montre que le dimensionnement du courant de protection doit tenir compte de la présence de plusieurs lits d'armature. Une approche de simulation numérique est proposée et confrontée aux résultats expérimentaux obtenus. L'efficacité vis-à-vis du critère "empirique" de dépolarisation est aussi testée.

Dans ce qui suit, on présente la méthodologie de fabrication de chacun des spécimens testés. Une formulation de béton et une formulation de mortier ont été adoptées pour couler les spécimens. La composition et les matériaux utilisés pour réaliser ces formulations sont présentés dans le tableau III.1.

		Béton-B_1	Mortier-M_1
Ciment-C	Type	CEM I 52.5 N CE CP2 NF	
Sable-S	Type	0/4R ALL SIL CE	
	Teneur en eau (%)	4.65	
Gravillon	Type	4/10 SR ALL SIL CE	-----
	Teneur en eau (%)	0.42	
<i>Eau/Ciment</i>		0.55	
<i>Sable/Ciment</i>		2	2.75

Tab.III. 1- Composition du béton et du mortier réalisés

Les caractéristiques du mortier et du béton réalisés sont mesurées à 28 jours sur trois échantillons. Les valeurs moyennes obtenues sont présentées dans le tableau III.2 : elles servent juste à avoir une idée sur l'ordre de grandeur de ces paramètres pour les spécimens testés. Ces valeurs ne sont pas utilisées dans la thèse.

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

	Référence Normative	Béton- B_1	Mortier- M_1
Résistance à la compression R (MPa)	NF EN 196-1 [114]	71.1	66.5
Porosité accessible à l'eau ε (%)	NF P 18-459 [115]	17	20.3
Coefficient de migration des chlorures $D_{nssm} (\times 10^{-12} m^2/s)$	NT Build 492 [116]	15.4	17.5
Résistivité électrique ρ (Ohm.m)	RILEM TC 154 [40]	123.5	149.6

Tab.III. 2- Caractéristiques à 28J du béton et du mortier utilisés

Les spécimens testés sont des poutres coulées avec le mortier M_1 et des dallettes coulées avec le béton B_1 . Les caractéristiques et la géométrie de chaque spécimen sont présentées dans les paragraphes suivants.

III.1.1. Poutres

Quatre poutres ont été coulées pour réaliser les tests : la différence entre ces poutres est au niveau de la géométrie, du revêtement et l'espacement entre les barres d'acier. Toutes les poutres sont formées d'un seul lit d'armature à l'exception la poutre P_{Cu} qui contient deux lits d'armatures. Cette dernière a été expérimentée également à l'état passif et actif, tandis que les autres sont toujours à l'état passif. Au niveau de toutes les poutres, chaque lit d'armature comporte plusieurs barres d'aciers $\varphi 12$ discontinues et alignées de longueur 19 cm avec un espacement s entre deux barres consécutives. La symétrie par rapport au centre de la poutre est toujours respectée. Le contact électrique se fait à l'aide d'un fil électrique en cuivre soudé au niveau de chaque barre (Fig.III.1). Le soudage est réalisé à l'étain et le courant galvanique résultant du couplage étain-acier est considéré suffisamment faible devant le courant de corrosion et également devant le courant de protection.

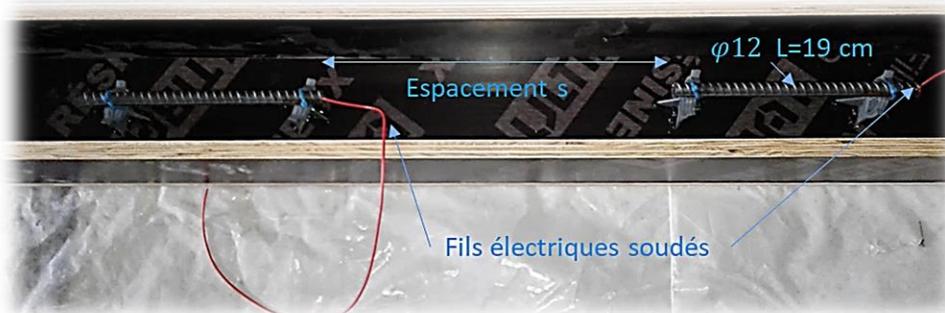


Fig.III. 1- Détails du ferrailage d'une poutre a un lit d'armature

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Le démoulage de toutes les poutres a eu lieu quatre jours après coulage à l'exception de la poutre P_{C1} . Cette dernière est restée dans son moule tout au long des essais pour éviter son endommagement lors du démoulage du fait de sa longueur (10 m).

Les différents revêtements sont appliqués par pinceau. Le contact électrique avec le revêtement est assuré par des fils en cuivre dénudés et collés au centre de chaque extrémité de la poutre par une couche de revêtement (Fig.III.2). Deux points de contacts sont réalisés pour chaque spécimen et seront désignés par A et B à la suite de ce chapitre.

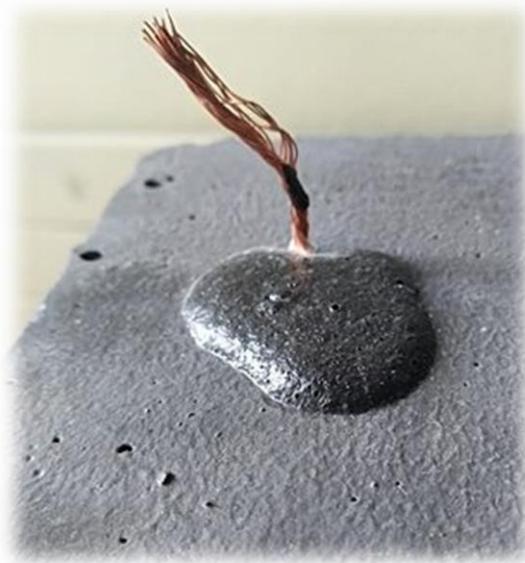


Fig.III. 2- Contact électrique avec le revêtement

La géométrie des différentes poutres ainsi que les revêtements appliqués sont illustrés dans le tableau III.3. Les détails de chaque poutre sont présentés dans les paragraphes suivants.

Type de spécimen	Désignation	Dimensions			Ferrailage-espacement S (cm)	Revêtement		
		l (cm)	h (cm)	L (cm)		Type	A_s (g/m^2)	e_{moy} (μm)
Poutres en mortier (M_1)	P_{C1}	10		1000	31	F_C	300	235
	P_{C2}	6		230	1.1			160
	P_{Ni}	7	15	300	0.8	F_{Cu-Ag}		170
	P_{Cu}							

Tab.III. 3- Caractéristiques des différentes poutres testées

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Poutre P_{C1}

Cette poutre en mortier a une section carrée de 10 cm de côté et 10 m de longueur. Elle comporte 20 tronçons d'acier HA $\varphi 12$ de longueur $L = 19$ cm. L'application du revêtement carbone F_C en deux couches avec une épaisseur totale $235 \mu\text{m}$ a été réalisée sur la poutre quatre jours après coulage. Les détails de la poutre sont mentionnés dans la figure III.3. A noter que l'échelle dans la direction horizontale est différente de celle dans la direction verticale pour que le schéma soit plus clair. Cette poutre a été coulée en utilisant un moule en bois (Fig.III.4) et a été gardé dans son moule pendant la campagne expérimentale pour éviter son endommagement lors du démoulage (apparition des microfissures).

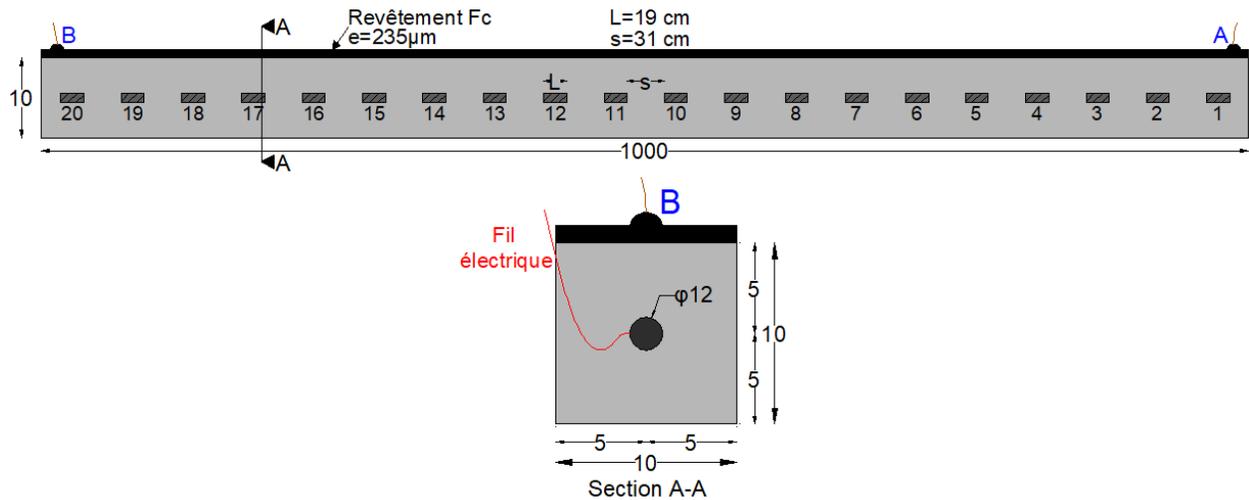


Fig.III. 3- Schéma détaillé de la poutre P_{C1} -dimensions en cm

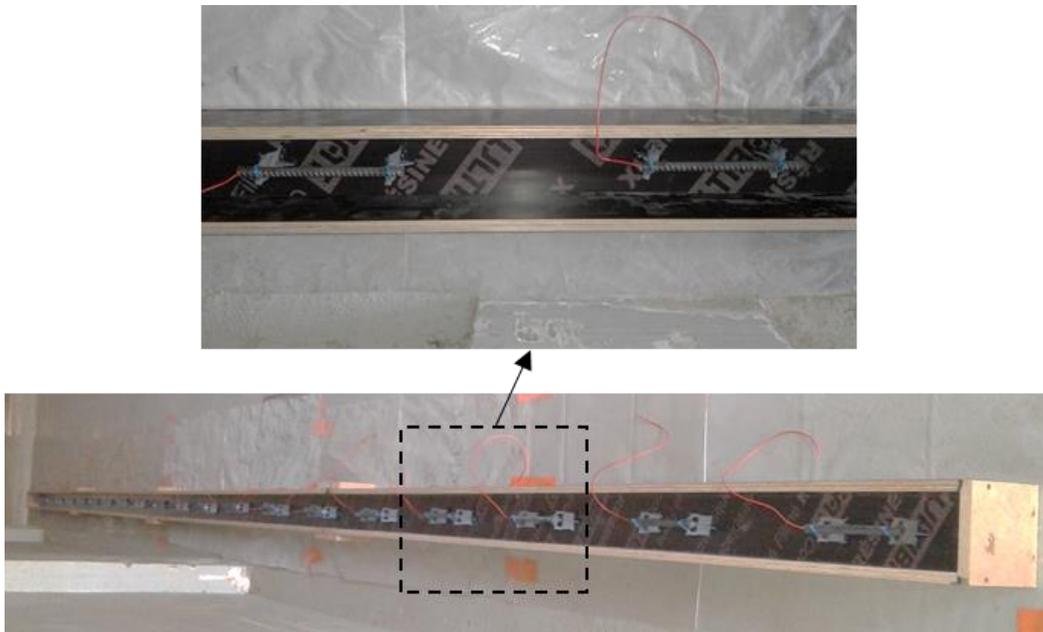


Fig.III. 4- Moule et Ferrailage de la Poutre P_{C1}

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

La figure III.5 présente une photo de la poutre après séchage du revêtement et après collage du point de contact A en utilisant le revêtement F_C .



Fig.III. 5- Photo de la poutre P_{C1} après application du revêtement F_C

Poutres P_{C2} et P_{Ni}

Ces deux poutres ont une section carrée de 6 cm de cotée avec une longueur de 230 cm . Le ferrillage comporte 11 tronçons d'acier de longueur $L = 19\text{ cm}$ avec un espacement $s = 1.1\text{ cm}$ (Fig.III.6).

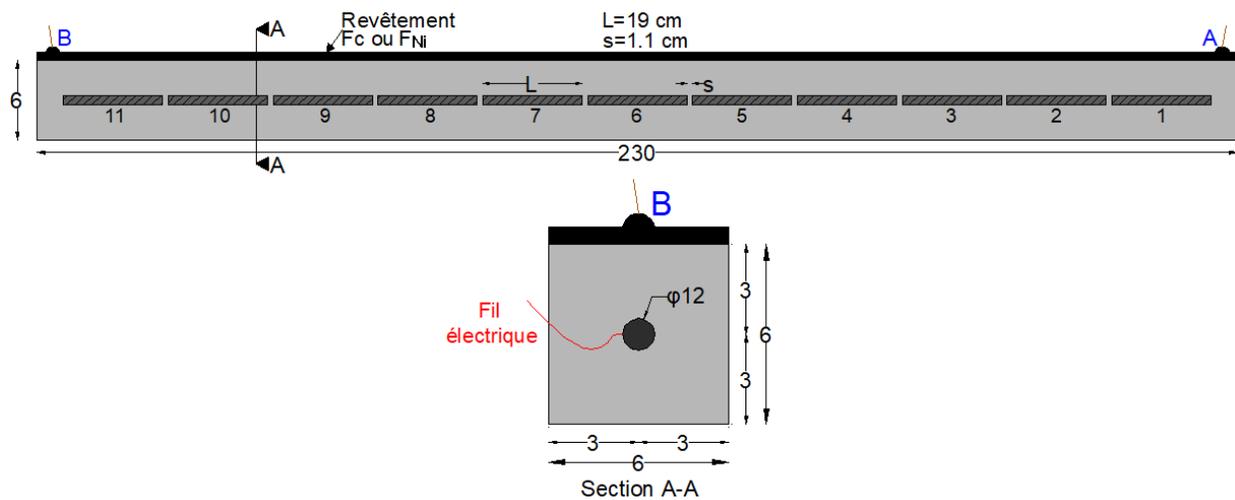


Fig.III. 6- Schéma détaillé des poutres P_{C2} et P_{Ni} -dimensions en cm

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Le moule utilisé est un moule en *PVC* (Fig.III.7). La différence entre les poutres P_{C2} et P_{Ni} est au niveau du type de revêtement appliqué et au niveau de l'épaisseur. Deux couches de revêtement carbone (F_C) sont appliquées sur la poutre P_{C2} et une épaisseur totale de $235 \mu m$ est donc assurée. De la même manière, on applique le revêtement Nickel (F_{Ni}) sur la poutre P_{Ni} avec une épaisseur totale de $160 \mu m$. L'aspect final des poutres est illustré dans la figure III.8.

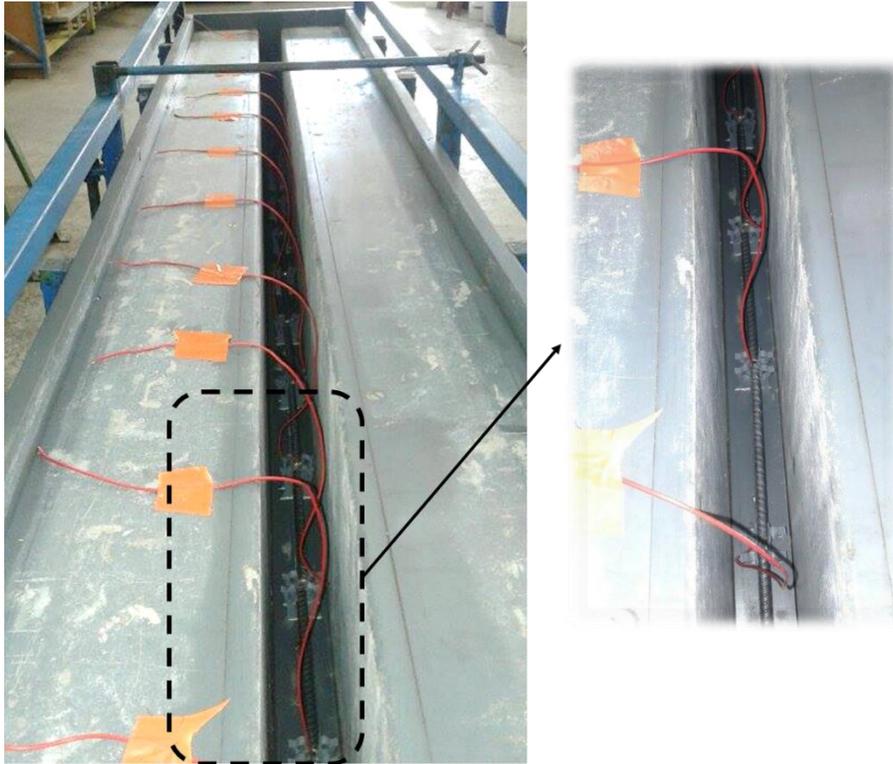


Fig.III. 7- Moule et Ferrailage des Poutres P_{C2} et P_{Ni}

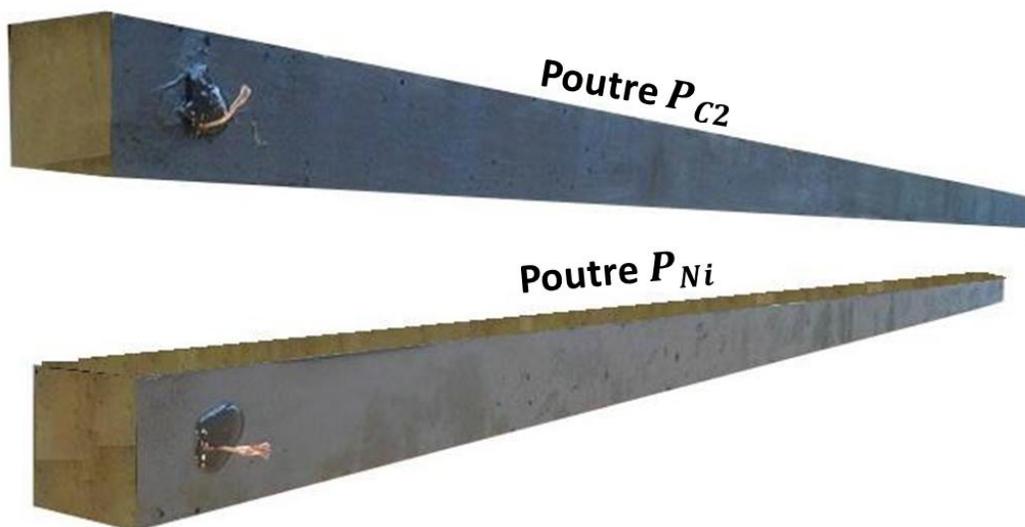
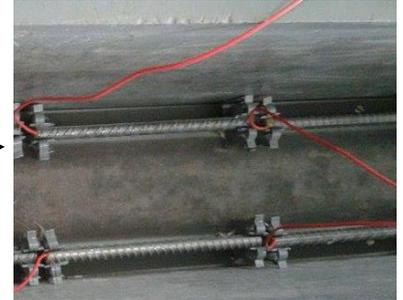
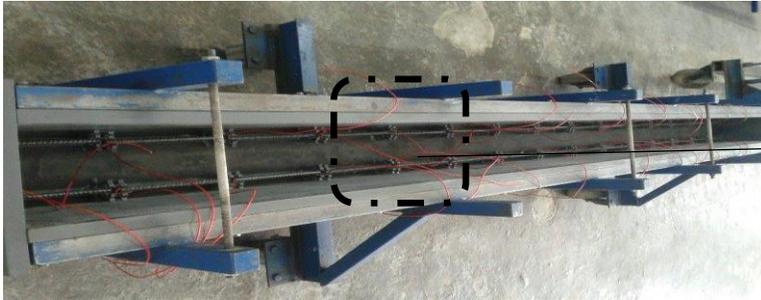


Fig.III. 8- Photos des poutres P_{C2} et P_{Ni}

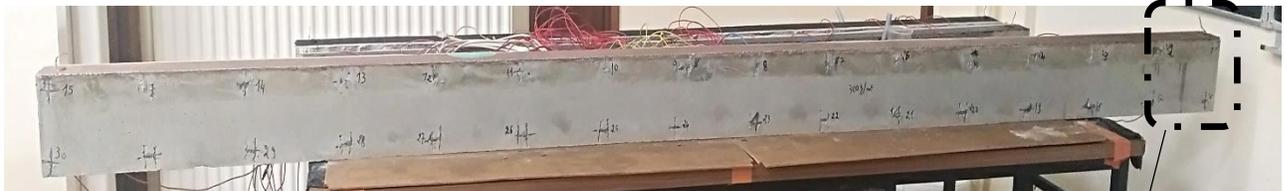
Poutre P_{Cu}

Comme on a évoqué précédemment, cette poutre est formée de deux lits d'armatures et chaque lit comporte 15 tronçons d'acier HA $\varnothing 12$ de longueur $L = 19\text{ cm}$ avec un espacement $s = 0.8\text{ cm}$. Le revêtement cuivre-argent (F_{Cu-Ag}) est appliqué en deux couches avec une épaisseur totale de $170\ \mu\text{m}$. La figure III.9 regroupe des photos détaillées de la poutre P_{Cu} et du moule utilisé en PVC.

Vue d'arrière



Vue de face



Vue de dessus

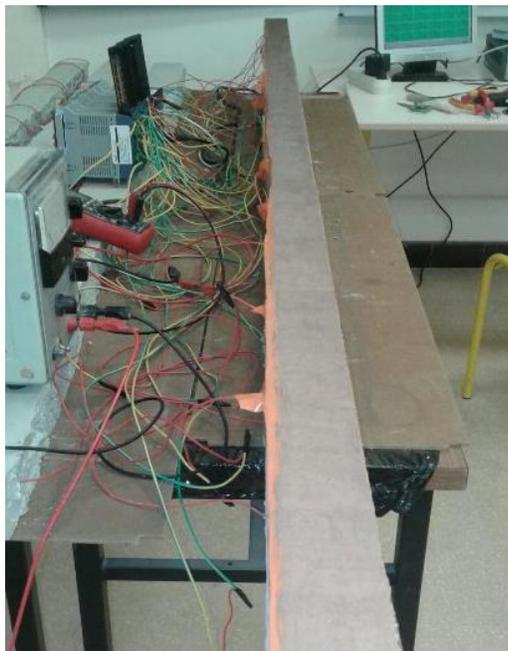


Fig.III. 9- Photos détaillées de la poutre P_{Cu}

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Un schéma détaillé de la poutre P_{Cu} est présenté dans la figure ci-dessous.

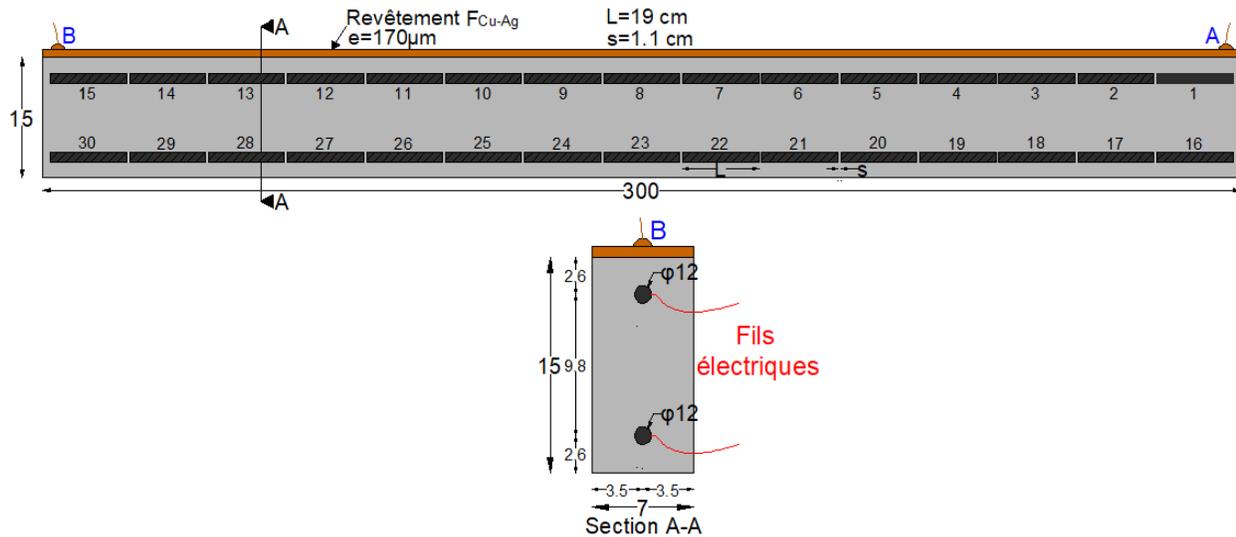


Fig.III. 10- Schéma détaillé de la poutre P_{Cu} -dimensions en cm

En ce qui concerne la campagne expérimentale au niveau de cette poutre, les essais ont été réalisés sur trois systèmes de corrosion (Fig.III.11) :

- Système 1 : 30 tronçons passifs
- Système 2 : 29 tronçons passifs et un tronçon actif (tronçon 11). La création du spot de corrosion a été produite de la façon décrite ci-après, après avoir couché la poutre sur sa hauteur h . Un trou de 1 cm de diamètre a été réalisé au niveau du mortier face au milieu du tronçon numéro 11 en utilisant une perceuse. La profondeur du trou est 2.4 cm environ d'une façon à avoir un enrobage de 0.5 cm au niveau du milieu du tronçon 11. Le trou est rempli après par une solution $NaCl$ de concentration 150 g/L afin de créer le spot de corrosion par diffusion (Fig.III.12-a). Le courant I_{11-12} échangé entre les tronçons 11 et 12 est mesuré à l'aide d'un multimètre *Agilent 34461A* utilisé en mode ampèremètre (A) pour vérifier l'initiation de la corrosion (les autres tronçons restent toujours déconnectés). Ce courant (I_{11-12}) est négligeable ($\approx +0.01\mu A$) au début de l'expérience et atteint une valeur de $+10\mu A$ au bout de 6 jours. Cela met en évidence l'initiation de la corrosion. La solution $NaCl$ est extraite ensuite et le trou est nettoyé et rebouché par le même mortier utilisé lors du coulage (Fig.III.12-b).
- Système 3 : 28 tronçons passifs et deux tronçons actifs (tronçons 3 et 11). L'initiation de la corrosion au niveau du tronçon 11 a été expliquée dans le paragraphe précédent. Le deuxième spot a été créé au niveau du tronçon 3 de la même façon que celle adoptée pour le tronçon 11 : un trou est réalisé face au milieu du tronçon 3 et rempli de la même solution de $NaCl$. Le courant I_{3-4} mesuré entre les tronçons 3 et 4 passe de 0.005 à $+6.4\mu A$ après deux jours de diffusion ce qui met en évidence l'initiation du deuxième spot de corrosion. Le trou est ensuite nettoyé et rebouché.

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

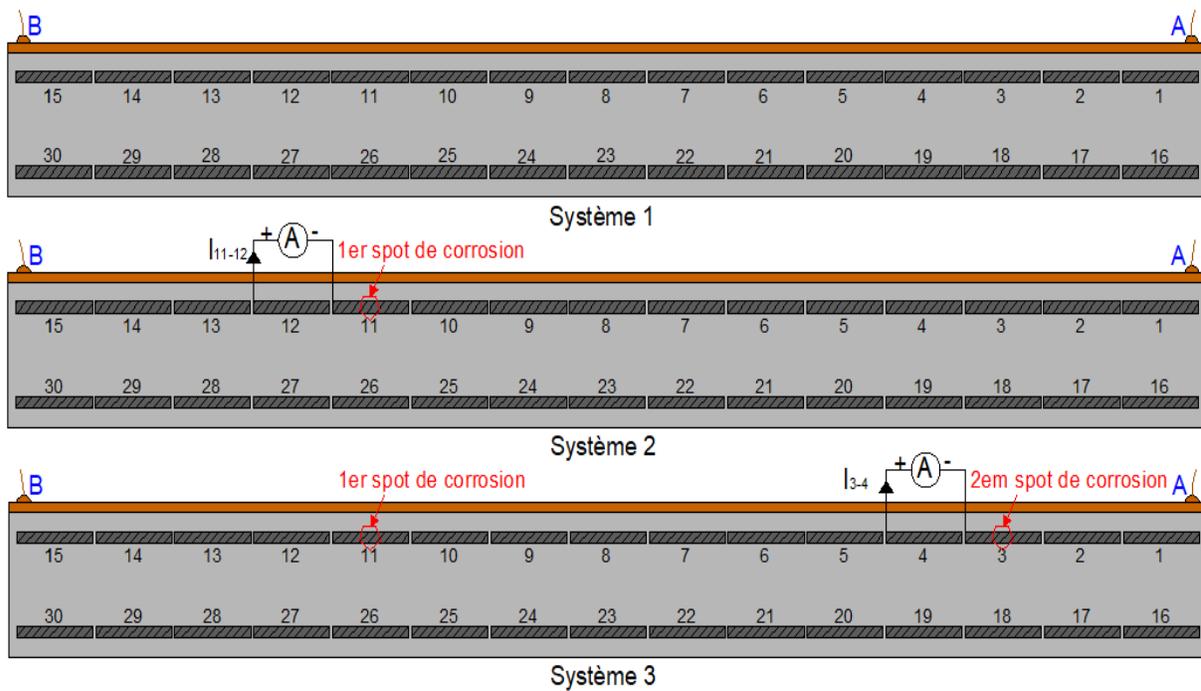


Fig.III. 11- Poutre P_{Cu} : systèmes de corrosion étudié



a) Trou rempli d'une solution $NaCl$

b) Rebouchage du trou par du mortier

Fig.III. 12- Création des spots de corrosion sur la poutre P_{Cu}

Distribution spatiale du courant imposé dans les poutres

Le courant de prévention/protection I est assuré par un générateur *redresseur ANA (8A/48V)* qui permet d'imposer une différence de potentiel ΔV entre le revêtement (point A ou B) et le réseau d'armature. Le courant I correspondant à ΔV est symbolisé par I_A ou I_B (selon le point par lequel on impose ΔV) et il est mesuré à l'aide d'un multimètre *Agilent 34461A* en mode ampèremètre. Ce courant se distribue au niveau des n tronçons de la poutre (Eq.III.1).

$$I = \sum_{i=1}^n I_i \quad (\text{Eq.III.1})$$

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

$I = I_A$ ou I_B : courant qui circule au niveau des points A ou B (μA)

n : nombre total de tronçons dans la poutre testée

I_i : courant reçu par le tronçon numéro i (μA), $i \in [1; n]$

Afin de déterminer la distribution du courant de prévention/protection imposé au niveau de chacune des poutres présentées précédemment, il est donc nécessaire de mesurer le courant reçu par chaque tronçon d'armature (I_i). Pour cette raison, on utilise une chaîne d'acquisition "MW 100 YOKOGAWA" dotées de 30 entrées et contenant chacune une résistance de mesure $R = 1\ ohm$. Cela permet de mesurer la tension U_i au niveau du tronçon numéro i et donc de déterminer le courant reçu par ce même tronçon (I_i) en utilisant la relation suivante :

$$I_i = \frac{U_i \times 10^6}{R} \quad (\text{Eq.III.2})$$

U_i : tension mesurée par la chaîne d'acquisition aux bornes de la résistance R du tronçon numéro i (V)

R : résistance R branchée au tronçon numéro i égale à $1\ ohm$

I_i : courant reçu par le tronçon numéro i (μA), $i \in [1; n]$

Un schéma explicatif des branchements de la chaîne d'acquisition dans le cas d'un courant imposé par les points A ou B au niveau de la poutre P_{C1} avec $n = 20$ tronçons est présenté dans la figure III.13. Au niveau des autres poutres, le branchement est similaire mais le nombre de tronçons est différent. Si on souhaite mesurer le courant échangé entre les barres pour le système libre (sans prévention/protection cathodique), il suffit de garder le même branchement mais il faut juste éteindre le générateur ($\Delta V = 0$).

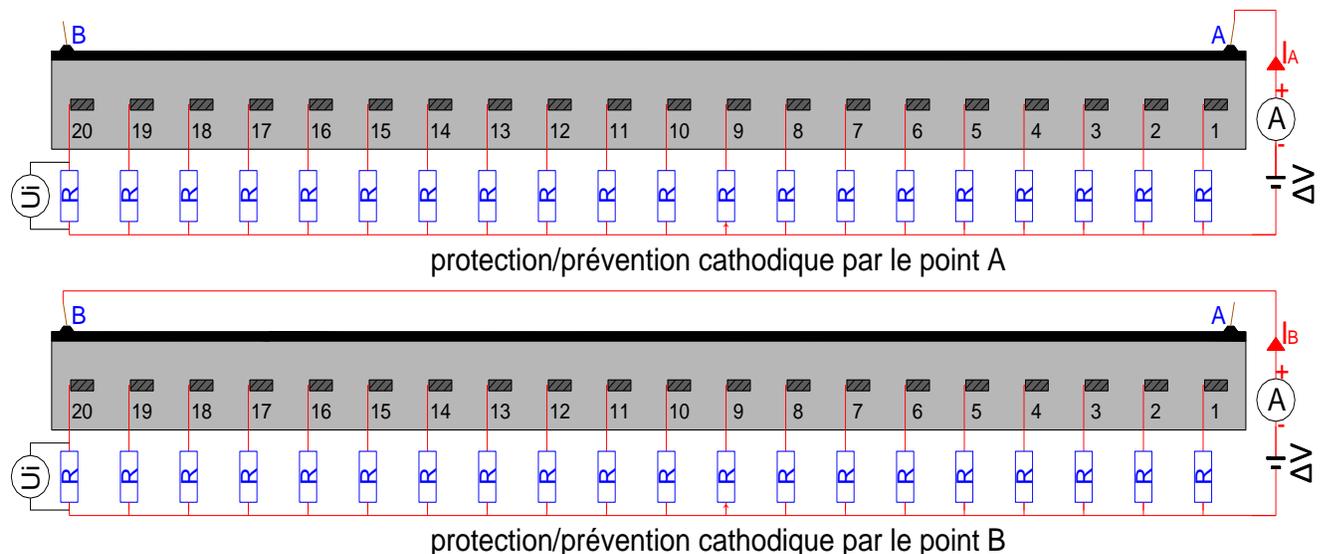


Fig.III. 13- Poutre P_{C1} : branchements de la chaîne d'acquisition

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Dans certains cas, pour faciliter la comparaison qualitative entre les différents tests réalisés, on préfère utiliser le pourcentage de courant reçu par chaque tronçon (α_i) et donné par la relation suivante :

$$\alpha_i = \frac{I_i}{I} \times 100 \quad (\text{Eq.III.3})$$

$I = I_A$ ou I_B : courant qui circule au niveau des points A ou B (μA)

I_i : courant reçu par le tronçon numéro i (μA), $i \in [1; n]$

α_i : pourcentage du courant reçu par le tronçon numéro i (%)

Les valeurs α_i ou I_i présentées dans la suite ont été collectées 2 heures après avoir imposé ΔV en considérant cette période comme étant suffisante pour que le courant soit stable.

III.1.2. Dallettes

Quatre dalles en béton (B_1) ont été coulées pour réaliser les tests décrits à la suite de ce chapitre. Ces trois dalles (D_{C1} , D_{Ni1} , D_{Cu1}) ont la même géométrie et le même ferrailage mais la différence est au niveau du revêtement appliqué. Le démoulage de toutes les dalles a été réalisé deux jours après coulage. Les revêtements ont été appliqués en deux couches directement après démoulage à l'exception de la dalle D_{Cu2} . Les propriétés des dalles sont présentées dans le tableau III.4. Dans la suite on présente les détails géométriques ainsi que les méthodes d'initiation de la corrosion au niveau de ces dalles. A noter que toutes les dalles ont été testées à l'état actif.

Type de spécimen	Désignation	Dimensions		Ferrailage	Revêtement		
		c (cm)	e (cm)		Type	A_s (g/m^2)	e_{moy} (μm)
Dallettes en béton (B_1)	D_{C1}	40	4	$\phi 6$ -maille 150 × 150 mm^2	F_C	200	157
	D_{Ni1}				F_{Ni}		107
	D_{Cu1}				F_{Cu-Ag}		113
	D_{Cu2}	50	5	2 barres $\phi 12$			

Tab.III. 4- Caractéristiques des différentes dalles testées

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Dallettes D_{Cu1} , D_{Ni1} et D_{Cu1}

Comme on a précisé précédemment, ces trois dalles ont la même géométrie mais trois revêtements différents ont été appliqués. Un schéma détaillé de ces dalles est présenté dans la figure ci-dessous (Fig.III.14). Le coulage a été réalisé dans un moule en acier inoxydable. (Fig.III.15).

Après coulage des dalles, trois coudes de diamètre 2.5 cm ont été collés au niveau de chaque dalle : les coudes 1 et 2 sont collés sur la face 1 tandis que le coude 3 sur la face 2 (Fig.III.16). Le coude 2 est rempli d'eau et permet le suivi des potentiels lors des essais expérimentaux. De même pour le coude 1 mais il est utilisé dans un premier temps avec le coude 3 pour créer un spot de corrosion au niveau de chaque dalle par migration des chlorures. Une solution $NaCl$ de concentration 150 g/L est alors versée dans le coude 1 et une solution $NaOH$ de concentration 50 g/L est versée dans le coude 3. Une tension de $5V$ est imposée ensuite entre les coudes 1 et 3 à l'aide d'un redresseur ANA ($8A/48V$). Les électrodes utilisées pour la migration sont en titane (Fig.III.17). Le système est gardé sous-tension pendant 5 mois et le potentiel E_i au niveau du coude 2 est collecté à l'aide d'une électrode au calomel saturé ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$) et d'un voltmètre Fluke 175 (Fig.III.18).

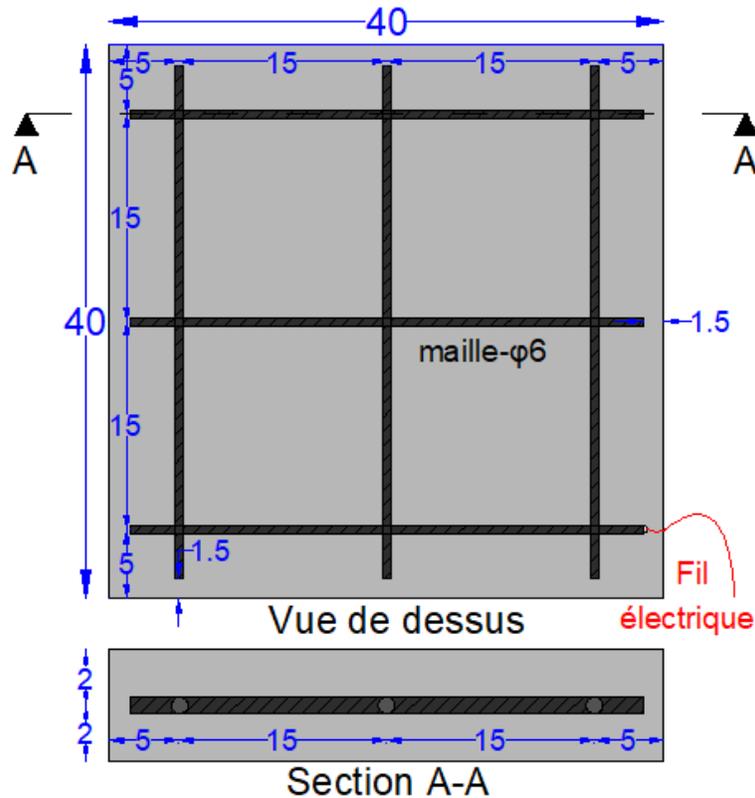


Fig.III. 14- Schéma détaillé des dalles D_{Cu1} , D_{Ni1} et D_{Cu1} -dimensions en cm

Chap.III
PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

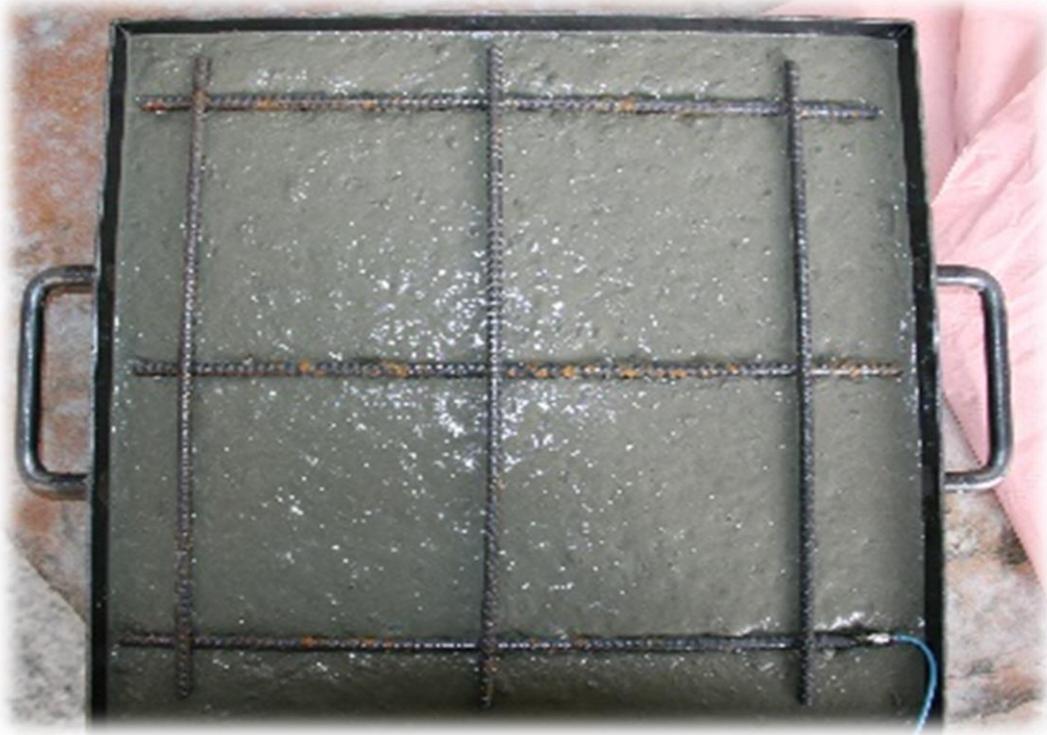


Fig.III. 15- Moule utilisé lors du coulage des dalles D_{C1} , D_{Ni1} et D_{Cu1}

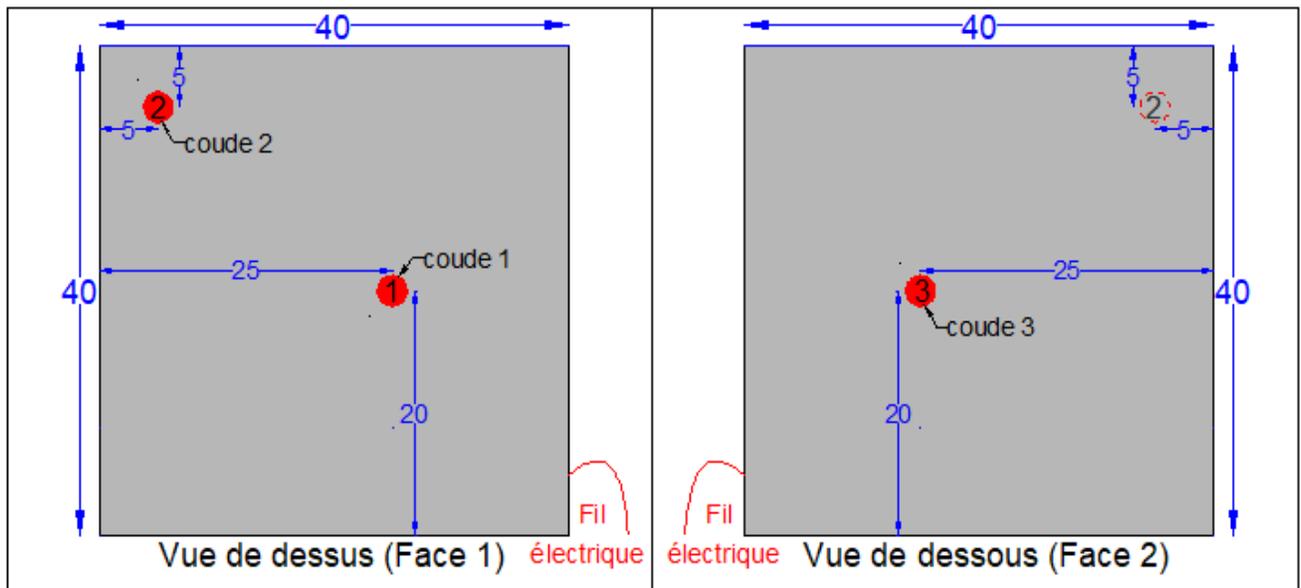


Fig.III. 16- Positionnement des coudes au niveau des dalles

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

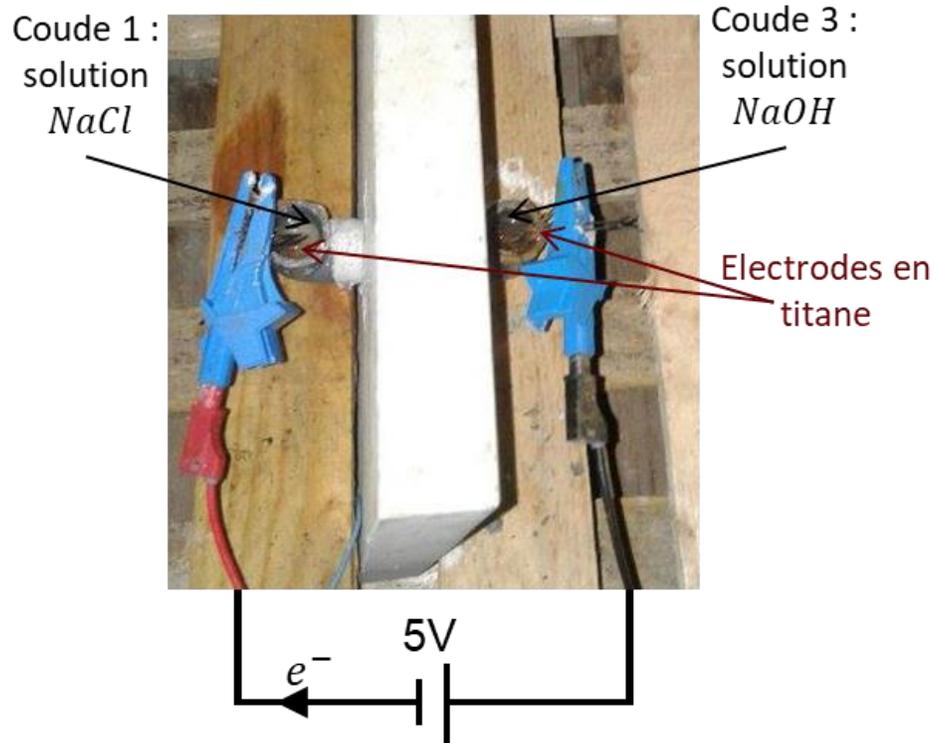


Fig.III. 17- Initiation de la corrosion par migration

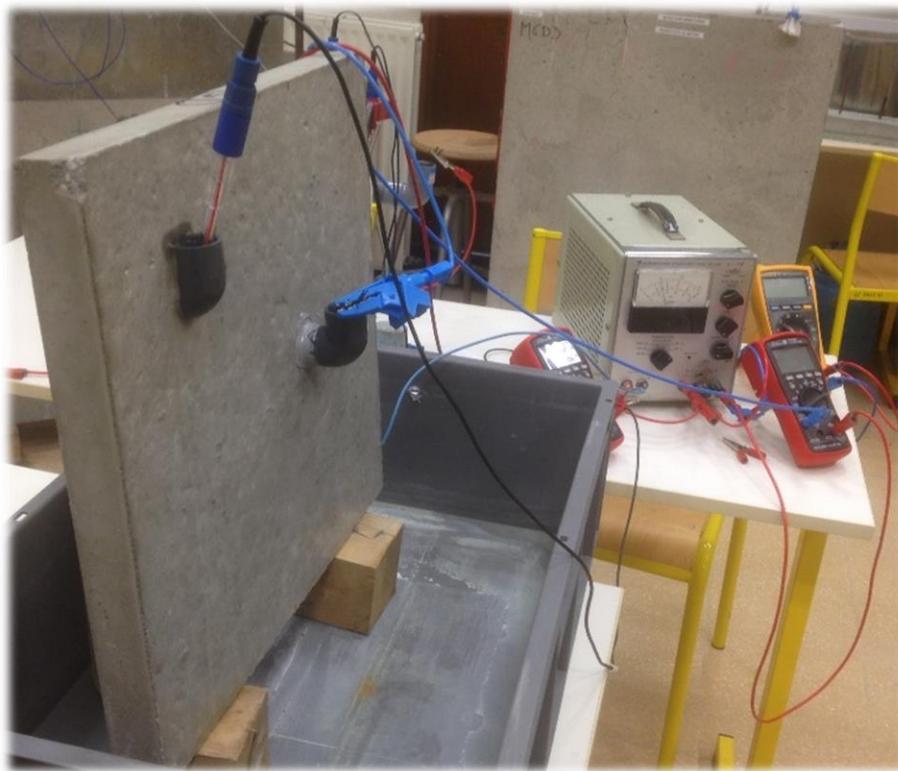


Fig.III. 18- Mesure du potentiel lors de l'essai de migration

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

On définit alors la chute de potentiel ΔE au niveau du coude 2 par la relation suivante :

$$\Delta E = E_0 - E_1 \quad (\text{Eq.III.4})$$

E_0 : le potentiel mesuré au niveau du coude 2 à $t = 0$ lorsque le système est mis sous tension (*mV/calomel*)

E_1 : le potentiel mesuré au niveau du coude 2 à $t = 5 \text{ mois}$ après la mise sous tension (*mV/calomel*)

ΔE : différence entre deux potentiels mesurés avec la même électrode (chute de potentiel). Donc, elle ne dépend pas de l'électrode utilisée et peut être exprimée en *mV*.

Dalette	ΔE (mV)
D_{Cu1}	427
D_{Ni1}	392
D_{Cu1}	378

Tab.III. 5- Chute de potentiel ΔE au niveau du coude 2 des dallettes

La position du coude 2 correspond à un point passif du système, car il est loin de la zone de migration (coude 1 et 3). Par contre son potentiel est aussi impacté et il diminue d'une façon remarquable lors de la création du spot. La chute de potentiel ΔE au niveau des trois dallettes testées est présentée dans le tableau III.5. Cette chute atteint plusieurs centaines de *mV* d'où la mise en évidence de la création d'une zone active (corrodée) au niveau de chaque dallette. Le coude 3 est ensuite détaché et le revêtement est appliqué au niveau de la face 2 de chaque dallette (Fig.III.19).



D_{Cu1}



D_{Ni1}



D_{C1}

Fig.III. 19- Dallettes après application des revêtements

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Dalette D_{Cu2}

Cette dalle en béton a été coulée avec deux barres HA $\varphi 12$ de longueur 40 cm. Un fil électrique est soudé à l'étain au niveau de chaque barre de la même façon que celle utilisée pour les poutres présentées précédemment. Cela permet de se connecter aux barres après coulage de la dalle. Les détails de la D_{Cu2} sont présentés dans les figures III.20 et III.21. L'initiation de la corrosion au niveau de cette dalle a été réalisée par diffusion des chlorures. Cette méthode est identique à celle utilisée pour la poutre P_{Cu} : trois trous avec un diamètre de 1.2 cm et une profondeur de 1.5 cm ont été percés au niveau des deux extrémités et du milieu de la barre 2. Les trous sont remplis ensuite par une solution $NaCl$ de concentration 150 g/L et le courant I_{2-1} échangé entre les barres 1 et 2 est mesuré à l'aide d'un multimètre *Agilent 34461A* utilisé en mode ampèremètre (Fig.III.22). Le courant I_{2-1} est négligeable ($\approx +0.01\mu A$) au début de l'expérience et atteint une valeur de $+50\mu A$ au bout de 2 jours. Donc la corrosion de la barre 2 est réalisée. L'application du revêtement est détaillée dans le paragraphe suivant.

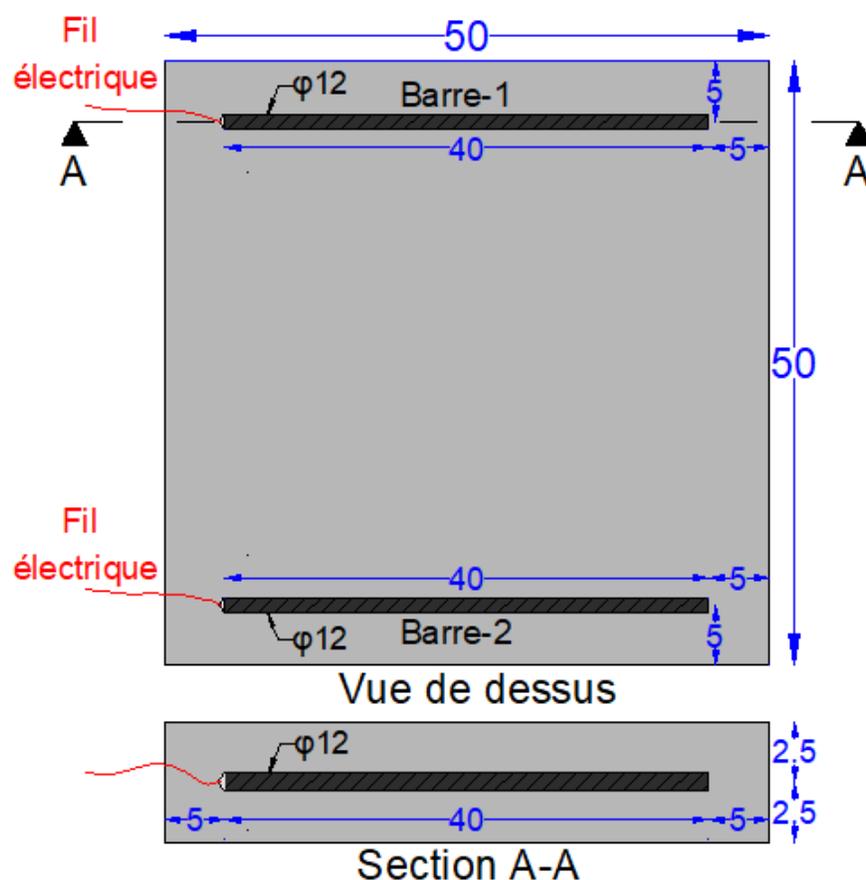


Fig.III. 20- Schéma détaillé de la dalle D_{Cu2} -dimensions en cm

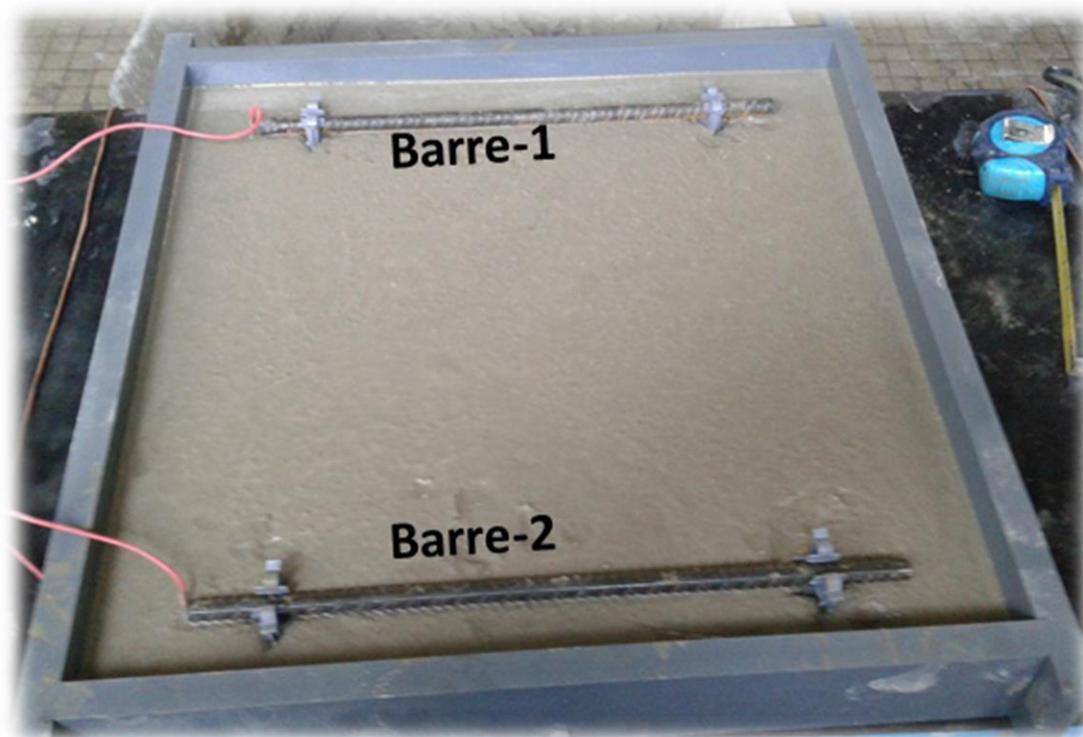


Fig.III. 21- Coulage de la dalle D_{Cu2}

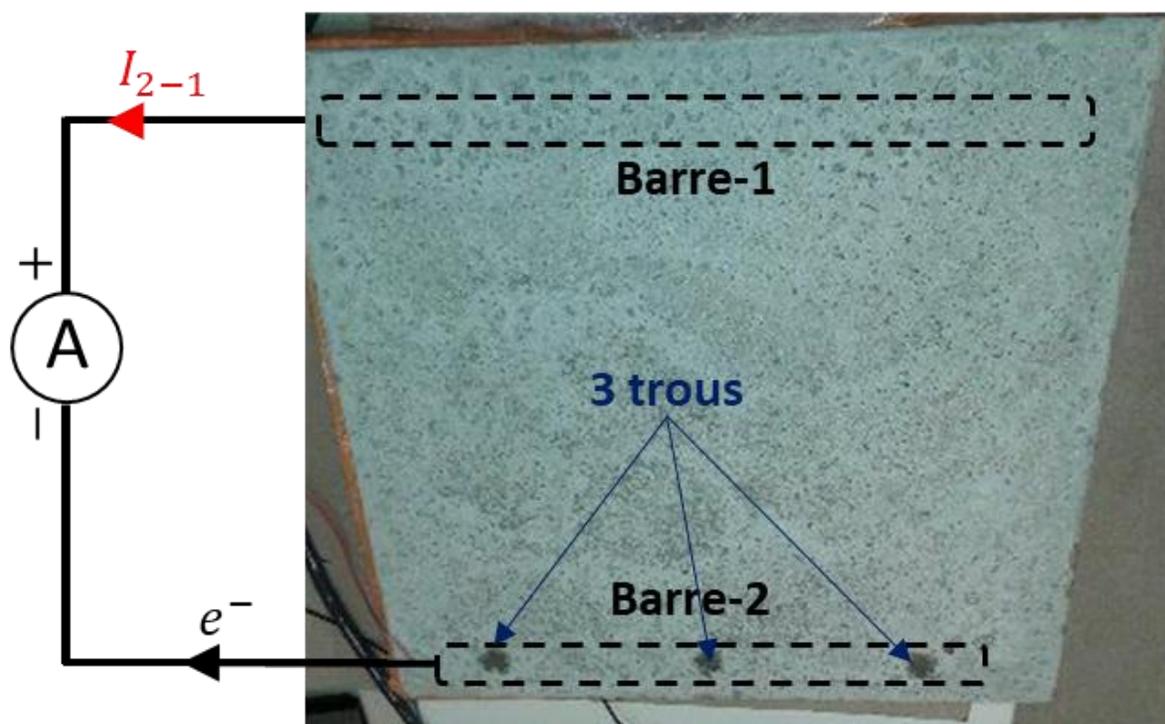


Fig.III. 22- D_{Cu2} : Initiation de la corrosion par diffusion des chlorures

III.2. Effet du revêtement sur un système de corrosion libre

Dans un système de corrosion, les électrons sont débités de la zone active vers la zone passive. Les questions qui se posent : est-ce que l'application d'un revêtement électro-conducteur à la surface du béton favorise artificiellement l'échange de courant galvanique entre deux barres distantes ?

Pour répondre à ces questions, une expérience a été réalisée au niveau de la dalle D_{Cu2} corrodée. Après initiation de la corrosion, un suivi du courant I_{2-1} a eu lieu pendant 8 jours (192 heures). Le branchement est exactement celui réalisé dans la figure III.22. L'ensemble est placé dans une pièce contrôlée en température et en humidité relative ($T = 20^{\circ}\text{C}$ et $HR = 65\%$). L'application du revêtement F_{Cu-Ag} a eu lieu en une seule couche avec une épaisseur moyenne de $170\ \mu\text{m}$ à $t = 138\ \text{h}$ après début de l'essai (Fig.III.23).



Fig.III. 23- Application du revêtement F_{Cu-Ag} sur la dalle D_{Cu2}

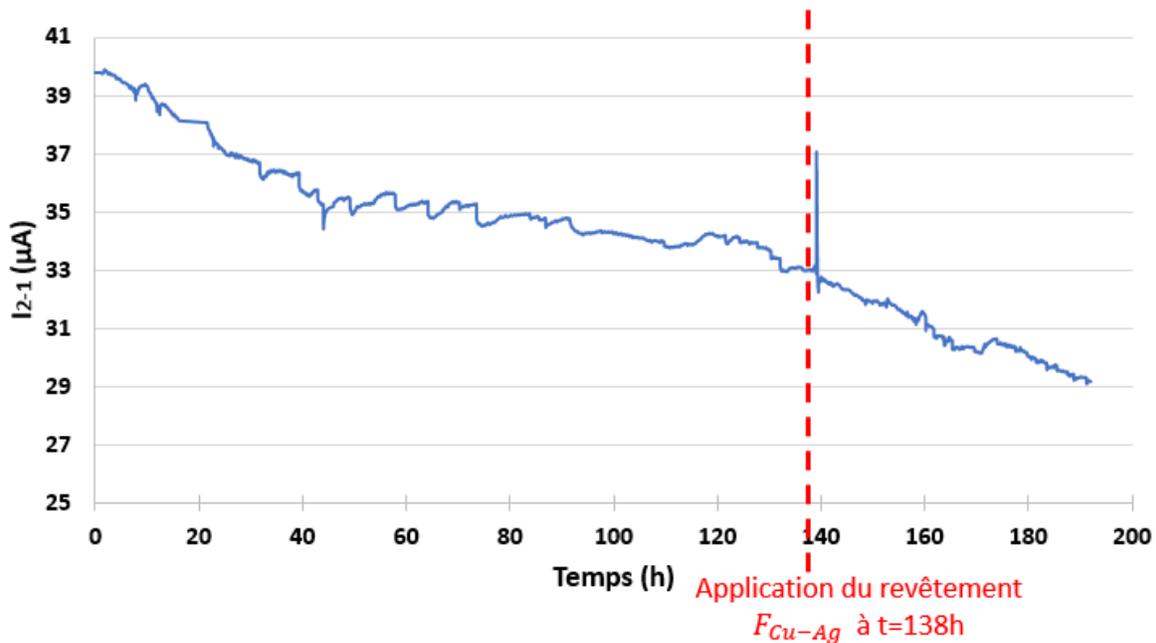


Fig.III. 24- Suivi du courant I_{2-1}

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Le suivi du courant I_{2-1} est illustré dans la figure III.24 : ce courant a tendance à diminuer progressivement avec le temps avant application du revêtement. Une augmentation brusque de ce courant a eu lieu directement après application du revêtement. Il reprend ensuite sa décroissance à partir de $t \approx 140 h$. Lors de l'application du revêtement sur la face 2 de la dalle, le contact entre la résine et le béton engendre une diminution temporaire de la résistivité électrique du béton ce qui conduit à une augmentation du courant I_{2-1} . Après séchage du revêtement, le courant continue à décroître normalement. Donc, le revêtement influe sur le courant de corrosion uniquement pendant la phase du séchage du revêtement. A l'exception de cette phase, le revêtement n'a aucune influence sur le courant de corrosion dans les structures en béton armé corrodées.

III.3. Distribution spatiale du courant imposé sur un système à un lit d'armatures passives

III.3.1. Facteurs limitants : géométrie, enrobage et réactions anodiques

Des essais de prévention cathodique sont réalisés au niveau de la poutre P_{C1} . Une différence de potentiel $\Delta V = 1 V$ est imposée entre le point A du revêtement et le réseau d'armature. Le courant circulant dans le circuit est désigné par I_A et est mesuré à l'aide d'un ampèremètre. La distribution du courant est collectée à l'aide de la chaîne d'acquisition après stabilisation du courant ($I_A \approx 100 \mu A \approx 0.66 mA/m^2 d'acier$). Puis la même expérience est reproduite en imposant la même différence de potentiel $\Delta V = 1 V$ entre le point B et le réseau d'armature ($I_B \approx 100 \mu A$).

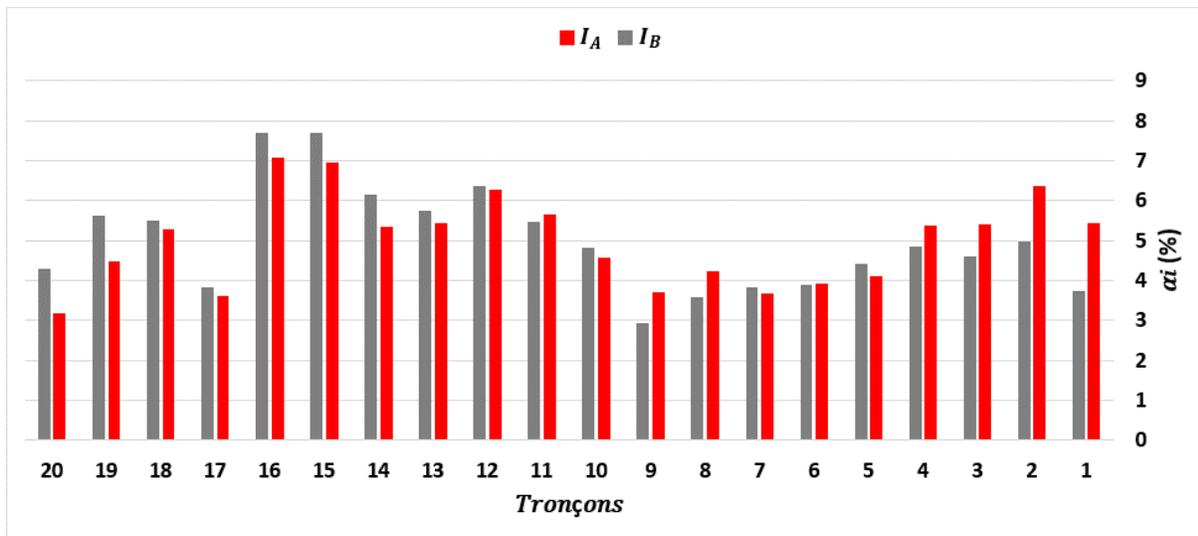


Fig.III. 25- Poutre P_{C1} : distribution du courant- $\Delta V = 1 V$

Les résultats sont présentés dans la figure III.25. On remarque une petite différence au niveau de la distribution du courant : lorsqu'on impose la tension au niveau du point A (I_A), les tronçons les plus proches du point A (tronçons 1,2,3 et 4) reçoivent un courant supérieur à celui reçu lorsque la tension est imposée par le point B (I_B). De même, les tronçons les plus proches du point B (tronçons 20,19,18 ...) reçoivent un courant plus important lorsque la tension est imposée par le

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

point *B*. Pour vérifier ce résultat, on reprend les mêmes essais mais avec une tension imposée deux fois plus grande $\Delta V = 2 V$. Dans ce cas, la différence qu'on a remarquée précédemment est beaucoup plus importante au niveau des tronçons les plus proches des points *A* et *B* où la tension est imposée (Fig.III.26). Le courant reçu par le tronçon 20 lorsque la tension est imposée par le point *B* est égal à 1.8 fois celui reçu lorsque la tension est imposée par *A*.

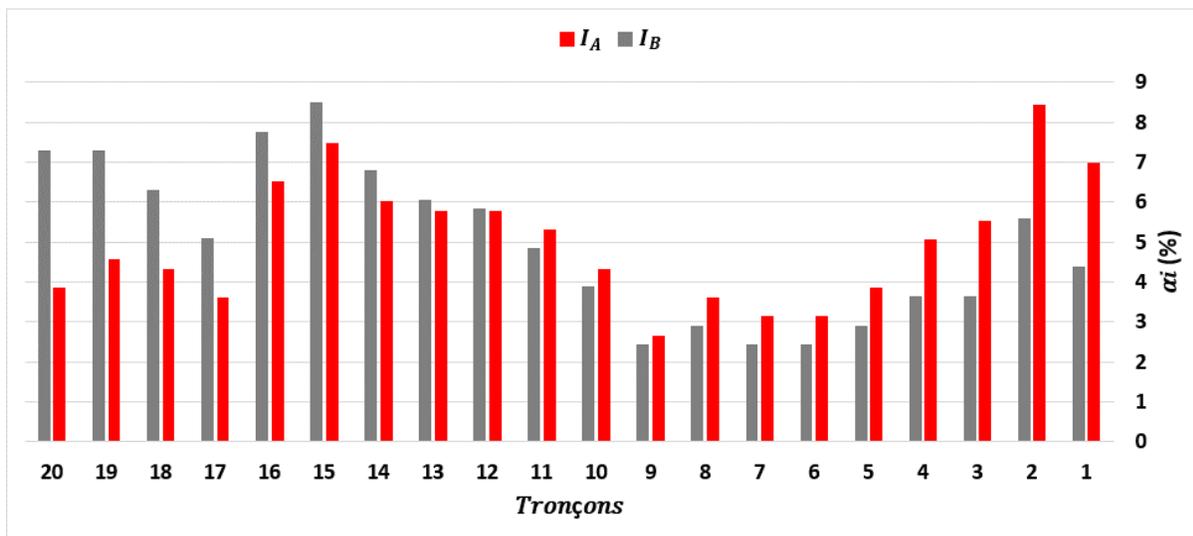


Fig.III. 26- Poutre P_{C1} : distribution du courant- $\Delta V = 2 V$

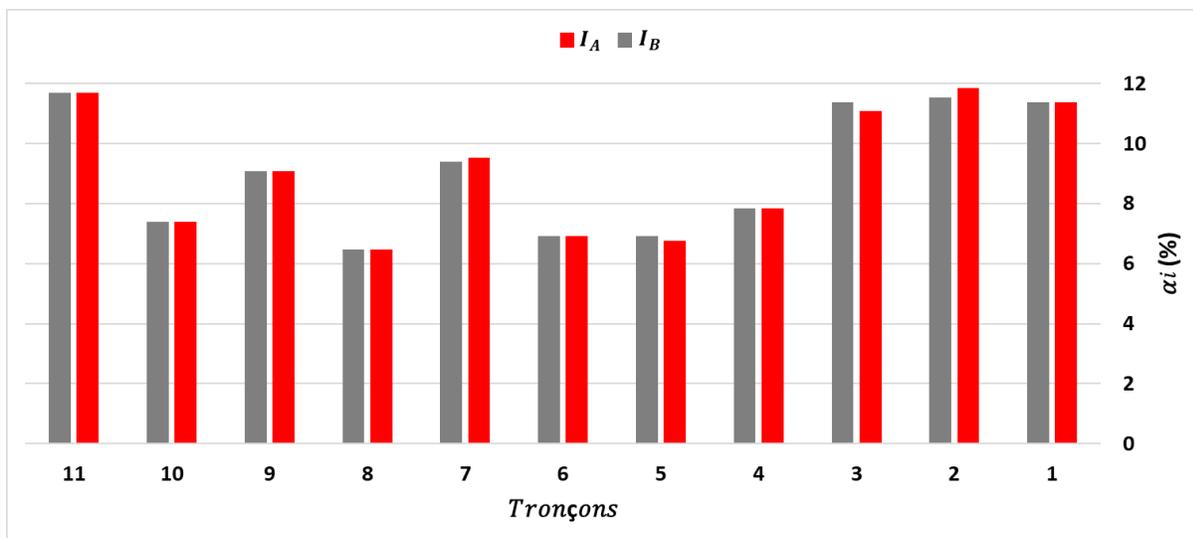


Fig.III. 27- Poutre P_{C2} : distribution du courant- $\Delta V = 30 V$

Dans le but de vérifier si le phénomène est lié à la géométrie, les mêmes tests sont effectués sur la poutre P_{C2} revêtue par le même revêtement (F_C) que la poutre P_{C1} . Pour rappel, la poutre P_{C1} a une dimension de $10 \times 10 \times 1000 \text{ cm}$ avec 20 tronçons de barres, tandis que P_{C2} a une dimension de $6 \times 6 \times 230 \text{ cm}$ et comporte 11 tronçons. Comme on a montré précédemment, le phénomène est accentué si on augmente la tension. Pour cela, une tension $\Delta V = 30 V$ est appliquée sur la poutre P_{C2} pour

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

vérifier si la distribution du courant est impactée par le côté où la tension est imposée. Malgré la tension importante imposée ($\Delta V = 30 V$), la figure III.27 montre quasiment la même distribution du courant au niveau des tronçons indépendamment de la position d'injection du courant (A ou B).

A partir des résultats présentés précédemment on peut aboutir aux conclusions suivantes :

- La prévention cathodique est assurée en utilisant le revêtement électro-conducteur carbone F_C car tous les tronçons reçoivent un courant significatif. Ce résultat est validé en utilisant une poutre de 10 m de long, avec une tension imposée faible de $\Delta V = 1 V$.
- La distribution du courant dépend de la géométrie du spécimen et de l'enrobage des armatures : dans le cas d'une poutre de dimension $6 \times 6 \times 230 \text{ cm}^3$ avec un enrobage de 2.4 cm, la distribution du courant est la même indépendamment de la position du point où la tension est imposée. Par contre, dans le cas d'une géométrie plus grande $10 \times 10 \times 1000 \text{ cm}^3$ avec un enrobage de 4.4 cm, cette distribution est impactée par la position du point d'injection du courant.
- La répartition du courant dépend des interfaces acier – béton et béton – revêtement : pour une distribution donnée du courant (I_A ou I_B), α_i diffère d'un tronçon à un autre et sa variation n'est pas monotone (croissante ou décroissante). Cela peut être dû au fait que les interfaces acier – béton et béton – revêtement ne sont pas uniformes tout au long de la poutre.

III.3.2. Effet du séchage du mortier

L'effet du séchage du mortier est étudié dans ce paragraphe. Pour cette raison, des essais de prévention cathodique ont eu lieu au niveau des poutres P_{C2} et P_{Ni} après 1 et 20 semaines de coulage. Pour cela, une différence de potentiel $\Delta V = 30 V$ est appliquée au niveau du point A du revêtement de chaque poutre. En comparant le courant I_A entre 1 et 20 semaines, on remarque une diminution du courant entre $t = 1 \text{ semaine}$ et $t = 20 \text{ semaines}$ (Tab.III.6).

		Semaine 1	Semaine 20	Rapport (semaine 1/semaine 20)
$I_A (\mu A)$	P_{C2}	650	202	3.22
	P_{Ni}	1270	440	2.88

Tab.III. 6- Caractéristiques à t=1 semaine et t=20 semaines

Ce résultat est causé probablement par le séchage du mortier car les poutres ont été conservées dans une pièce avec une température contrôlée à 20°C. Lorsqu'on parle du séchage du mortier, on parle alors d'une augmentation de la résistivité électrique. Pour vérifier cela, une étude a été réalisée pour déterminer la variation de la résistivité électrique du mortier : trois cylindres avec 11 cm de diamètre et 22 cm de hauteur ont été coulés en utilisant le même mortier que celui des poutres testées. La résistivité électrique correspondante a été testé à $t = 1 \text{ semaine}$ et $t =$

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

20 semaines en se référant à la recommandation RILEM TC 154 [40]. Les valeurs moyennes de résistivités sont égales à 110 $ohm.m$ à $t = 1$ semaine et 294 $ohm.m$ à $t = 20$ semaines. Donc le rapport des résistivités entre $t = 20$ semaines et $t = 1$ semaines est égal à 2.67. Ce rapport est proche de celui de I_A au niveau des poutres P_{C2} et P_{Ni} (3.22 et 2.88 respectivement). Donc la conservation des poutres dans un environnement avec une température contrôlée (par exemple 20°C) conduit au séchage de la poutre et augmente la résistivité électrique du mortier. Cela engendre une diminution quantitative au niveau du courant total lorsque la tension imposée reste la même. Pour étudier qualitativement la variation de la distribution du courant, il faut avoir recours à l'étude des coefficients α_i à $t = 1$ semaine et $t = 20$ semaines au niveau des deux poutres P_{C2} et P_{Ni} .

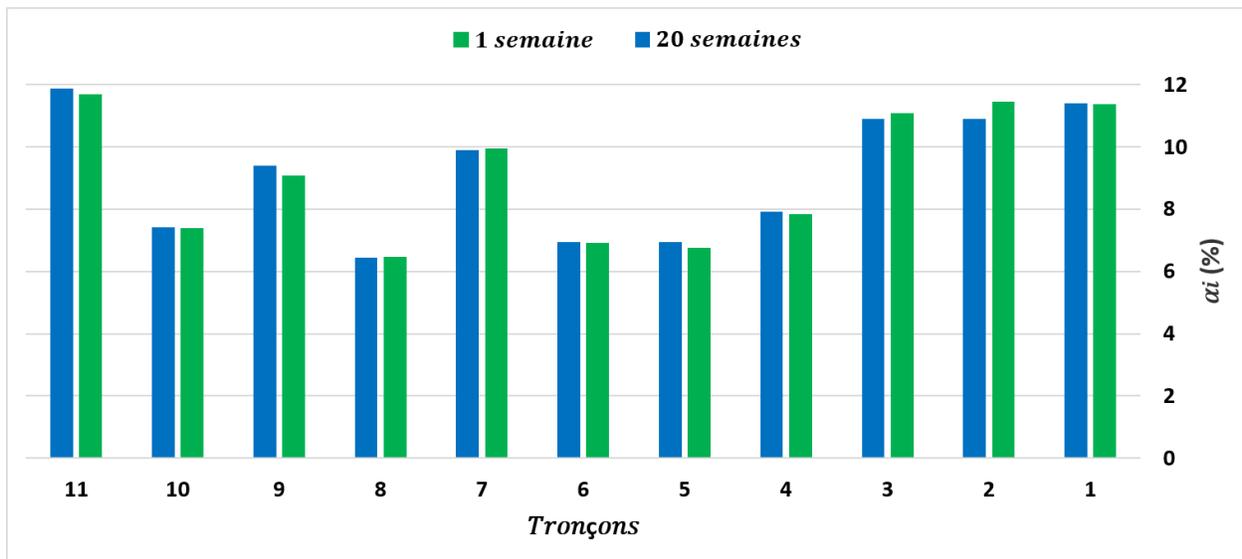


Fig.III. 28- Poutre P_{C2} : distribution du courant-1 semaine vs 20 semaines

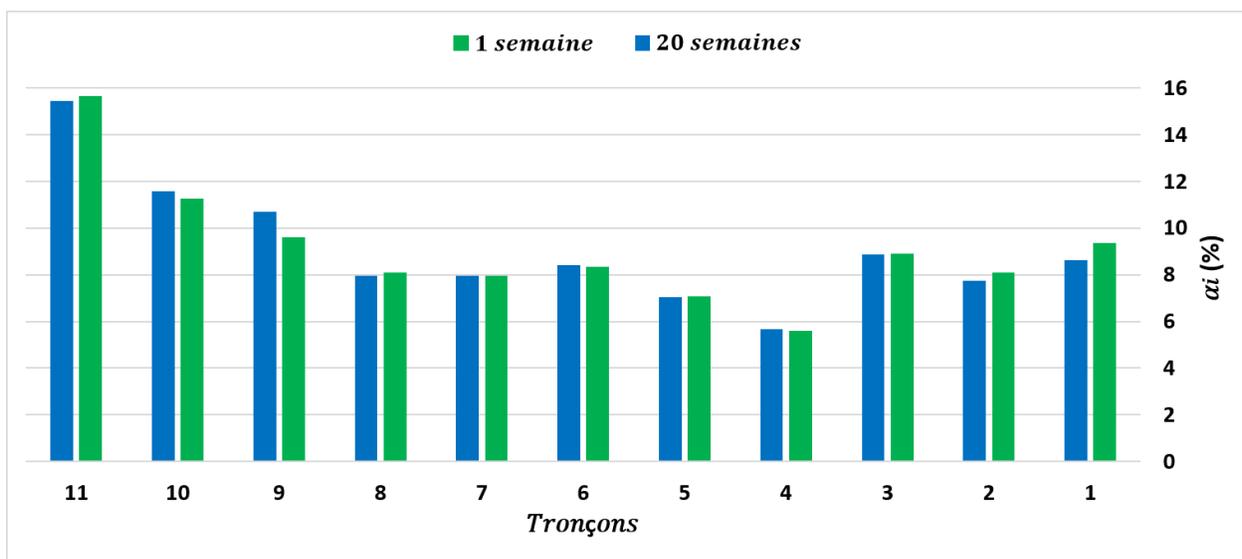


Fig.III. 29- Poutre P_{Ni} : distribution du courant-1 semaine vs 20 semaines

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Les figures III.28 et III.29 montrent que pour un tronçon donné, le facteur α_i est quasiment le même à $t = 1 \text{ semaine}$ et $t = 20 \text{ semaines}$. Cela signifie que le pourcentage du courant reçu par chaque tronçon ne dépend pas du séchage du mortier et par conséquent il est indépendant de la résistivité électrique du mortier. Ce résultat est intéressant car en imposant une tension $\Delta V_{initiale}$ à l'état initial, la mesure du courant reçu par chaque tronçon permet de déterminer α_i . A l'âge t de la poutre, si on impose la même tension $\Delta V_{initiale}$, on peut donc déterminer le courant reçu par chaque tronçon à partir du courant total I_A . Ce dernier se mesure facilement à l'aide d'un ampèremètre.

III.3.3. Effet de la résistance électrique du revêtement

L'étude de l'effet de la résistance électrique du revêtement nécessite deux spécimens qui possèdent la même géométrie mais revêtue avec deux revêtements différents. D'où le choix de la poutre P_{C2} revêtue par le revêtement carbone F_C et la poutre P_{Ni} revêtue par le revêtement nickel F_{Ni} . Pour une tension imposée constante, la résistance du revêtement influe sur le courant qui circule dans le circuit : si le revêtement est très résistant électriquement, le courant sera très faible et inversement. Pour cette raison, une tension de 30 V est imposée au niveau de chacune des deux poutres pendant 62 heures . Un suivi du courant I_A est réalisé au niveau de chaque poutre à l'aide d'un multimètre *Agilent 34461A* deux heures après avoir imposé la tension et pour une durée de 60 heures . Les deux essais sont réalisés en même temps et chaque multimètre enregistre le courant I_A au niveau de chaque poutre toutes les 30 secondes . Les résultats sont présentés dans la figure III.30 : le courant injecté dans la poutre P_{Ni} est supérieur à celui de la poutre P_{C2} .

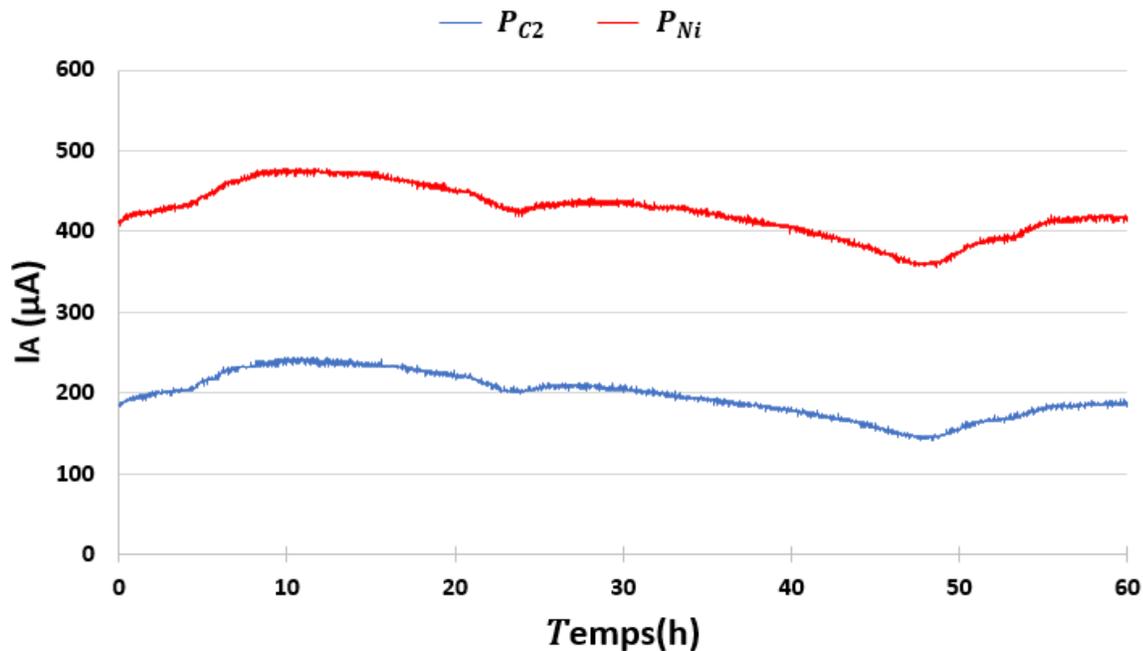


Fig.III. 30- Poutre P_{Ni} et P_{C2} : suivi du courant I_A

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

La variation du courant (augmentation ou diminution) est simultanée dans les deux cas. Cela est causé par la variation de la température au niveau de la salle où ces expériences ont eu lieu. La température de consigne est 20°C mais l'effet d'occupation de la salle (ouverture de la porte...) peut modifier la température. Pour réaliser une étude comparative entre les deux poutres, on va s'intéresser au rapport des courants entre les deux poutres. Ce rapport est désigné par le symbole γ et exprimé par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{I_{A,P_{Ni}}}{I_{A,P_{C2}}} \quad (\text{Eq.III.5})$$

$I_{A,P_{Ni}}$: courant total au niveau de la poutre P_{Ni} (μA)

$I_{A,P_{C2}}$: courant total au niveau de la poutre P_{C2} (μA)

γ : rapport des courants, sans unité

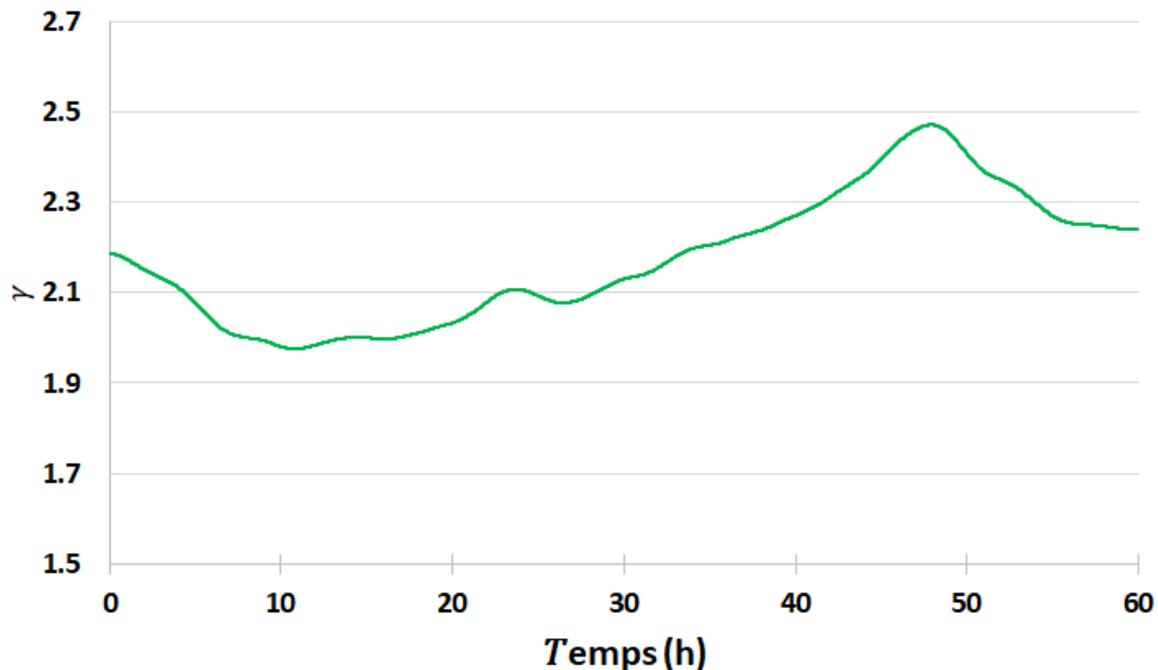


Fig.III. 31- Variation de γ avec le temps

La figure III.31 montre la variation de γ en fonction du temps : γ appartient à l'intervalle [1.92; 2.56]. Donc, le courant au niveau de la poutre P_{Ni} est supérieur ou égal à 1.92 fois celui de la poutre P_{C2} . Puisque la tension imposée est constante (30 V), on va étudier la résistance électrique des revêtements appliqués sur chaque poutre pour essayer de justifier le rapport γ obtenu. La résistance R_r d'un revêtement est donnée par la relation suivante :

$$R_r = \frac{L_r}{\sigma_r \times e_r \times l_r} \quad (\text{Eq.III.6})$$

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

R_r : résistance électrique du revêtement (Ohm)

L_r : longueur d'application du revêtement (m)

l_r : largeur d'application du revêtement (m)

e_r : épaisseur d'application du revêtement (m)

σ_r : conductivité électrique du revêtement (m)

On définit alors $R_{F_{Ni}}$ et R_{F_C} les résistances des revêtements appliqués sur les poutres P_{Ni} et P_{C2} respectivement. De plus, le facteur τ désigne le rapport de ces résistances (Eq.III.7).

$$\tau = \frac{R_{F_C}}{R_{F_{Ni}}} \quad (\text{Eq.III.7})$$

τ : rapport des résistances, sans unité

R_{F_C} : résistance du revêtement carbone appliqué sur la poutre P_{C2} (Ohm)

$R_{F_{Ni}}$: résistance du revêtement Nickel appliqué sur la poutre P_{Ni} (Ohm)

La longueur (L_r) et la largeur (l_r) d'application de ces revêtements sont les mêmes puisqu'ils sont appliqués sur des poutres de même dimension. On peut alors exprimer τ par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{R_{F_C}}{R_{F_{Ni}}} = \frac{\sigma_{F_{Ni}} \times e_{F_{Ni}}}{\sigma_{F_C} \times e_{F_C}} \quad (\text{Eq.III.8})$$

$\sigma_{F_{Ni}}$: conductivité électrique du revêtement nickel = 1018 S/m

σ_{F_C} : conductivité électrique du revêtement carbone = 336 S/m

$e_{F_{Ni}}$: épaisseur du revêtement nickel appliqué sur la poutre P_{Ni} = $160 \times 10^{-6} \mu m$

e_{F_C} : épaisseur du revêtement carbone appliqué sur la poutre P_{C2} = $235 \times 10^{-6} \mu m$

Remarque : ces valeurs numériques ont été déterminées dans le chapitre 2.

On obtient par calcul un rapport $\tau \approx 2.1$. Donc la résistance du revêtement nickel appliqué sur la poutre P_{Ni} est 2.1 fois inférieure à celle du revêtement carbone appliqué sur la poutre P_{C2} . On constate alors que la valeur de $\tau = 2.1$ appartient à l'intervalle de la valeur γ présenté précédemment [1.92; 2.56]. Donc, la résistance électrique d'un revêtement influe sur la quantité de courant qui circule dans le système de prévention/protection. La résistance dépend à la fois de la conductivité électrique et de l'épaisseur du revêtement. Ces résultats montrent que le facteur τ calculé précédemment peut être adopté comme paramètre pour comparer deux revêtements électro-conducteur et déterminer celui qui pénalise le moins le courant de prévention/protection.

Une méthode expérimentale est aussi proposée pour comparer ces deux revêtements. Cette méthode comparative consiste à mesurer la différence de potentiel ΔV_r au niveau de la surface du revêtement lors de l'essai. Pour réaliser cette mesure, la borne "**com**" du voltmètre est connectée au point "**A**" par un fil électrique et la borne "+" est connectée à une pointe métallique posée au

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

niveau du point de mesure (Fig.III.32). Ce dernier est situé à la surface du revêtement. On note " d " la distance entre "A" et le point de mesure. Le branchement est identique pour les deux poutres (P_{Ni} et P_{C2}) et les mesures ont été réalisées à $t = 30 h$, c'est-à-dire lorsque γ est égale à 2.2.

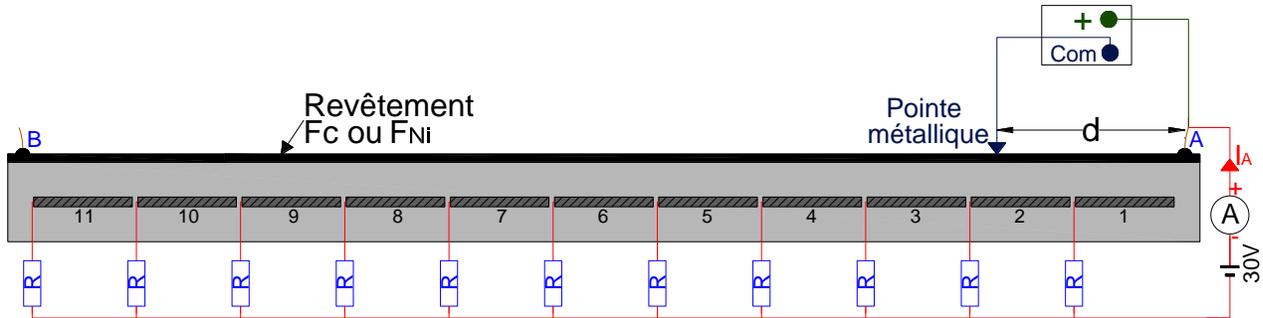


Fig.III. 32- Principe de mesure de ΔV_r

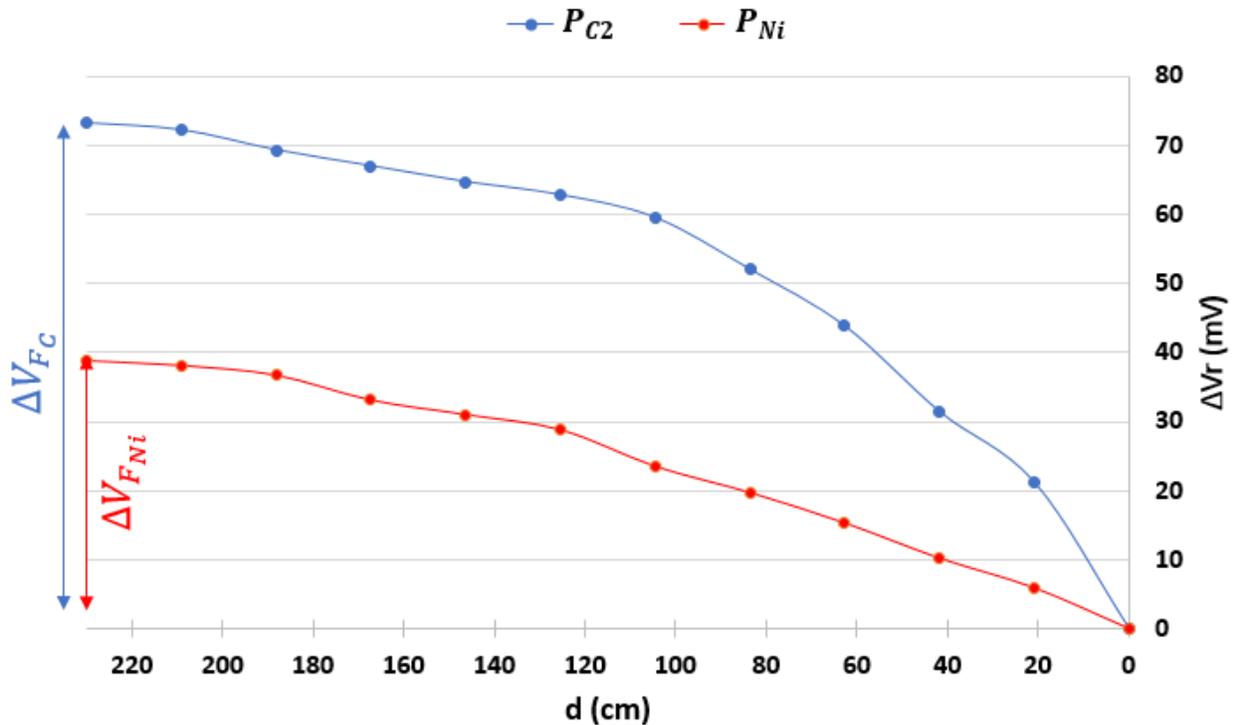


Fig.III. 33- Mesure de ΔV_r pour les poutres P_{Ni} et P_{C2}

Les résultats sont présentés dans la figure III.33 : on remarque que la différence de potentiel au niveau de la surface du revêtement carbone (ΔV_{F_C}) est beaucoup plus importante que celle du revêtement nickel ($\Delta V_{F_{Ni}}$). Le rapport entre ces deux différences de potentiel est symbolisé par δ et il est égale à :

$$\delta = \frac{\Delta V_{F_C}}{\Delta V_{F_{Ni}}} = \frac{73.2}{38.8} \approx 1.9 \quad (\text{Eq.III.9})$$

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

La valeur de δ (≈ 1.9) est proche de τ calculé précédemment (≈ 2.1). De même, cette valeur est voisine de γ (≈ 2.2) calculée au même moment de l'essai ($t = 30 h$).

Globalement, la perte de potentiel au niveau des revêtements par rapport à la tension imposée (30V) est faible. Elle est égale à 0.24 % dans le cas de la poutre P_{C2} et 0.13 % dans le cas de la poutre P_{Ni} .

D'après ce qui précède, on peut aboutir aux conclusions suivantes :

- Dans un système de prévention/protection cathodique, si la tension imposée est constante, le courant circulant dans le circuit est d'autant plus grand que la résistance électrique du revêtement est faible. Cette dernière est fonction de la conductivité électrique et de l'épaisseur du revêtement appliqué.
- La comparaison de l'efficacité de deux revêtements électro-conducteurs est possible théoriquement par calcul du rapport de leur résistance (facteur τ). De plus, les mesures expérimentales qui permettent de déterminer les facteurs γ et δ peuvent aussi servir pour la comparaison entre les différents revêtements.
- Dans le cas des poutres de dimension $6 \times 6 \times 230 cm$ avec un enrobage de $2.4 cm$, la perte du potentiel à la surface du revêtement est relativement faible ($\leq 0.24\%$) même avec le revêtement carbone qui est le moins conducteur.

III.3.4. Efficacité vis-à-vis des systèmes existants

Cette partie consiste à comparer les systèmes anodiques développés avec revêtements électro-conducteurs aux systèmes anodiques déjà existant (avec anodes primaires). Un système anodique innovant avec deux revêtements en bicouche est proposé comme solution pour améliorer l'efficacité des systèmes sans anodes primaires. Les études sont réalisées sur la poutre P_{C1} de dimensions $10 \times 10 \times 1000 cm$.

III.3.4.a) Courant de prévention/protection et chute du potentiel du revêtement

Comme on a évoqué précédemment, la variation du courant de prévention/protection dépend de la résistance du revêtement et de la géométrie du spécimen. Le but est d'étudier la variation du courant dans les systèmes développés avec et sans anode primaire. Pour cette raison, un premier essai est réalisé en imposant une tension de $4 V$ au niveau de la poutre P_{C1} pendant $90 minutes$. La période l'essai est relativement courte ($1.5 h$) de façon à ne pas modifier les conditions au niveau de la poutre (température, quantité d'eau présente...).

Après la fin de ce premier essai, un fil solide en cuivre de section $1.5 mm^2$ est dénudé et posé au milieu de la face revêtue de la poutre. Ce fil est utilisé comme anode primaire qui facilite le passage du courant à la surface du revêtement. Pour assurer un bon contact avec le revêtement, le fil est fixé à l'aide d'adhésif. Les détails de la mise en place sont présentés dans la figure III.34-a. La même expérience est réalisée, mais la tension n'est pas imposée au niveau de la pointe A mais à l'aide d'un fil électrique connecté à l'anode primaire (Fig.III.34-b). Un suivi du courant circulant dans le circuit a été réalisé lors des deux expériences (Fig.III.35) : on remarque que le courant au

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

niveau du système avec anode primaire est beaucoup plus important que celui avec le revêtement uniquement. L'effet est visible même à l'instant $t = 0$ c'est-à-dire juste après la mise en tension du système.

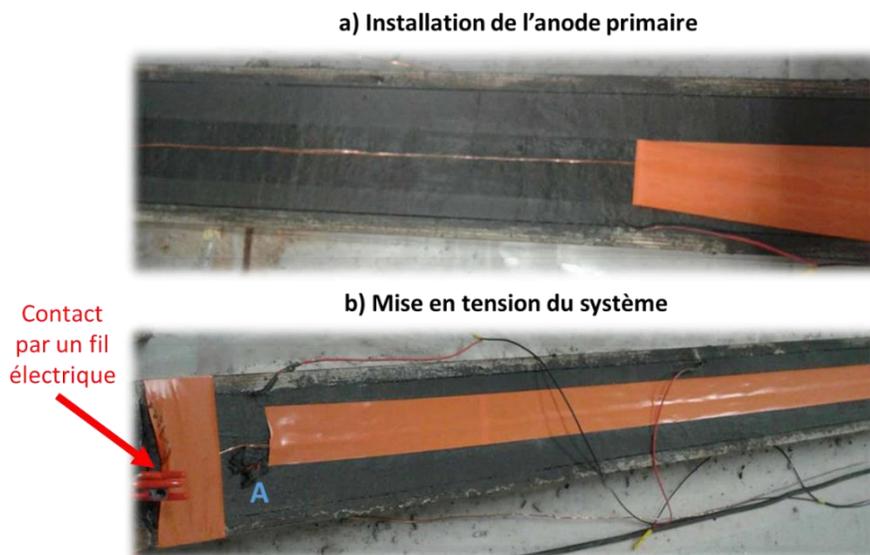


Fig.III. 34- Installation de l'anode primaire

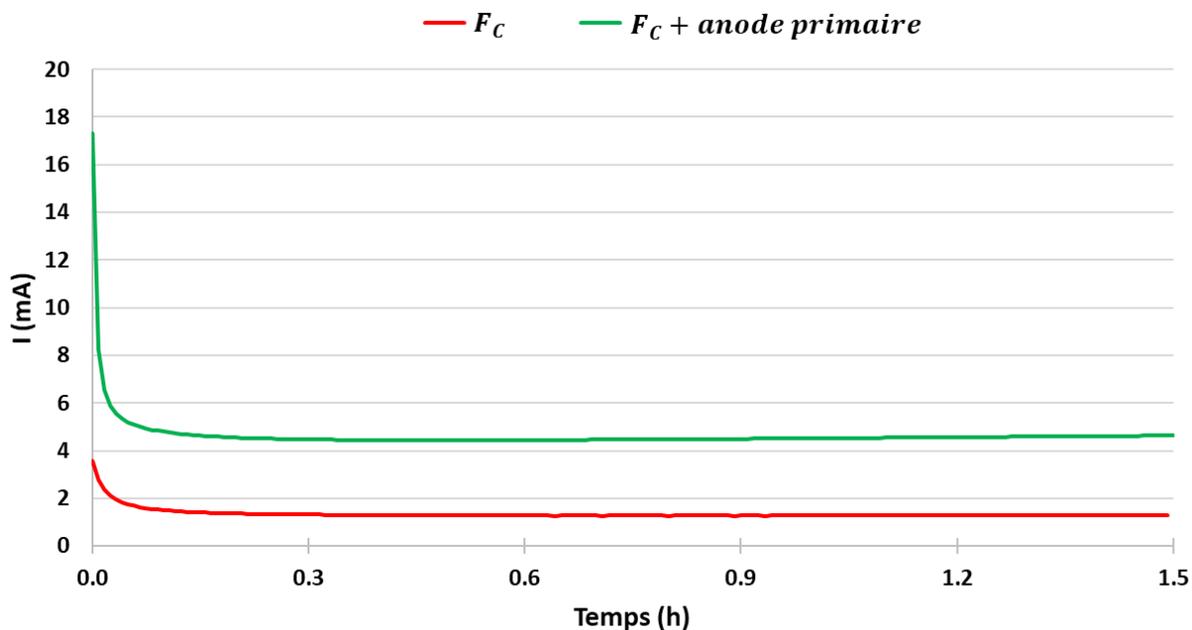


Fig.III. 35- Suivi du courant de la poutre P_{C1} avec et sans anode primaire

Après avoir déterminé l'effet de l'anode primaire sur le courant de prévention/protection, il est nécessaire de vérifier si l'ajout d'une anode primaire influence aussi sur la distribution du courant au niveau des tronçons d'acier. Pour cette raison, la distribution du courant à $t = 1h$ pour les deux

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

essais réalisés précédemment est présentée dans la figure III.36. Le paramètre α_i est utilisé pour comparer qualitativement la distribution du courant pour les systèmes avec et sans anode primaire. Une différence est observée au niveau de la distribution des deux systèmes : dans un système sans anodes primaires, les tronçons les plus proches du point d'injection A (tronçons 1,2,3...) reçoivent le plus de courant. Cet inconvénient peut se transformer en un avantage lors du dimensionnement d'un système de prévention/protection cathodique : si on désire protéger certaines zones plus que d'autre (par exemple les zones les plus exposées à la pénétration des chlorures ou à la carbonatation...), alors les points d'injection sont alors fixés d'une façon qu'ils soient le plus proche de ces zones. Par contre, dans le cas d'un système avec anode primaire, il est clair que l'influence de la position où la tension est imposée sur la distribution du courant est moins forte que dans le cas précédent. La distribution du courant est impactée aussi par les réactions anodiques et cathodiques au niveau du revêtement et au niveau de l'acier. Ces réactions dépendent des interfaces acier-béton et béton-revêtement. Dans les deux cas (avec et sans anode primaire), la polarisation de tous les tronçons est assurée. L'ajout de l'anode primaire modifie la distribution du courant mais n'assure pas une uniformité complète de la distribution.

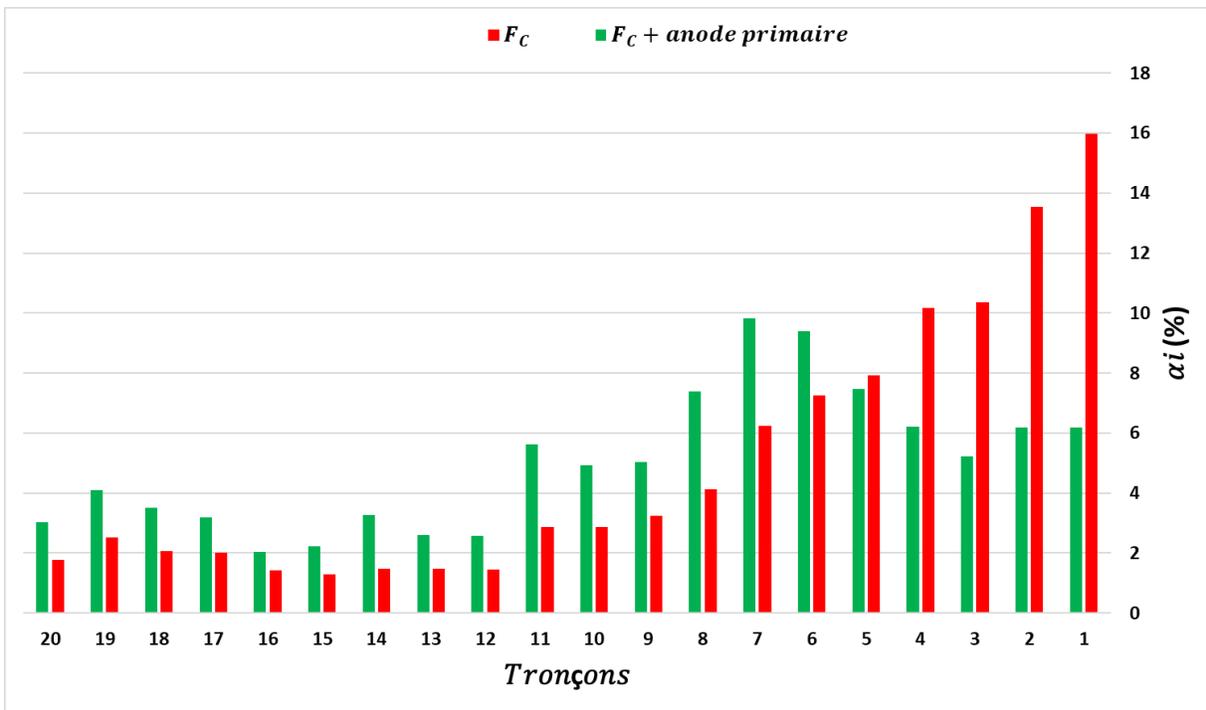


Fig.III. 36- Distribution du courant au niveau de la Poutre P_{C1} avec et sans anode primaire

Pour montrer l'influence de l'anode primaire, un autre paramètre est étudié : la différence de potentiel au niveau du revêtement ΔV_r . Vu que la tension est imposée par le fil et non pas par le point A , le point de référence (fixe) pour la mesure de ΔV_r sera le point C situé à l'extrémité de la poutre. Le point C est un point qui appartient la surface du revêtement et il est connecté à la borne "+" du voltmètre *Fluke* 175. La borne "**com**" est connectée au point D (mobile) qui désigne l'ensemble des points mesurés. La distance entre les points C et D est symbolisée par d et un

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

schéma explicatif de la mesure de ΔV_r est présenté dans la figure III.37. Ces mesures sont réalisées au moment de la polarisation ($t = 1h$) et de la même façon pour les deux systèmes (avec et sans anode primaire).

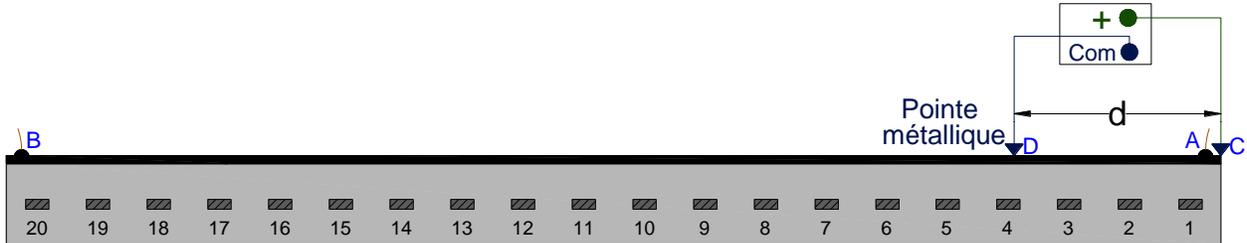


Fig.III. 37- Poutre P_{C1} : mesure de ΔV_r

Les résultats présentés dans la figure III.38 montrent une valeur de ΔV_r très importante au niveau du système sans anode primaire : sur une distance de 10 m une différence de potentiel de 1.5 V est atteinte. Donc 37.5 % de la tension imposée (4V) est perdue à travers le revêtement ce qui pénalise le courant circulant dans le système. Par contre, dans le cas d'un système avec anode primaire, ΔV_r est très négligeable ($< 10\text{ mV}$). Alors la perte de la tension imposée est faible ($< 0.25\%$) et par conséquent le courant dans le système est plus important en comparaison avec le système sans anode primaire.

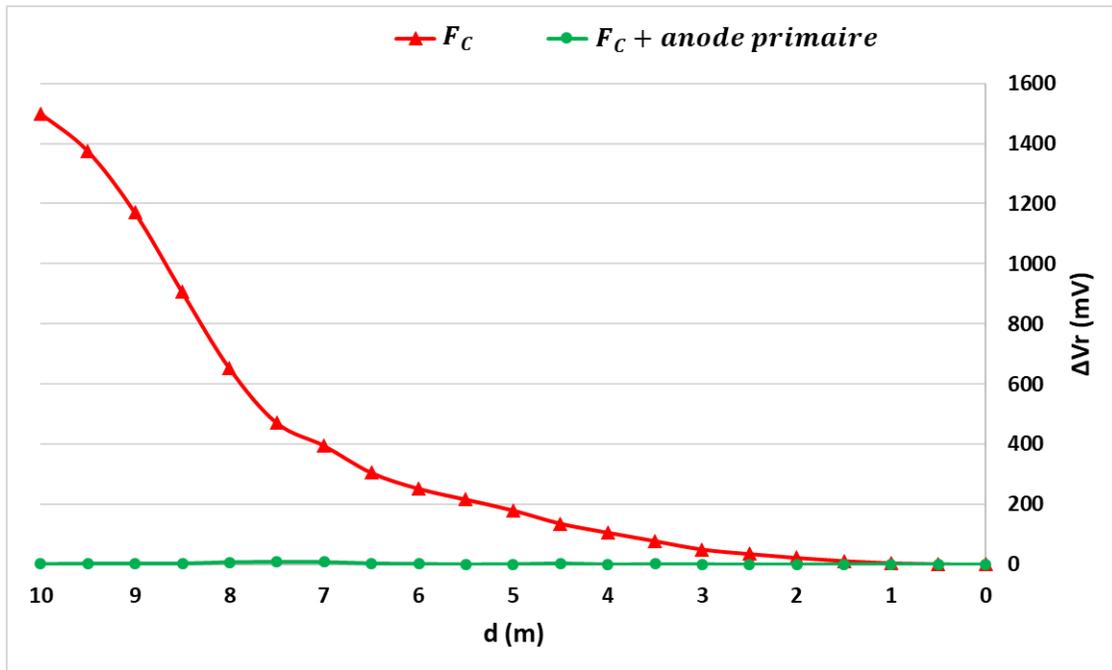


Fig.III. 38- Poutre P_{C1} avec et sans anode primaire : mesure de ΔV_r

A partir de ce qui a été présenté précédemment, on peut aboutir aux conclusions suivantes :

- La polarisation de tous les tronçons d'acier est assurée lors d'une prévention cathodique avec un revêtement électro-conducteur autonome même sur un spécimen de 10 m de long.

- Dans le cas d'un système anodique avec revêtement électro-conducteur, l'utilisation d'anode primaire empêche une perte du potentiel au niveau du revêtement et par conséquence augmente le courant total pour une tension imposée constante. De plus, elle réduit l'écart de polarisation entre les tronçons d'acier les plus proches et les plus éloignés du point où la tension est imposée.
- La polarisation n'est pas uniforme au niveau de tous les tronçons d'acier (réseau d'armature) même avec l'utilisation de l'anode primaire.

III.3.4.b) Système anodique innovant avec deux revêtements en bicouche

On vient de montrer que le revêtement carbone assure une polarisation au niveau du réseau d'armature sur un spécimen de longueur 10 m et avec un enrobage non négligeable (4.4 cm). En revanche, la résistance du revêtement pénalise quantitativement le courant de prévention/protection lorsque le système est soumis à une tension constante. Donc, une diminution de la résistance du revêtement est nécessaire pour diminuer la chute de potentiel et par conséquence minimiser la chute du courant dans le circuit. Pour cette raison et comme on a vu dans les parties précédentes, la diminution de la résistance du revêtement peut se faire de deux façons : soit par l'augmentation de l'épaisseur du revêtement en appliquant une couche supplémentaire soit en utilisant un revêtement plus conducteur que celui utilisé. A partir de ce constat et pour pouvoir utiliser ces deux propositions en même temps, l'idée est d'appliquer sur la poutre P_{C1} un revêtement plus électro-conducteur (F_{Cu-Ag}) sur le revêtement (F_C) déjà existant. Cette deuxième couche est appliquée sous forme d'une bande de 4 cm de largeur et $170\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur (Fig.III.39). Le contact électrique avec le nouveau système anodique se fait par le point A' au niveau du revêtement (F_{Cu-Ag}) au lieu du point A .

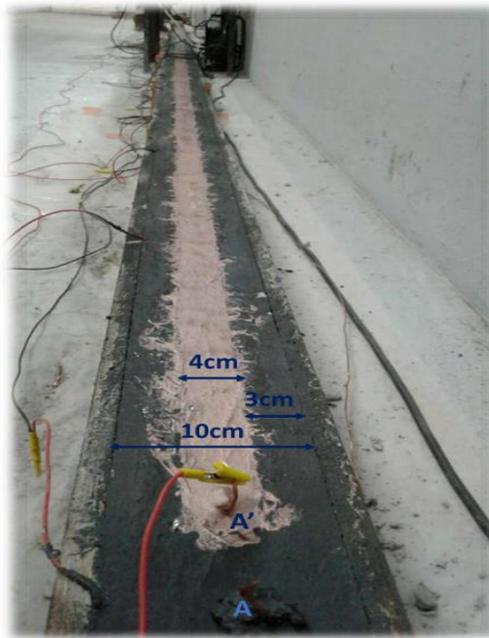


Fig.III. 39- Poutre P_{C1} : application d'une couche supplémentaire du revêtement (F_{Cu-Ag})

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

On réalise les mêmes essais présentés précédemment pour vérifier l'efficacité du système anodique innovant formé de deux revêtements en bicouche. On commence par le suivi du courant total au niveau du système : la figure III.40 montre que le nouveau système anodique présente un comportement intermédiaire entre les deux systèmes anodiques présentés précédemment. A $t = 1 h$, le courant au niveau du nouveau système est le double ($\approx 2.6 mA$) de celui sans la couche de F_{Cu-Ag} ($\approx 1.3 mA$). Donc l'efficacité a doublé juste par l'application d'une couche supplémentaire de revêtement.

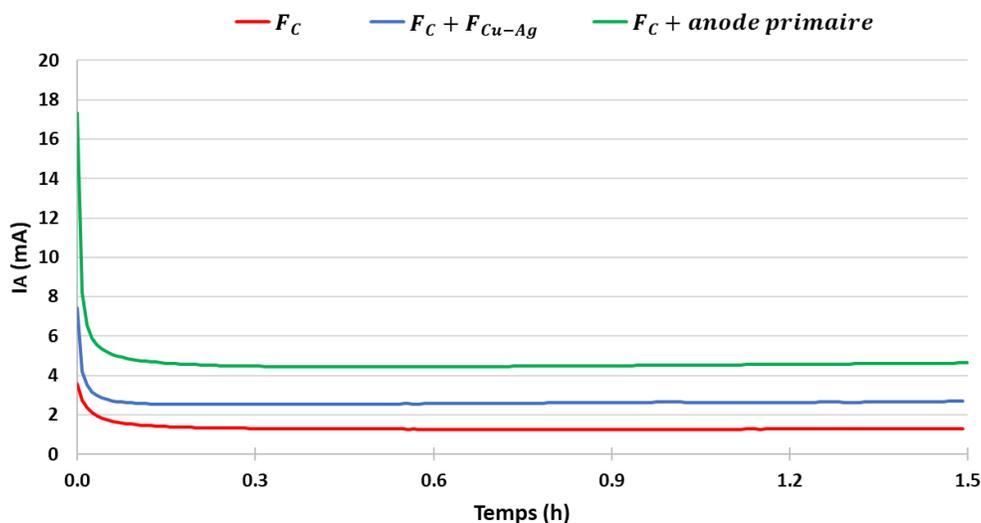


Fig.III. 40- Suivi du courant de la Poutre P_{C1} avec système anodique innovant

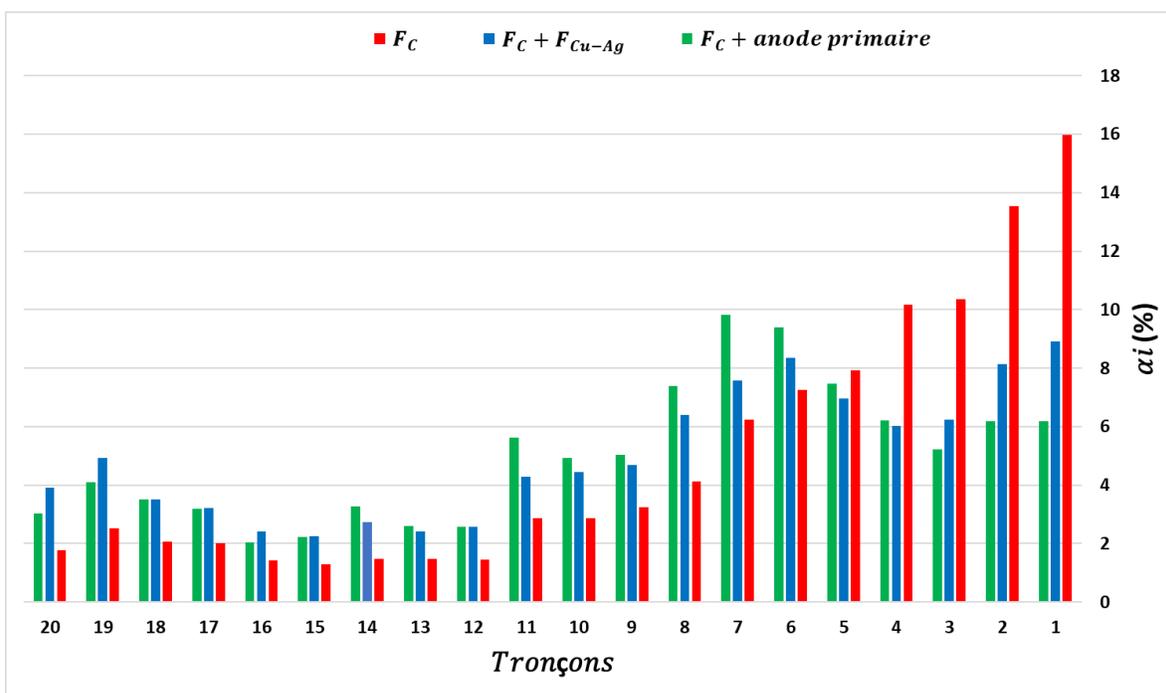


Fig.III. 41- Distribution du courant de la Poutre P_{C1} avec système anodique innovant

On s'intéresse également à la distribution du courant au niveau des tronçons d'acier pour vérifier si elle a été modifiée qualitativement ou non. En se référant à la figure III.41, on remarque que pour un système avec deux revêtements (bleu), la distribution du courant au niveau des tronçons les plus proches du point A' (tronçons 1,2 ... 6) se rapproche de celle obtenue dans le cas d'un système anodique avec anode primaire. La différence entre ces deux systèmes est due à la différence de conductivité électrique entre le revêtement F_{Cu-Ag} ($\sigma \approx 23.7 \times 10^3 S/m$) et le fil de cuivre ($\sigma \approx 59.6 \times 10^6 S/m$).

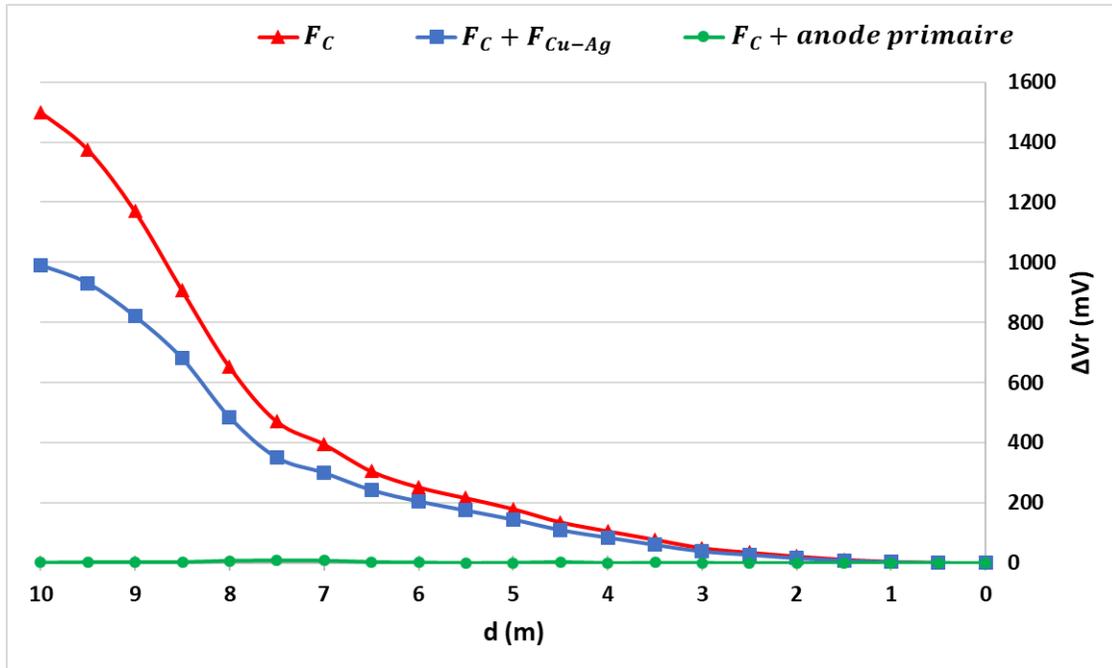


Fig.III. 42- ΔV_r au niveau de la Poutre P_{C1} avec système anodique innovant

On mesure la différence de potentiel au niveau de la surface du revêtement carbone F_C (et non pas sur le revêtement F_{Cu-Ag}) de la même façon que celle réalisée précédemment pour comparer les résultats à ceux obtenus précédemment (Fig.III.42). Pour une distance de 10 m, ΔV_r vaut 1500 mV pour le système avec le revêtement F_C et 1000 mV pour le système anodique innovant avec deux revêtements en deux couches : la chute de potentiel est alors réduite de 33% juste en appliquant une bande du revêtement F_{Cu-Ag} de largeur 4 cm et d'épaisseur 170 μm . Si la largeur et/ou l'épaisseur de la bande étaient plus importants, on va se rapprocher de plus en plus vers le cas d'un système anodique avec anode primaire.

On peut conclure donc que le système anodique innovant proposé en appliquant deux revêtements en bicouche a une efficacité qui tend vers celle d'un système avec anode primaire. L'écart entre ces deux systèmes peut être diminué par l'augmentation de l'épaisseur des revêtements appliqués et la largeur d'application du deuxième revêtement (application sur toute la surface au lieu d'une bande).

III.4. Distribution spatiale du courant imposé sur un système à deux lits d'armatures

L'étude d'un système à deux lits d'armatures est traitée dans cette partie en réalisant des expériences sur la poutre P_{Cu} à l'état passif (système 1) ou actif (système 2 et 3). Le courant de protection et les courbes de polarisation sont détaillés aussi dans cette partie. De plus, l'effet de masque est présenté dans le cas d'une prévention et d'une protection cathodique. A la fin de ce chapitre, une approche de simulation numérique est proposée.

III.4.1. Cas d'un système passif

Une tension de 48V a été imposée au niveau du point A de la poutre P_{Cu} dans le but d'étudier le comportement du réseau d'armature lors d'une prévention cathodique. Des mesures des potentiels ont été réalisées à la surface du béton avant et après prévention cathodique à l'aide d'une électrode $Ag/AgCl/KCl$ connectée au réseau d'armature. Cette électrode est désignée par Ag dans la suite. Le contact électrode-béton est réalisé à l'aide d'une éponge humide. Les points de mesure du potentiel sont présentés dans la figure III.43-a et des cartographies de mesures sont tracées à partir de ces points en utilisant le logiciel *Surfer 12* ©. L'âge de la poutre est environ 20 semaines au moment où cet essai a été réalisé et la température est contrôlée à 20°C. La cartographie du champ libre de potentiel est présentée dans la figure III.43-b : les valeurs collectées sont comprises entre 65 et 125 mV/Ag ce qui signifie que le champ de potentiel peut être considéré comme uniforme (gradient de 60 mV). Les valeurs positives de potentiels sont dues à l'augmentation de la résistivité du spécimen après 20 semaines de séchage du mortier. La cartographie de potentiel collectée après 2h de prévention cathodique met en évidence la polarisation du système. Les potentiels diminuent vers des valeurs plus électronégatives : un potentiel maximal de -130 mV/Ag et un potentiel minimal de -270 mV/Ag sont mesurés (Fig.III.43-c). Le gradient de potentiel devient plus important (140 mV) ce qui confirme que l'hypothèse d'uniformisation du champ de potentiel lors de la prévention/protection cathodique n'est pas valable. Le courant total lors de la mesure des potentiels est $1 mA \approx 4.47 mA/m^2 d'acier$. Pour comparer quantitativement la polarisation des différentes zones de la poutre, on trace la différence entre les deux cartes de potentiel réalisées avant et après prévention cathodique (Fig.III.44). On remarque que la polarisation est minimale au niveau du lit inférieur (2^{ème} lit) et maximale au niveau du lit supérieur (1^{er} lit). Ce résultat est attendu car le premier lit est plus proche de l'anode que le deuxième lit. En revanche, ce qui est intéressant est qu'on obtient une polarisation non négligeable ($\geq 225 mV$) au niveau du second lit malgré la distance importante entre les tronçons d'acier appartenant à ce lit et l'anode (11.8 cm). Au niveau d'un même lit, il est clair que la polarisation n'est pas uniforme. De plus, il paraît qu'elle n'est pas corrélée à la distance par rapport au point A où la tension est imposée : par exemple, le tronçon 9 est plus polarisé que le tronçon 7 malgré le fait qu'il soit plus loin du point A .

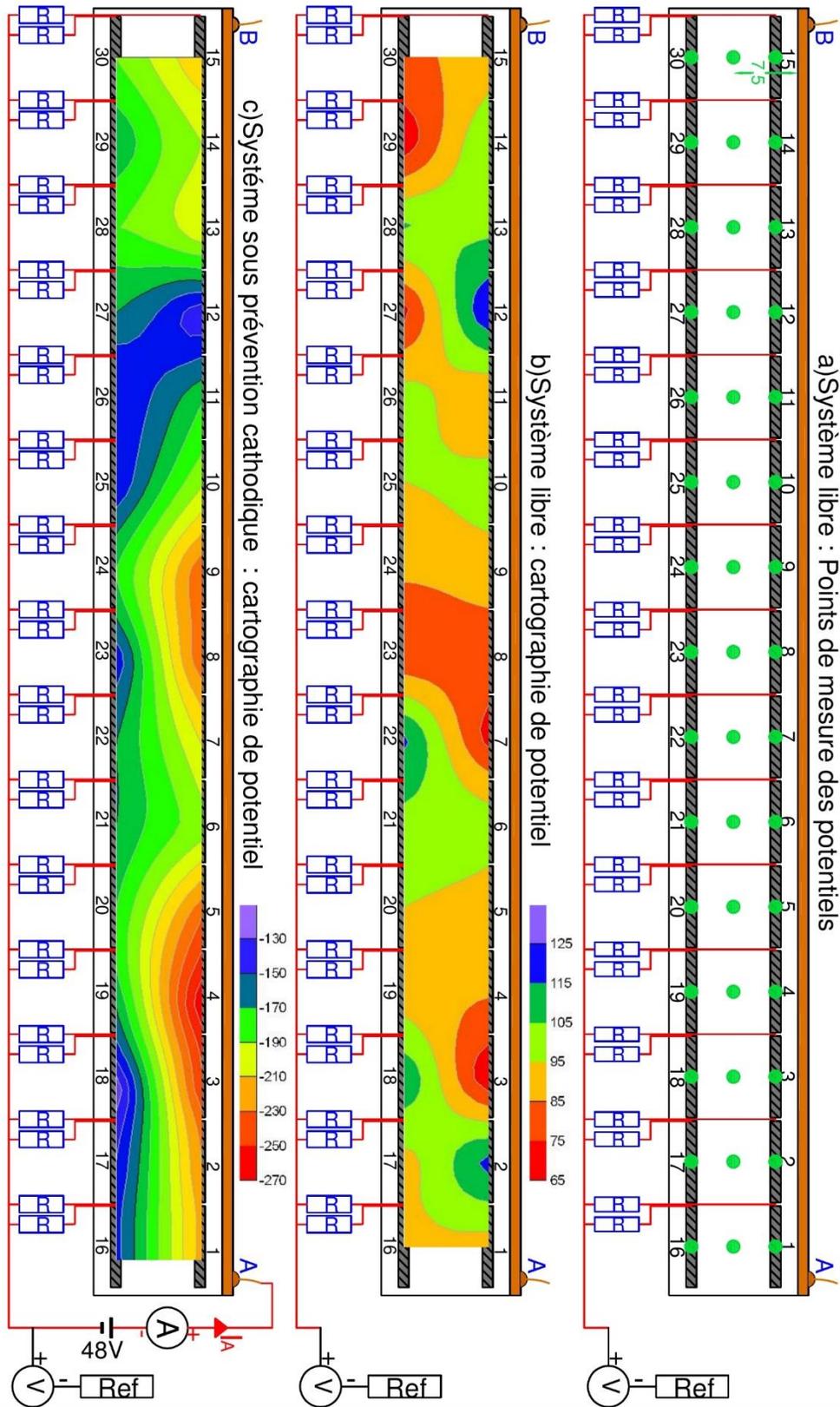


Fig.III. 43- Poutre P_{Cu} : cartographies de potentiel (mV v/s Ag)

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

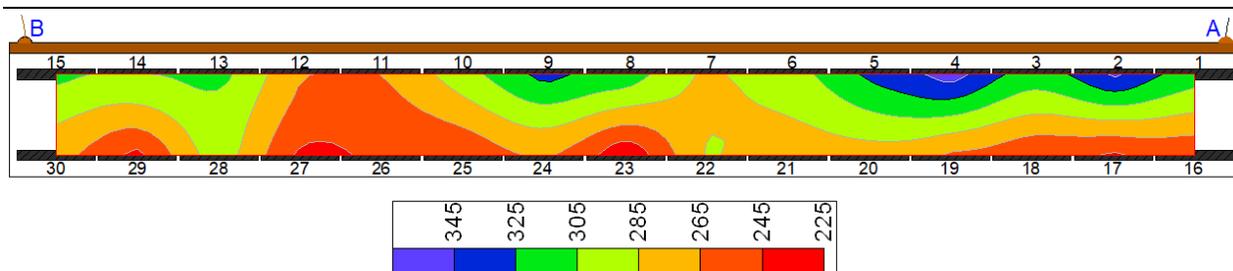


Fig.III. 44- Poutre P_{Cu} : différence entre les cartes de potentiel collectées avant et après prévention cathodique (mV)

Lors de la mesure des potentiels, certaines conditions (contact électrode-béton, humidité de l'éponge...) peuvent différer d'un point de mesure à un autre ce qui conduit à une différence entre le champ de potentiel mesuré par rapport à celui existant. Pour cela, les analyses sont basées dans la suite sur des mesures de courant au lieu des potentiels. Ces mesures ont eu lieu aussi au niveau des tronçons au cours de l'essai de prévention cathodique. La méthode de mesure des courants est identique à celle présentée au début de ce chapitre : une chaîne d'acquisition avec des résistance de 1 ohm .

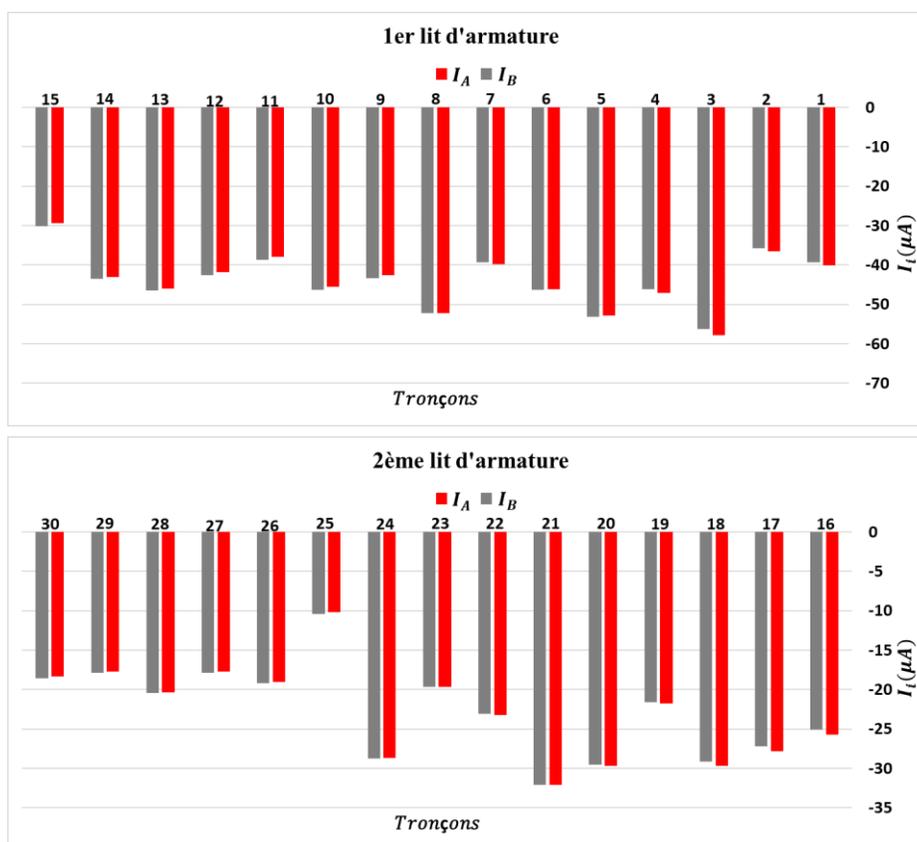


Fig.III. 45- Poutre P_{Cu} : courant au niveau de chaque tronçon-système 1 en prévention cathodique

Les branchements pour la mesure de la distribution du courant sont présentés dans la figure III.43-c. Le même essai a été réalisé aussi en imposant la même tension (48V) au niveau du point B dans

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

le but de vérifier l'influence de la position du point où on impose la tension sur la distribution du courant. L'étude de la distribution est réalisée d'une façon qualitative et quantitative en se basant sur le courant I_i reçu par chaque tronçon. Chaque lit d'armature est étudié à part pour que la comparaison soit plus facile. La figure III.45 présente la distribution du courant dans le cas où la tension est imposée au niveau des points A (I_A) et B (I_B) respectivement. Les valeurs de courant collectées sont négatives parce qu'elles correspondent à un courant reçu par les tronçons. La distribution du courant est quasiment la même dans les deux cas ce qui prouve que le revêtement est suffisamment conducteur de sorte que la distribution est indépendante de la position du point où on impose la tension. Elle dépend d'autres facteurs : par exemple l'interface acier-béton et béton – revêtement...De plus, tous les tronçons sont polarisés, même ceux du deuxième lit et ceux qui sont très loin du point d'injection. Cela est en accord avec les mesures de potentiel qui ont été présentées précédemment et met en évidence l'efficacité du revêtement cuivre-argent (F_{Cu-Ag}).

III.4.2. Systèmes actifs : courant de protection et courbes de polarisation

Dans cette partie, les systèmes actifs avec 1 et 2 spots de corrosion sont testés : comme on a évoqué précédemment, ces deux systèmes sont désignés par système 2 et 3, respectivement.

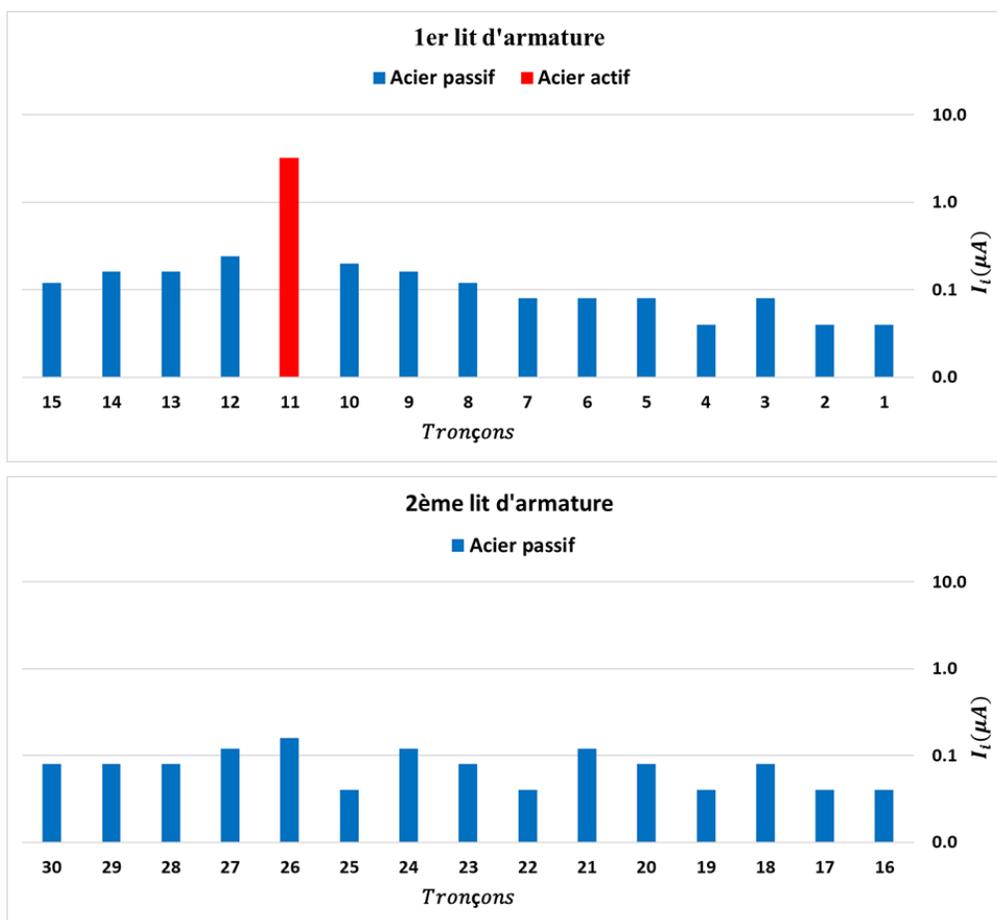


Fig.III. 46- Poutre P_{Cu} : courant de corrosion au niveau de chaque tronçon-système 2

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

L'initiation de la corrosion a été expliquée brièvement au début de ce chapitre. La distribution du courant libre au niveau de chaque lit d'armatures est détaillée dans la figure III.46. Vu que l'ordre de grandeur du courant est très différent entre les différents tronçons, on décide d'adopter une échelle semi-logarithmique. Pour cela, le courant cathodique reçu par les tronçons passifs (en bleu) est présenté en valeur positif (en réalité c'est un courant négatif). A noter que cette présentation est adoptée uniquement pour le système libre. La même échelle est utilisée pour les graphes du premier et deuxième lit d'armatures. Le système étudié est actif à cause de la corrosion initiée par diffusion des chlorures au niveau du tronçon 11 : cela explique le courant positif mesuré au niveau de ce tronçon en particulier. Les électrons sont débités alors du tronçon 11 vers tout le réseau d'armature et par conséquent les tronçons les plus proches du tronçon 11 sont les plus influencés (reçoivent beaucoup plus d'électrons). Pour cette raison, les valeurs les plus fortes de courant cathodique sont collectées au niveau des tronçons 10 et 12. De plus, les tronçons du deuxième lit sont aussi impactés par l'initiation de la corrosion surtout le tronçon 26 qui est juste en dessous du tronçon 11 corrodé.

L'essai de protection cathodique a été appliqué pendant 9h et consiste à imposer une tension d'une façon progressive (Fig.III.47) au niveau du point A : une tension de 5V est imposée les trois premières heures puis une tension de 10V entre $t = 3h$ et $t = 6h$. Enfin, une tension de 15V entre $t = 6h$ et $t = 9h$. Les courants I_i reçus par chaque tronçon sont aussi mesurés de la même façon qu'on a adoptée précédemment (pour rappel → Fig.III.43).

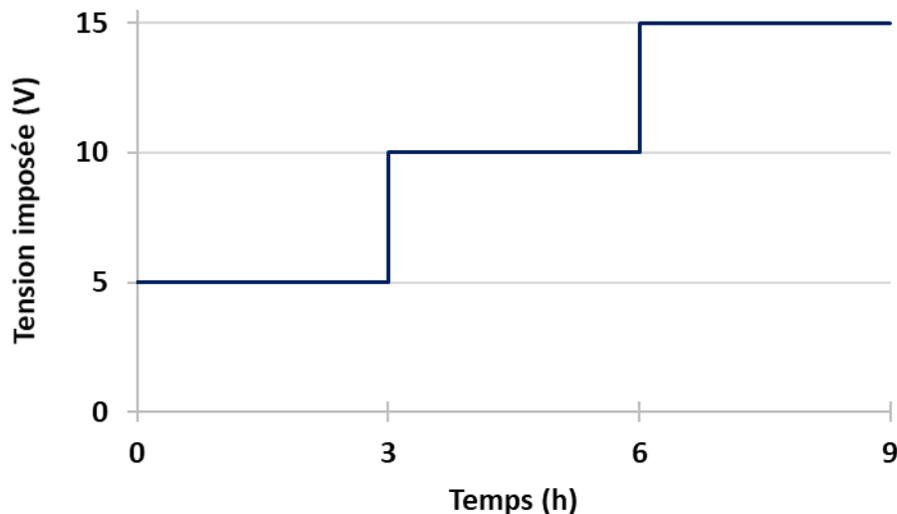


Fig.III. 47- Tension imposée sur le système 2

Les valeurs correspondantes à la distribution du courant sont collectées à $t = 2h, 5h$ et $8h$ c'est-à-dire 2h après avoir imposé chacune des tensions (5,10 et 15V). Les densités de courant de protection au moment de la mesure de la distribution du courant sont les suivantes :

- Tension imposée 5V : $|I_A| = 22.6\mu A \rightarrow |i| = 0.105 mA/m^2$ d'acier

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

- Tension imposée 10V : $|I_A| = 70\mu A \rightarrow |i| = 0.326 mA/m^2$ d'acier
- Tension imposée 15V : $|I_A| = 146\mu A \rightarrow |i| = 0.68 mA/m^2$ d'acier

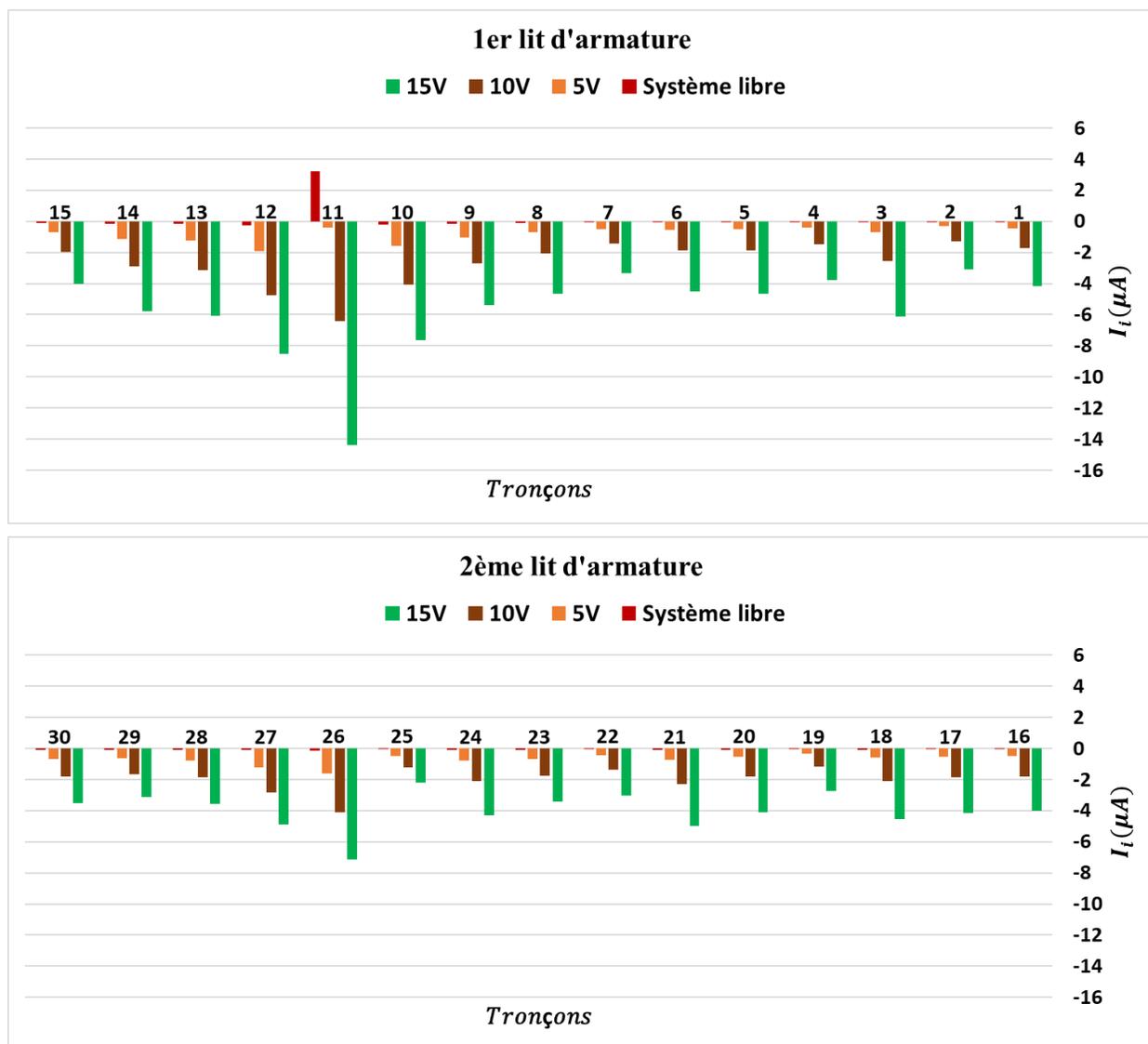


Fig.III. 48- Poutre P_{Cu} : courant au niveau de chaque tronçon-système 2

La figure III.48 montre la variation du courant reçu par chaque tronçon (I_i) en fonction de la tension imposée. A l'état initial, le tronçon 11 débite des électrons et possède alors un courant positif $I_{11} \approx +3.2 \mu A$. Ce courant est la somme du courant de la zone active I_{11a} et de la zone passive I_{11p} au niveau du tronçon 11 : $I_{11p} < 0$ toujours car la zone passive reçoit du courant soit de la zone active soit du courant de protection (dans le cas de protection cathodique) soit les deux. Par contre, I_{11a} est positive lorsque le système est libre ou lorsque la protection est insuffisante. Il devient négatif lorsqu'il est protégé complètement grâce à la protection cathodique. Expérimentalement, on peut mesurer uniquement I_{11} tandis que I_{11a} et I_{11p} ne peuvent être

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

déterminés que par simulation numérique. En imposant une tension de $5V$, I_{11} devient négatif mais cela ne signifie pas que le courant de corrosion au niveau de la zone active du tronçon 11 est annihilé complètement (on n'est pas sûr que $I_{11a} \leq 0$). Par contre, lorsqu'une tension de $15V$ est imposée, $I_{11} \approx -14.4 \mu A$ ce qui correspond (en valeur absolue) à 4.5 fois le courant débité à l'état initial ($+3.2 \mu A$). La densité de courant de protection vaut $0.68 mA/m^2$ d'acier, c'est-à-dire 3 fois inférieure à la densité de courant minimale proposée par la norme EN ISO 12696 ($2 mA/m^2$ d'acier). Ce résultat montre que les densités de courant proposées par la norme peuvent aboutir à un surdimensionnement de la densité de courant de protection et ne peuvent pas être toujours adoptées.

Pour ces essais, il est clair que le tronçon corrodé (11) reçoit la plus grande partie du courant de protection. Cela est dû au fait que la réponse des sites actifs est plus raide que celle des sites passifs et donc correspond à plus de courant pour une tension donnée. De plus, la zone corrodée possède une résistivité plus faible que le reste de la poutre ce qui facilite le passage de courant à travers cette zone. Ça explique la polarisation importante observée au niveau des tronçons 12, 26 et 27 qui sont plus proches de la zone active en comparaison avec les autres tronçons d'aciers. Donc, en se basant sur ce résultat, on peut conclure que la zone active est la zone la plus influencée par le courant de protection.

De plus, des mesures de potentiels au niveau de la surface du béton ont été réalisées à $t = 2h, 5h$ et $8h$ à l'aide d'une électrode Ag . Les mesures de potentiel et du courant vont servir à tracer les courbes de polarisations apparentes de chaque tronçon. Pour faciliter la présentation des résultats, 8 tronçons au lieu de 15 sont étudiés au niveau de chaque lit d'armatures. Les tronçons non sélectionnés ont un comportement très proche de la majorité des tronçons choisis. L'analyse des résultats présentés dans la figure III.49 montre clairement que les tronçons possèdent deux comportements différents :

- Les tronçons passifs (1,3,5,7,9,13,15,16,18,20,22,24,26,28) présentent des courbes de polarisation très semblables avec des valeurs de potentiels et de courants relativement proches. Les tronçons passifs non représentés (2,4,6,8...) ont un comportement proche de ces tronçons. Une comparaison entre le tronçon 26 et 28 montre que le premier (26) a besoin d'un courant plus fort afin d'obtenir le même potentiel. Cela est normal car le tronçon 26 est plus influencé par le courant de corrosion débité par le tronçon 11 qui est juste en dessus.
- Le tronçon actif 11 qui a le potentiel le plus électronégatif parmi tous les tronçons. Sa courbe de polarisation est la plus raide ce qui prouve que pour une polarisation donnée (ΔV), le courant associé est plus important en comparaison avec les autres tronçons. Ce résultat est attendu car le tronçon 11 est actif et présente donc une courbe de polarisation similaire à un acier actif.

Après avoir présenté les résultats dans le cas d'un système actif avec un spot de corrosion (système 2), on présente maintenant les mêmes essais réalisés sur un système actif avec deux spots de

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

corrosion (système 3). Les branchements sont toujours les mêmes mais la différence est uniquement au niveau de la tension imposée entre 6h et 9h lors de la protection cathodique : elle vaut 25V au lieu de 15V.

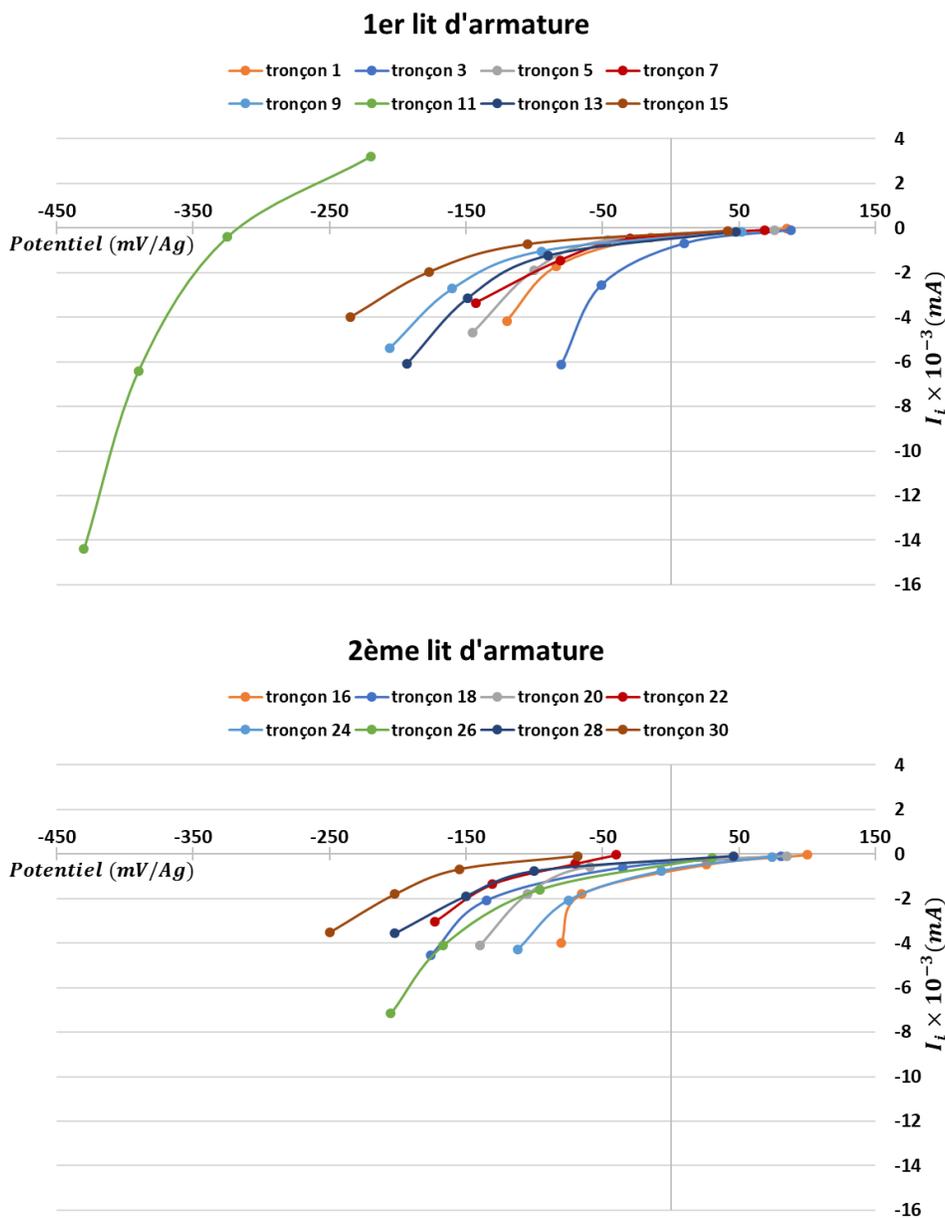


Fig.III. 49- Poutre P_{Cu} : Courbes de polarisation au niveau du système 2

On présente tout d'abord la distribution du courant galvanique au niveau du système libre de corrosion (Fig.III.50). On adopte la même présentation que celle adoptée précédemment dans la figure III.46 : le courant cathodique reçu par les tronçons passifs (en bleu) est présenté en valeur positif malgré le fait qu'il est négatif.

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Un courant positif supérieur à $30\mu A$ est mesuré au niveau du tronçon 3 ce qui met en évidence la présence d'une zone active au niveau de ce tronçon. De plus, un courant positif mais moins important que celui du tronçon 3 est collecté au niveau du tronçon 11. Cela est dû au fait que le nouveau spot (tronçon 3) débite beaucoup plus d'électrons que le tronçon 3 et il a probablement une dimension plus importante. En résumé les tronçons 11 et 3 sont actifs et débitent des électrons qui sont reçus par les 28 tronçons passifs. Le tronçon 18 situé au-dessous du tronçon 3 reçoit le plus de courant de corrosion : cela nous rappelle le cas précédent (avec un spot de corrosion) où le tronçon 26 recevait la plus grande partie des électrons débités par le tronçon 11 corrodé. L'influence du courant de corrosion est beaucoup plus remarquable au niveau des tronçons les plus proches du tronçon 3. Pour certains tronçons (25,28...30), le courant reçu est faible ($\leq 0.1 \mu A$). A noter que la même échelle a été adoptée pour faciliter la comparaison entre le premier et le deuxième lit d'armatures.

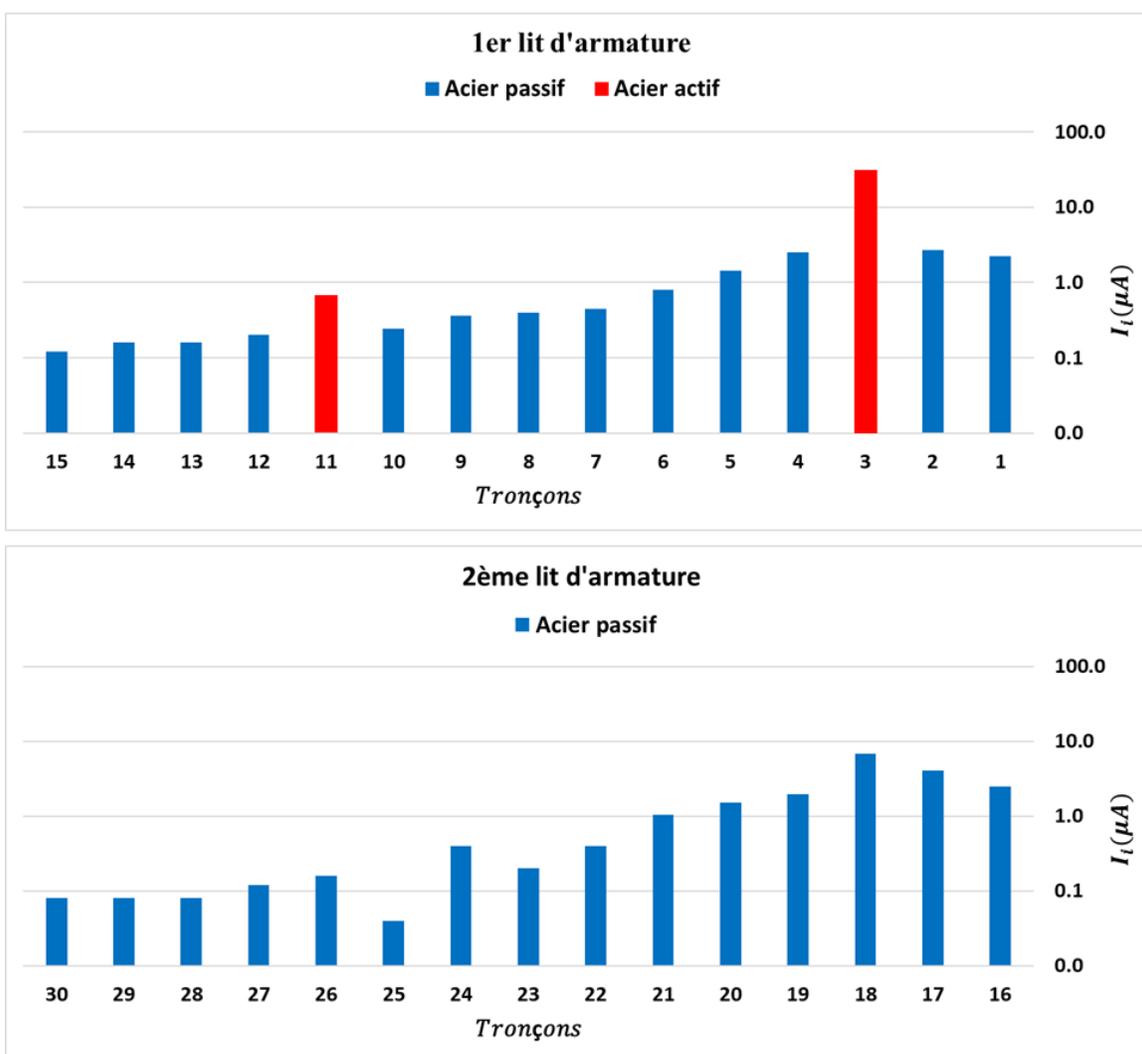


Fig.III. 50- Poutre P_{Cu} : courant de corrosion au niveau de chaque tronçon-système 3

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

La protection cathodique appliquée sur ce système est basée sur une tension constante imposée pendant 3h. La figure III.51 résume les différentes tensions appliquées en fonction du temps. Les densités de courant de protection lors de la mesure de la distribution du courant sont les suivantes :

- Tension imposée 5V : $|I_A| = 38.6\mu A \rightarrow |i| = 0.18 mA/m^2 d'acier$
- Tension imposée 10V : $|I_A| = 105.4\mu A \rightarrow |i| = 0.49 mA/m^2 d'acier$
- Tension imposée 25V : $|I_A| = 522.7\mu A \rightarrow |i| = 2.43 mA/m^2 d'acier$

Ces valeurs sont comparées à celles obtenues dans le cas précédent (système 2) afin d'étudier la relation entre la tension imposée et le courant total I_A (Fig.III.52). On remarque que pour une même tension imposée, le courant est plus important au niveau du système 3. Cela est dû à la résistivité du béton qui a diminué localement au niveau du tronçon 3 après initiation de la corrosion. De plus, la relation entre la tension imposée et le courant total I_A est non linéaire : on retrouve ici le comportement exponentiel relatif au modèle de Butler-Volmer.

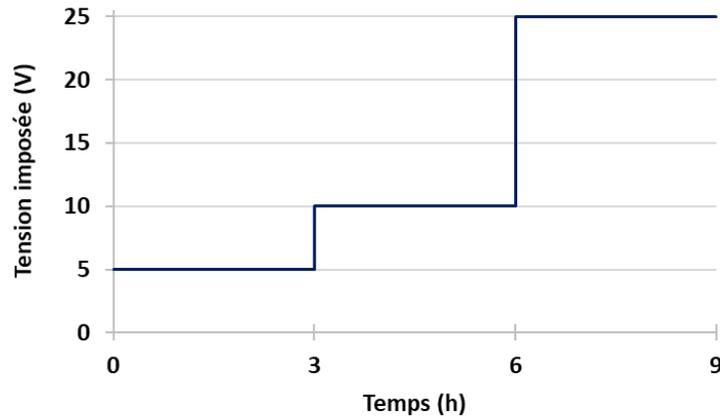


Fig.III. 51- Tension imposée sur le système 3

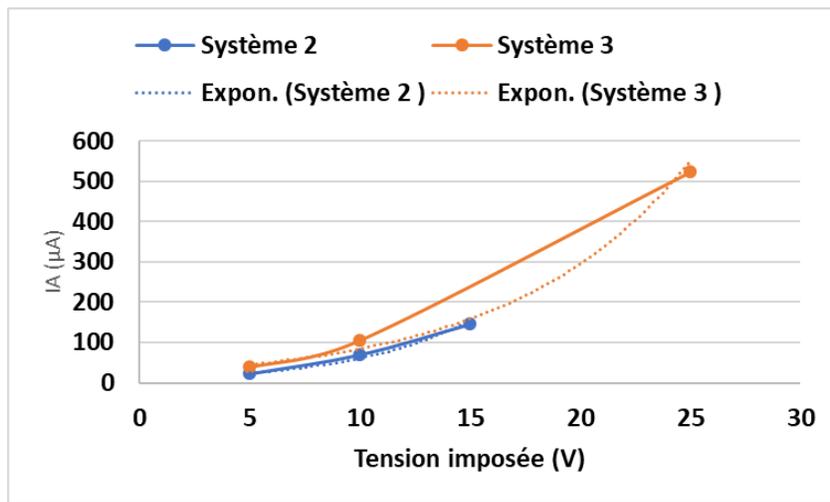


Fig.III. 52- Relation courant total I_A -tension imposée

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

La distribution du courant lors des essais de protection cathodique est présentée dans la figure III.53. Une tension de 5V est nécessaire pour faire passer le courant du tronçon 11 (I_{11}) d'une valeur positive vers une valeur négative. Par contre, une tension de 25V est nécessaire pour obtenir un courant négatif au niveau du tronçon 3 (I_3) mais ne garantit pas la protection à 100% car le courant actif au niveau du tronçon 3 (I_{3a}) pourrait encore être positif.

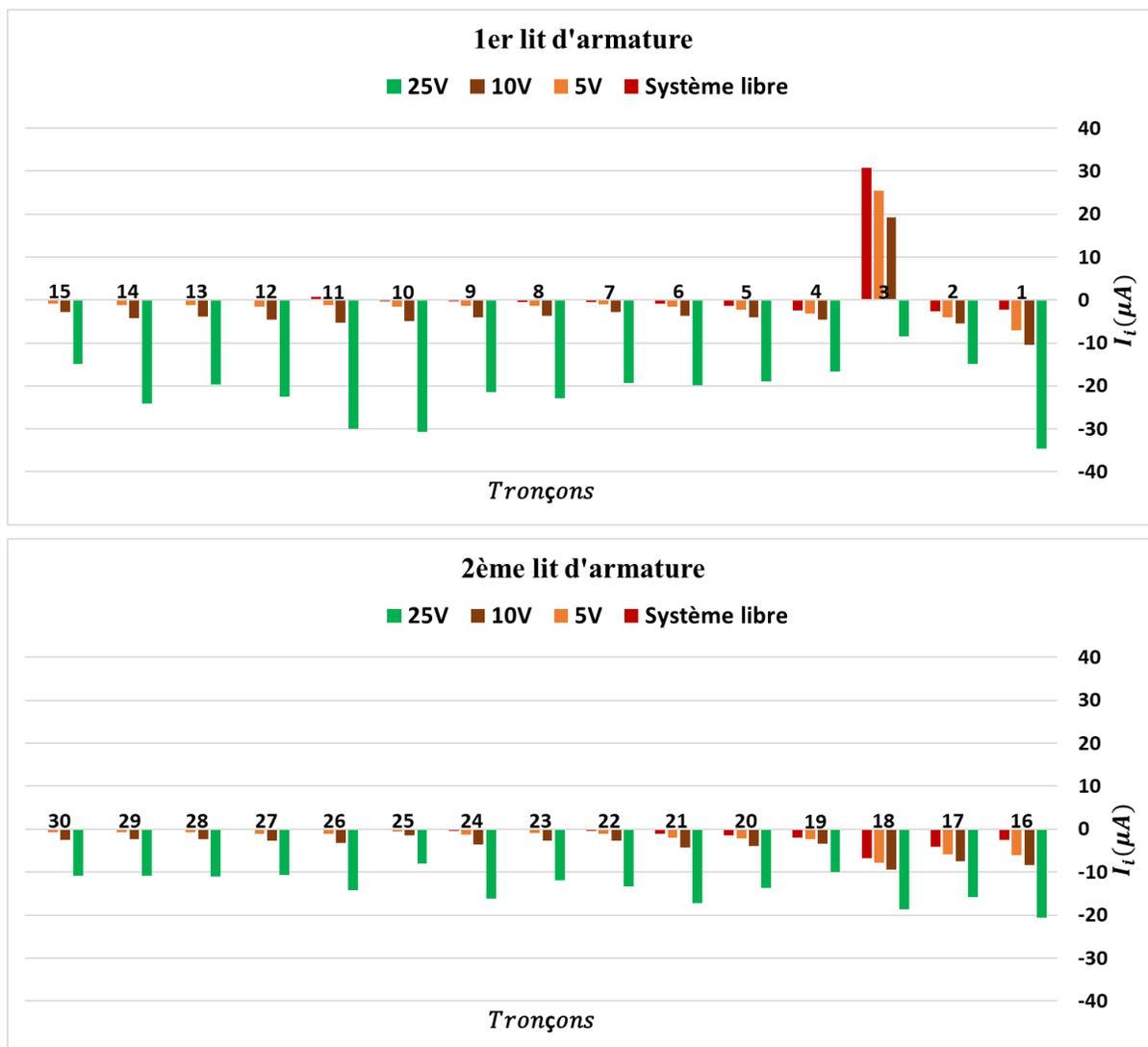


Fig.III. 53- Poutre P_{Cu} : courant au niveau de chaque tronçon-système 3

En ce qui concerne la polarisation de chaque tronçon, on procède à la détermination de la distribution qualitative du courant de protection au niveau de chaque tronçon. Pour cette raison, le facteur α_i est utilisé pour les trois cas précédents : 5V, 10V et 25V (Fig.III.54). Il est clair que α_i varie en fonction de la tension imposée pour un tronçon donné. Le tronçon 3 actif reçoit toujours la plus grande partie du courant imposé. Ce résultat est d'autant plus grand que la tension imposée est petite. Ce résultat est en accord avec ce qu'on a obtenu précédemment et il est très intéressant

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

car le tronçon actif est toujours le plus influencé par le courant de protection. Le tronçon 11 actif reçoit une partie remarquable du courant de protection (entre 5 et 6%) par rapport aux autres tronçons. Ce pourcentage n'est pas très important en comparaison avec celui du tronçon 3 : on rappelle que le courant de corrosion débité par le tronçon 11 est beaucoup plus petit que celui débité par le tronçon 3. Cela signifie que la zone active au niveau du tronçon 11 est plus petite que celle du tronçon 3.

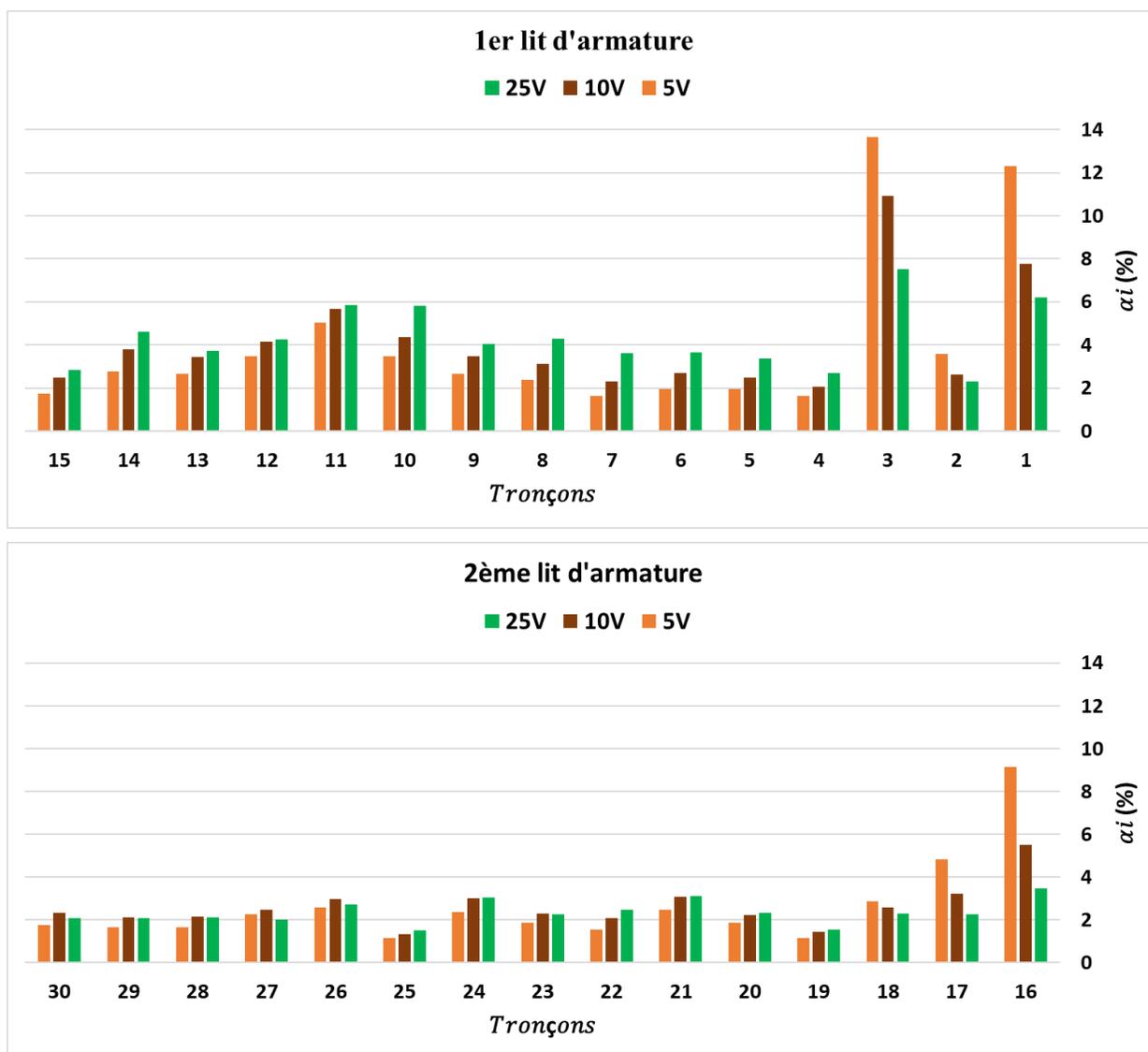


Fig.III. 54- Poutre P_{Cu} : distribution du courant de protection au niveau de chaque tronçon-système 3

L'exception est au niveau des tronçons 1 et 16 qui reçoivent un courant très important par rapport aux autres surtout lorsque la tension imposée vaut 5V. L'explication de ce résultat est difficile mais les deux hypothèses suivantes peuvent être proposées :

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

- Modification locale de la résistivité du béton recouvrant les tronçons 1 et 16 causée soit par humidification ou pour une autre raison.
- Le fait que ces tronçons soient proches du point d'injection du courant A , le chemin le plus facile aux ions est de passer vers les tronçons passifs les plus proches que d'aller vers les zones actives éloignées. Cette hypothèse contredit ce qu'on a montré au début de cette partie : la polarisation est la même quel que soit le point d'injection (A ou B) et les zones actives sont les plus polarisées.

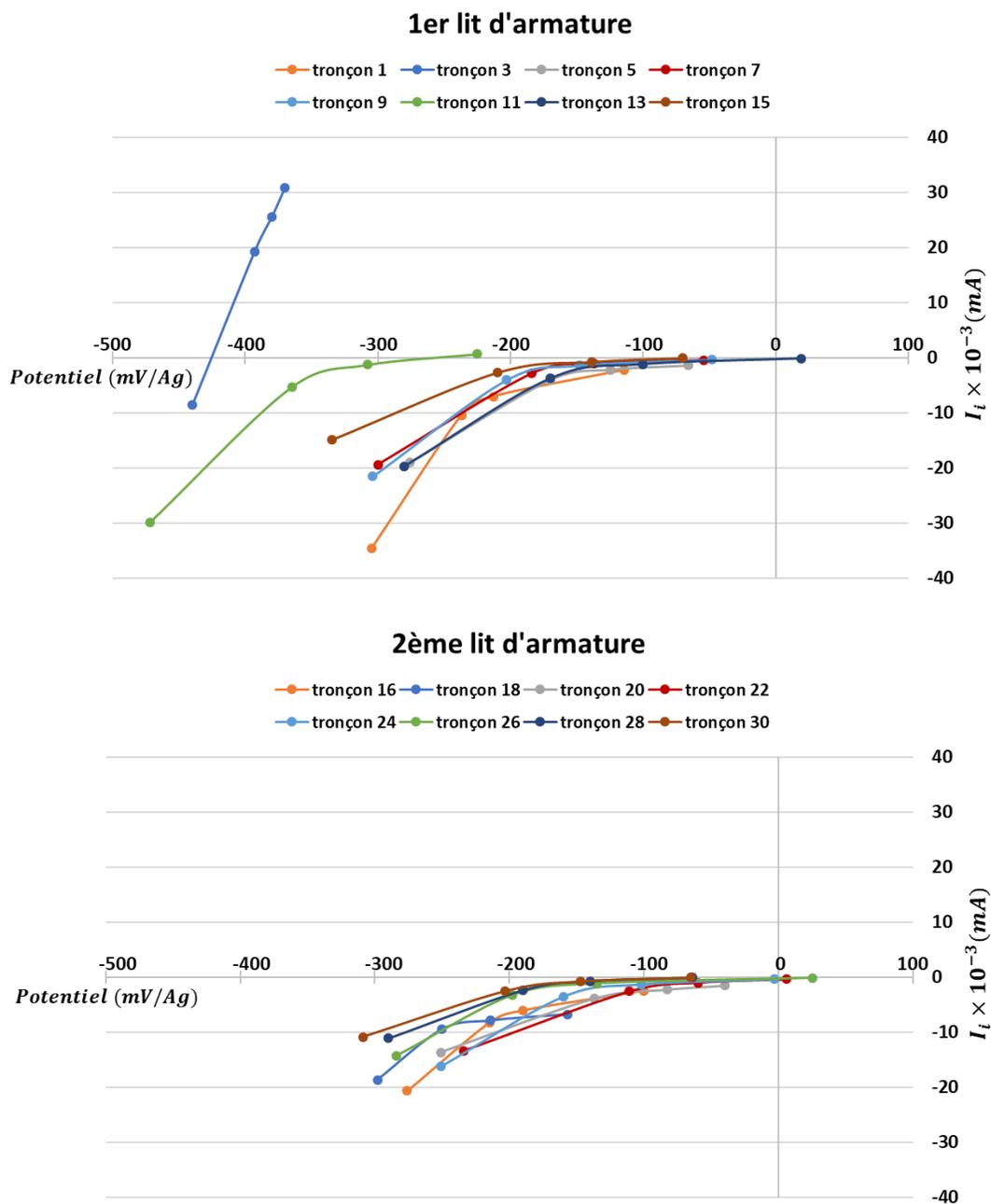


Fig.III. 55- Poutre P_{Cu} : Courbes de polarisation au niveau du système 3

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Les courbes de polarisation du système 3 tracées dans la figure III.55 montrent un comportement très similaire au niveau des tronçons du deuxième lit qui possèdent des raideurs semblables. En ce qui concerne le premier lit, il est très clair que le tronçon 3 actif a une courbe de polarisation anodique très raide et qui peut être assimilée à une droite. Des courbes moins raides sont observées au niveau des tronçons 1 (passif) et 11 (actif). Les autres tronçons du 1^{er} lit ont des formes très similaires ce qui prouve leur état passif. De plus, en imposant la tension de 25V, on a pu ramener tous les tronçons dans leurs domaines cathodiques (courant négatif) et donc limiter la corrosion.

III.4.3. Etude de "l'effet de masque"

Ce paragraphe consiste à étudier le dimensionnement du courant de prévention/protection cathodique dans le cas d'un spécimen avec plusieurs lits d'armature. Les différentes normes proposent des densités de courant de prévention/protection cathodique exprimé en mA/m^2 d'acier. En revanche, ces normes ne précisent pas une méthode de dimensionnement de la densité de courant lorsqu'on a affaire à plusieurs lits d'armatures. Donc, on se retrouve face à deux choix :

- On tient compte de toutes les armatures présentes dans le spécimen même celles qui ne sont pas dans le premier lit d'armatures. Cela signifie qu'on considère que le même courant de protection est reçu par tout le réseau d'armature mais cette considération n'est pas correcte. Le paragraphe précédent montre que le courant de protection ne se distribue pas de la même façon au niveau des tronçons du premier et du deuxième lit d'armatures. Donc le courant de prévention/protection cathodique est surdimensionné.
- On tient compte uniquement des aciers du premier lit en se basant sur l'hypothèse que le courant circulant va protéger les aciers les plus proches de l'anode et donc ceux du premier lit. Cette hypothèse est considérée par plusieurs auteurs et plusieurs entreprises qui font de la protection cathodique. Par contre, on vient de montrer dans le paragraphe précédent que la polarisation des armatures du deuxième lit est non négligeable malgré une distance significative entre le deuxième lit et l'anode. Cela implique que les systèmes de prévention/protection cathodique basés sur cette hypothèse sont sous-dimensionnés.

Donc ces deux choix extrêmes ne peuvent pas être adoptés car ils ne reflètent pas la réalité du phénomène. Pour cette raison, on va présenter qualitativement la distribution du courant de protection au niveau de chaque lit d'armatures. Le spécimen étudié est la poutre P_{Cu} formée de deux lits d'armatures et le paramètre mis en jeu est α_i (%) qui présente le pourcentage de courant reçu par le tronçon i . La détermination du pourcentage total du courant reçu par chacun des deux lits se fait par les deux équations suivantes :

$$1^{er} \text{ lit d'armatures} : \sum_{i=1}^{15} \alpha_i \quad (\text{Eq.III.10})$$

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

$$2^{\text{ème}} \text{ lit d'armatures} : \sum_{i=16}^{30} \alpha_i \quad (\text{Eq.III.11})$$

L'étude au niveau de la poutre P_{Cu} a été réalisée à l'état passif (système 1) et actifs (système 2 et 3). On commence tout d'abord par le cas passif : une tension de 50V a été imposée et un courant correspondant à $1000\mu A$ ($i \approx 4.47 \text{ mA}/m^2 d'acier$) circule dans le circuit. La répartition de ce courant se fait de la façon suivante :

$$1^{\text{er}} \text{ lit d'armatures} : \sum_{i=1}^{15} \alpha_i = 65.9 \%$$

$$2^{\text{ème}} \text{ lit d'armatures} : \sum_{i=16}^{30} \alpha_i = 34.1\%$$

Donc, lorsque la poutre P_{Cu} est à l'état passif, 1/3 du courant imposé est reçu par le deuxième lit d'armatures : on retrouve un ratio proche de celui évoqué par Chess et Broomfield [3] et qui vaut 30% (rappel → partie I.3.2.b). Ce pourcentage est important et ne peut en aucun cas être négligé. La même étude a été réalisée sur la poutre avec un tronçon actif (système 2) en tenant compte des différentes tensions imposées. Le tableau III.7 montre que le courant reçu par le deuxième lit d'armatures vaut à peu près 40% du courant total imposé. Ce rapport est légèrement plus important que celui dans le cas passif présenté avant (34%). Donc, négliger une telle proportion de courant n'est pas acceptable.

Tension (V)	i (mA/m ² d'acier)	1^{er} lit d'armatures $\sum_{i=1}^{15} \alpha_i$ (%)	2^{ème} lit d'armatures $\sum_{i=16}^{30} \alpha_i$ (%)
5	0.105	59.8	40.2
10	0.326	59.5	40.4
15	0.68	60	40

Tab.III. 7- Poutre P_{Cu} : Distribution du courant au niveau de chaque lit d'armatures-système 2

De la même façon, les résultats au niveau de la poutre P_{Cu} avec 2 zones actives sont présentés dans le tableau III.8. En augmentant la densité du courant de protection, le pourcentage du courant reçu par le deuxième lit diminue mais reste toujours important : une augmentation du courant avec un facteur de 13.5 (en passant de 0.18 à 2.43 mA/m²d'acier) entraîne une diminution de 3.8% au niveau du courant reçu par le deuxième lit. Donc, dans le cas d'une prévention ou d'une protection cathodique, il faut tenir compte de la présence de toutes les armatures présentes dans le système même celles qui sont loin de l'anode. A partir de ces expériences, on a démontré qu'au minimum

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

1/3 du courant imposé est reçu par les aciers du deuxième lit dans le cas d'un système actif ou passif.

Tension (V)	<i>i</i> (mA/m ² d'acier)	1^{er} lit d'armatures $\sum_{i=1}^{15} \alpha_i$ (%)	2^{ème} lit d'armatures $\sum_{i=16}^{30} \alpha_i$ (%)
5	0.18	61	39
10	0.49	61.3	38.7
25	2.43	64.8	35.2

Tab.III. 8- Poutre P_{Cu} : Distribution du courant au niveau de chaque lit d'armatures-système 3

III.4.4. Simulation numérique

Une approche de simulation numérique est proposée dans ce paragraphe pour confronter des modèles physiques aux résultats expérimentaux. Le logiciel *Comsol multiphysics*® 5.2 est utilisé pour ces simulations numériques. Le modèle est basé sur la poutre P_{Cu} qui est présentée sous forme d'un élément volumique ayant les dimensions suivantes : largeur 7cm, hauteur 15 cm et longueur de 300 cm (Fig.III.56).

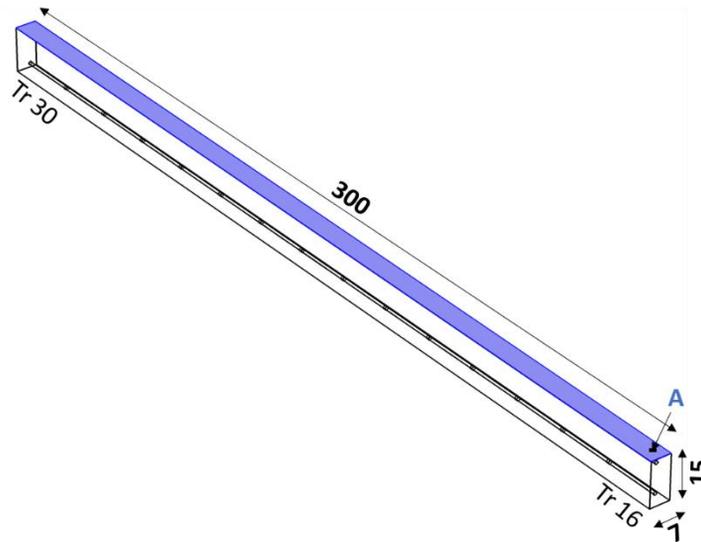


Fig.III. 56- Géométrie étudiée en simulation numérique-dimensions en cm

L'interface acier-béton au niveau de chaque tronçon est modélisée comme étant un cylindre de diamètre 1.2cm et de longueur 19cm. La réponse électrochimique au niveau de cette interface est modélisée par l'équation de Butler-Volmer (Eq.III.12).

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_c}\right) \right] \quad (\text{Eq.III.12})$$

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

i : densité du courant (A/m^2)

i_{corr} : densité du courant de corrosion (A/m^2)

E : champ de potentiel (V)

E_{corr} : potentiel de corrosion (V)

β_a et β_c : coefficients de Tafel anodique et cathodique, respectivement (V)

Les paramètres adoptés pour les sites passifs et actifs sont illustrés dans le tableau III.9.

<i>Paramètres</i>	<i>Acier Passif</i>	<i>Acier Actif</i>
$E_{corr} (V)$	-0,05	-0,5
$i_{corr}(A/m^2)$	10^{-4}	0,08
$\beta_a (V)$	0.5	0,1
$\beta_c (V)$	0,18	0,18

Tab.III. 9- Simulation numérique : paramètres de Butler-Volmer pour l'acier actif et passif

Le revêtement électro-conducteur est modélisé comme étant un élément volumique sur la face supérieure de la poutre (au-dessus de la poutre) et ayant les dimensions suivantes : largeur 7 cm , épaisseur 0.017 cm et longueur de 300 cm . La conductivité électrique du revêtement est égale à celle du revêtement F_{Cu-Ag} (23679 S/m). L'injection du courant se fait par un point (point A) distant de 3.5 cm des bords de la poutre du côté du tronçon 1. Le calcul numérique se fait en adoptant la loi d'ohm locale (Eq.III.13) et la conservation du courant (Eq.III.14) dans le volume du béton.

$$i = -\frac{1}{\rho} \nabla E \quad (\text{Eq.III.13})$$

$$\nabla i = 0 \quad (\text{Eq.III.14})$$

i : densité de courant (A/m^2)

E : champ de potentiel (V)

ρ : résistivité électrique de l'électrolyte ($Ohm.m$)

La résistivité électrique du mortier utilisé n'est pas homogène vu la dimension importante de la poutre. Il est donc nécessaire d'évaluer préalablement le champ de résistivité avant de commencer les simulations. Pour cette raison, la poutre est étudiée expérimentalement dans la direction longitudinale en 15 morceaux (blocs) ayant chacun une longueur 20 cm . Chaque morceau contient deux tronçons d'armature : par exemple le morceau 1 contient les tronçons d'acier 1 et 16 tandis que le morceau 15 contient les tronçon 15 et 30. On sélectionne ensuite 7 blocs (blocs 1,3,5,8,11,13 et 15) parmi ces 15 blocs afin de mesurer la résistivité électrique du mortier. Pour cette raison, au niveau de chacun de ces 7 blocs, on extrait un spécimen de dimension $3 \times 3 \times 15\text{ cm}$. Le spécimen 1 désigne le spécimen extrait du bloc numéro 1...A noter que ces

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

spécimens ne contiennent pas des tronçons d'aciers. De plus, la résistivité électrique de chacun des 7 spécimens est mesurée selon la méthode RILEM TC 154 qu'on a traité précédemment dans la thèse. Puis ces résistivités sont affectées aux 15 blocs selon le tableau III.10.

Spécimens	Blocs	$\rho(Ohm.m)$
1	1	370
3	2,3,4	204
5	5,6	210
8	7,8,9	222
11	10,11,12	211
13	13,14	243
15	15	433

Tab.III. 10- Variation de la résistivité électrique de la géométrie modélisée

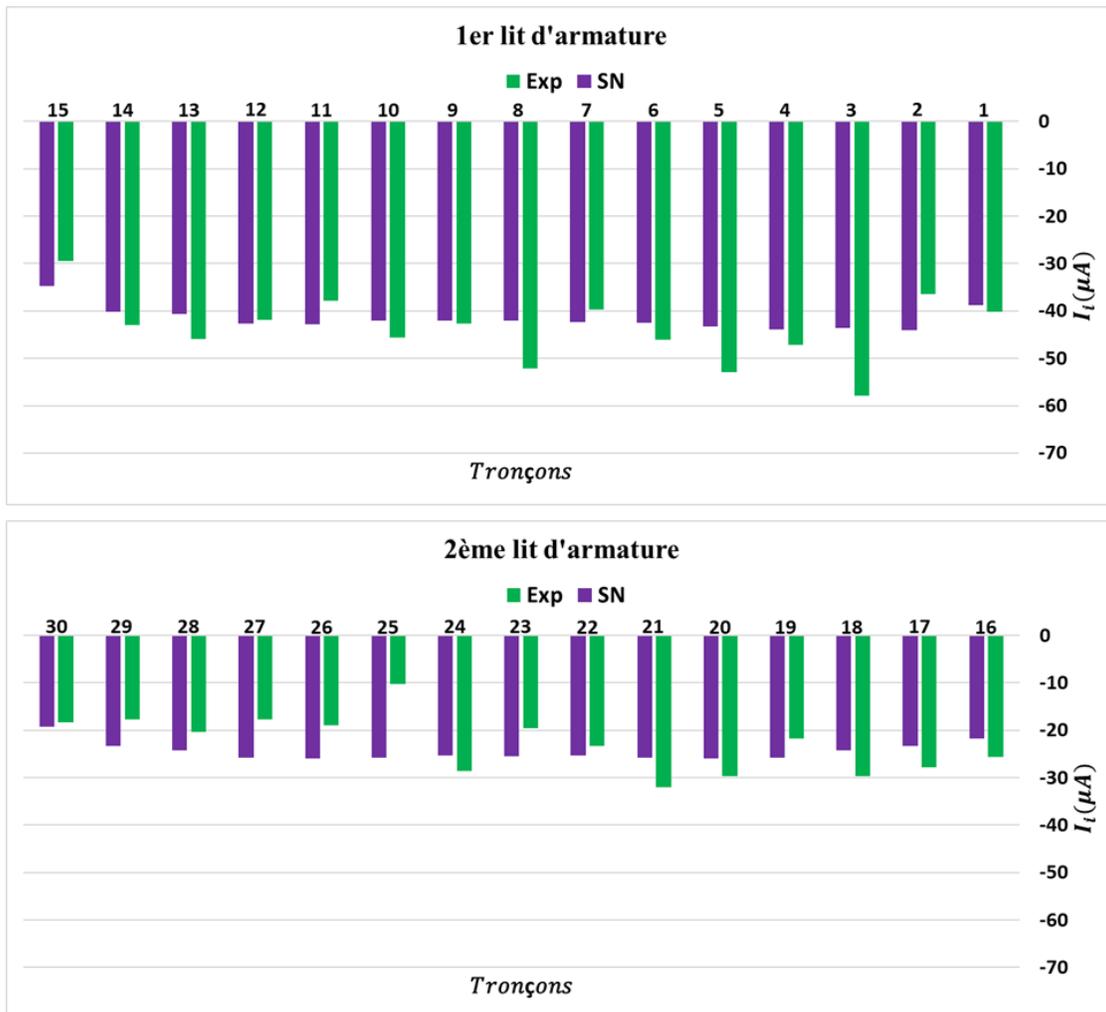


Fig.III. 57- Distribution du courant de protection $I_A = 1000 \mu A$ -système 1 (passif)

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

On commence par la simulation numérique du système 1 formé de 30 tronçons passifs. Un courant $I_A = 1000\mu A$ est imposé au niveau du point A. Une comparaison entre les résultats expérimentaux (*Exp*) et la simulation numérique (*SN*) est présentée dans la figure III.57. Le courant reçu par chaque tronçon (I_i) est étudié : au niveau des deux lits d'armatures, on remarque que la distribution du courant est très proche qualitativement et quantitativement dans le cas expérimental et numérique. Une différence est observée uniquement au niveau du tronçon 25 qui présente un courant relativement faible dans le résultat expérimental. Cela peut être causé par l'interface acier-béton ou béton revêtement au niveau de ce tronçon. Le modèle est robuste et présente des résultats très satisfaisants dans le cas du système passif (système 1). La figure III.58 représente la distribution des lignes de courant entre l'anode et le réseau d'armature. On se focalise aussi sur la distribution des courants au niveau des tronçons les plus loin du point d'injection (Tronçons 14,15,29 et 30) : l'effet de polarisation est clairement visible sur la figure III.58.

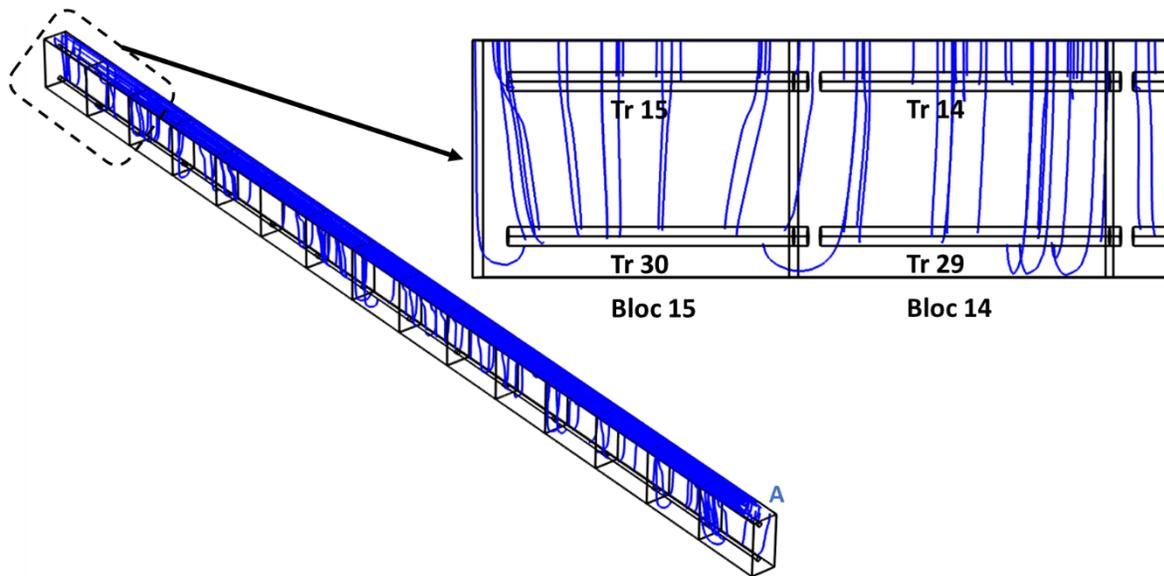


Fig.III. 58- Distribution des lignes du courant de protection $I_A = 1000 \mu A$ -système 1 (passif)

En ce qui concerne la simulation numérique du système 2 actif constitué d'un spot de corrosion au niveau du tronçon 11, la problématique est au niveau de la modélisation de la surface active. Pour cette raison, la poutre est autopsiée et le tronçon 11 est récupéré pour avoir une idée de la surface active. La figure III.59 montre que le tronçon 11 présente une zone anodique sur la face 1 : des piqûres sont présentes avec une distribution non uniforme et des formes irrégulières. D'où la difficulté de représenter exactement la même distribution dans le modèle numérique. A partir de ça, l'idée est de modéliser la zone active de la façon présentée dans la figure III.60. Cette zone est sur une partie du contour du tronçon 11 et sa projection est un rectangle de largeur 0.15 cm et de longueur 0.2 cm . C'est une approximation de la vraie zone active mais cela permet d'avoir un modèle qui facilite la comparaison qualitative entre les résultats expérimentaux et numériques.

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

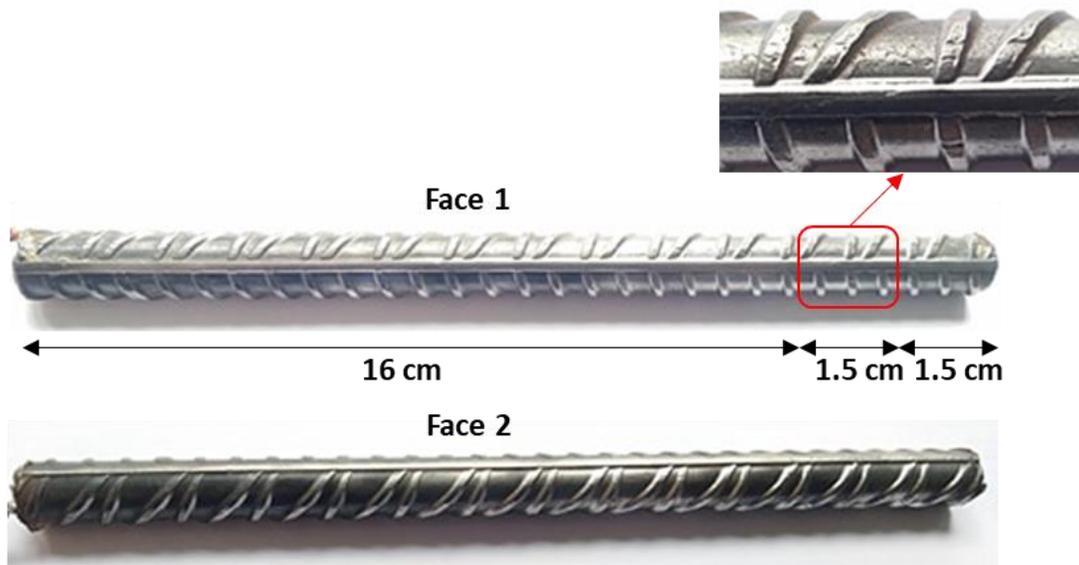


Fig.III. 59- Surface active au niveau du tronçon 11

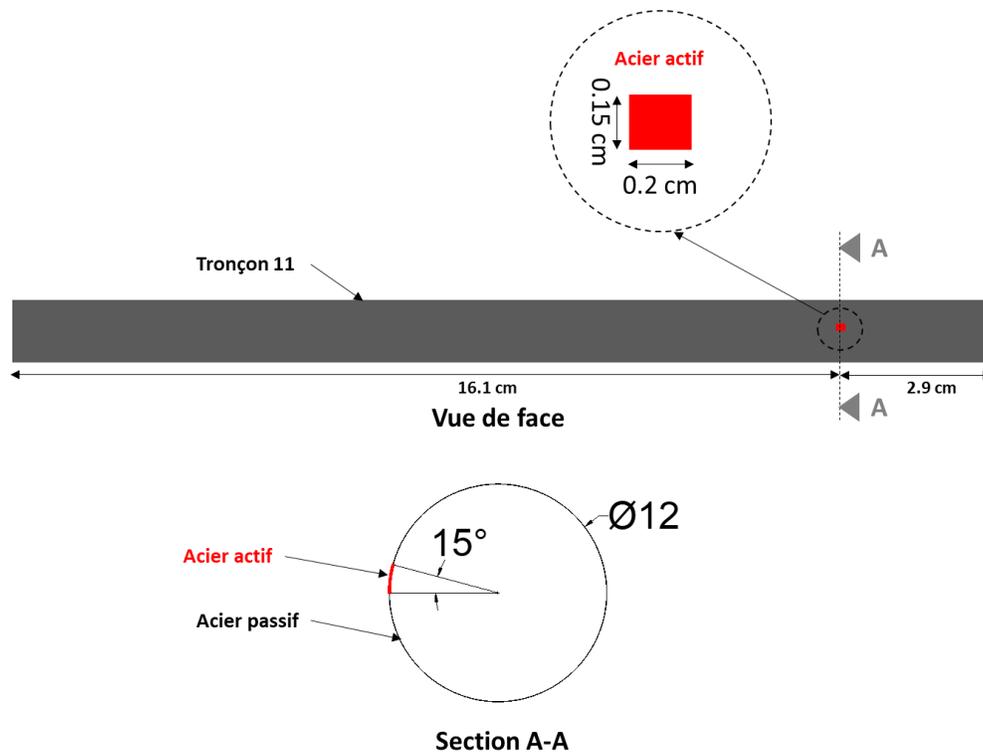


Fig.III. 60- Modélisation du spot de corrosion-tronçon 11

On commence tout d'abord par la simulation du système libre (sans courant de protection). La distribution du courant montre une différence entre les valeurs de courants mesurées expérimentalement et celles obtenues par simulation numérique (fig.III.61). Malgré ça, la distribution est qualitativement très semblable entre la méthode expérimentale et numérique : les

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

tronçons les plus proches du tronçon 11 sont les plus influencées par le courant de corrosion et reçoivent une quantité d'électron plus importante. La distribution est aussi impactée par la résistivité électrique du béton : pour cela le tronçon 22 adjacent au bloc 7 (résistivité 222 *Ohm.m*) reçoit moins de courant que le tronçon 21 adjacent au bloc 6 (résistivité 210 *Ohm.m*). La valeur négligeable du courant au niveau du tronçon 25 mesurée dans le cas expérimental est beaucoup plus importante dans le cas de simulation numérique.

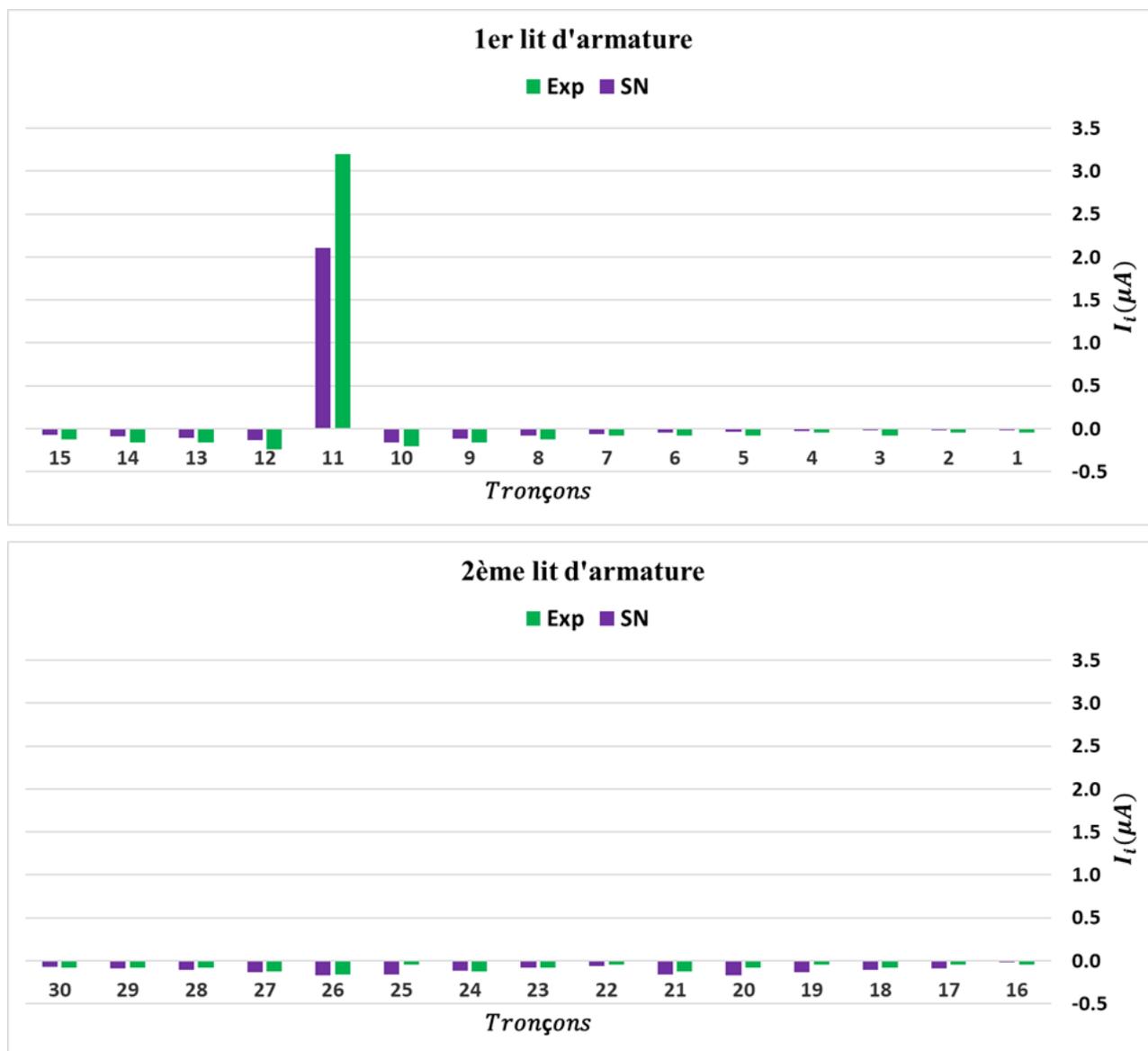


Fig.III. 61- Distribution du courant galvanique-système 2

En ce qui concerne les lignes du courant galvanique, la distribution de ces lignes (en rouge) est présentée dans la figure III.62. Un « zoom » est réalisé au niveau des blocs 10 et 11 pour mieux visualiser le courant débité par la zone active du tronçon 11. L'échange est beaucoup plus

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

important avec les tronçons les plus proche du tronçon 11 ce qui justifie le faible courant collecté au niveau des tronçons qui sont éloignés du tronçon 11.

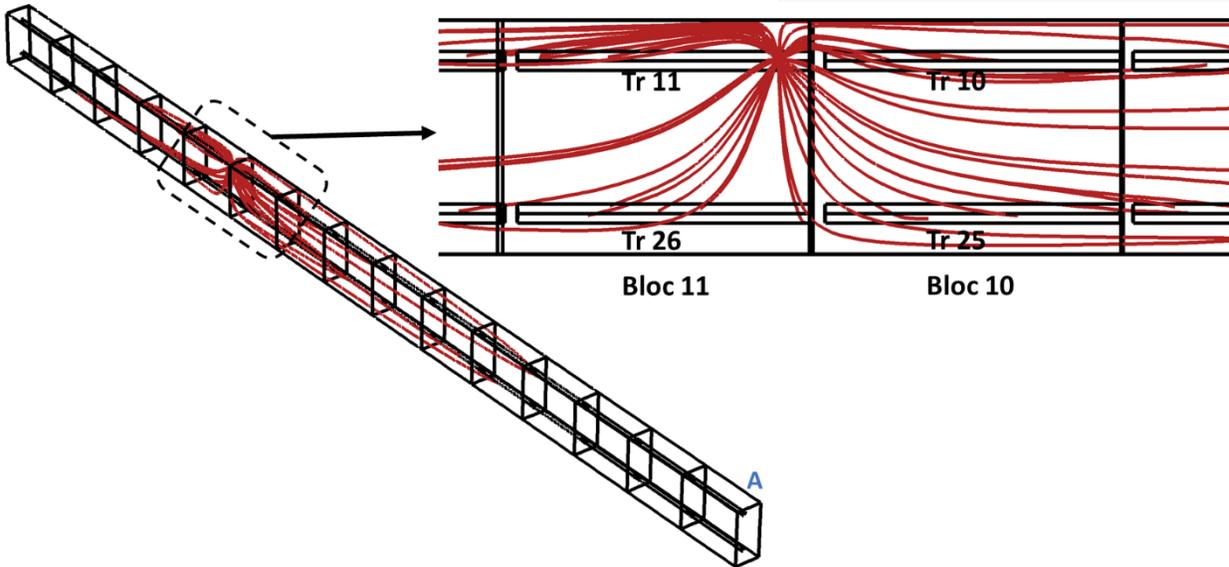


Fig.III. 62- Distribution des lignes du courant galvanique-système 2

Après analyse du système libre, on passe au comportement du système lorsqu'il est soumis à un courant de protection $I_A = 22.6\mu A$. Ce courant est égal à celui qui circule dans le circuit lorsqu'une tension de 5V est imposée expérimentalement. Les résultats sont résumés dans la figure III.63 qui montre que le courant au niveau du tronçon 11 (I_{11}) est négatif expérimentalement tandis qu'il reste positif dans le modèle numérique.

Comme on a expliqué précédemment, ce courant est la somme du courant de la zone active I_{11a} et de la zone passive I_{11p} au niveau du tronçon 11. $I_{11p} < 0$ car la zone passive reçoit soit du courant de la zone active soit du courant de protection (dans le cas de protection cathodique) soit les deux. Par contre, I_{11a} est positive lorsque le système est libre ou lorsque la protection est insuffisante. Il devient négatif lorsqu'il est protégé complètement grâce à la protection cathodique. Les trois courants I_{11} , I_{11a} et I_{11p} sont exprimés en μA . Expérimentalement, on peut mesurer uniquement I_{11} tandis que le modèle numérique aide à déterminer I_{11} , I_{11a} et I_{11p} . Donc le courant positif I_{11} obtenu par simulation numérique au niveau du tronçon 11 (Fig.III.63) montre clairement que la protection n'est pas complète. En revanche, la valeur négative collectée expérimentalement prouve que la protection existe mais ne garantit pas la protection totale du tronçon 11 car on ne peut pas mesurer I_{11a} qui pourrait être positif. Les 29 tronçons restants sont passifs et leur polarisation est remarquable : dans certains cas on a des valeurs de courant qui sont proches expérimentalement et numériquement (par exemple les tronçons 9,14,15...). En revanche, on remarque une polarisation plus accentuée expérimentalement dans le cas des tronçons les plus proches du tronçon actif 11 : par exemple les tronçons 10,12, 26...

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

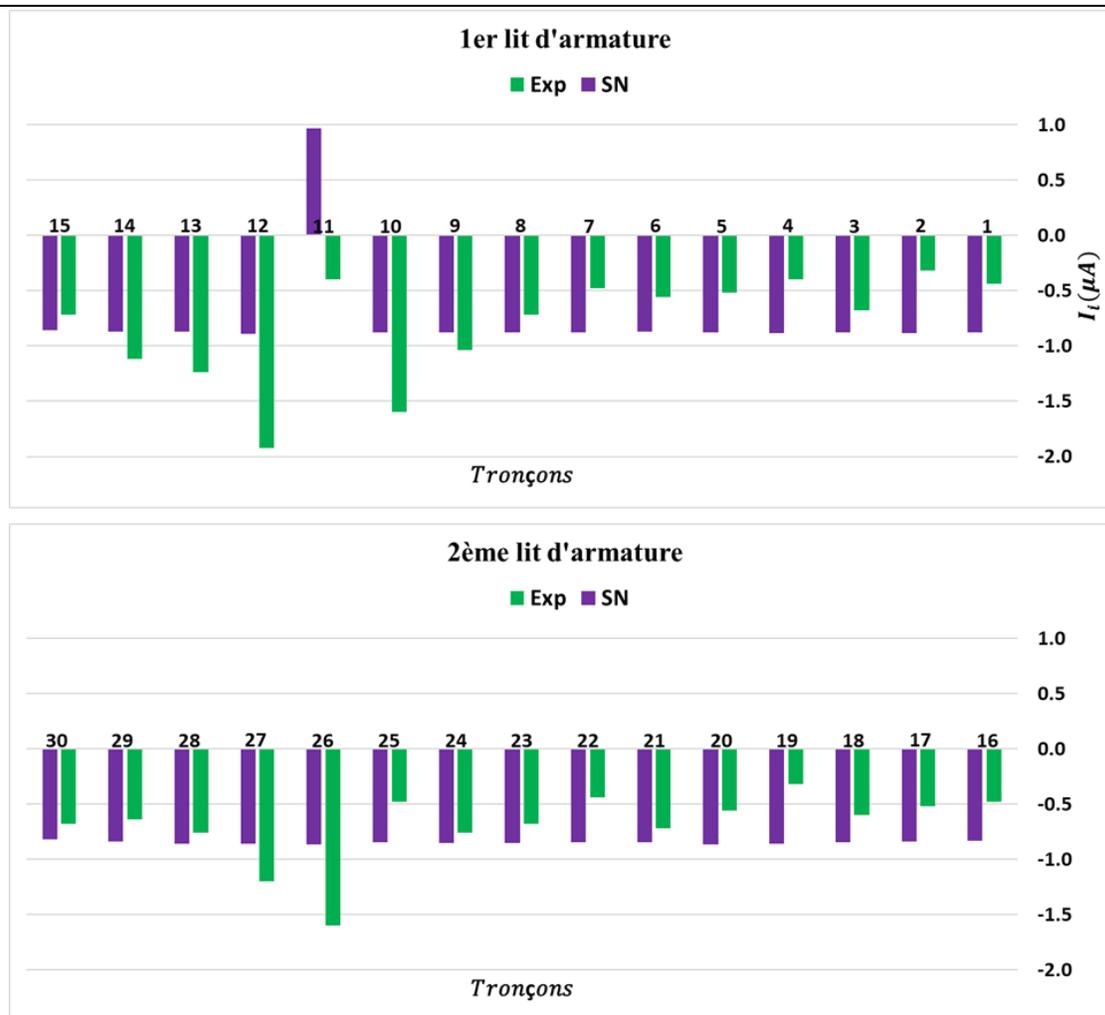


Fig.III. 63- Distribution du courant de protection $I_A = 22.6 \mu A$ -système 2

Les lignes du courant galvanique et de protection sont présentées dans la figure III.64 en utilisant les couleurs rouge et bleu respectivement. Cette convention de couleur est la même pour le reste des résultats. On remarque que l'influence du courant galvanique de la zone active du tronçon 11 est compensée par le courant de protection qui vient protéger les tronçons passifs et qui commence à neutraliser le courant galvanique I_{11a} . Cette neutralisation n'est pas totale car le courant imposé n'est pas suffisant ($I_A = 22.6 \mu A$). Pour cette raison, un courant de protection égal à $70 \mu A$ est imposé. On remarque dans la figure III.65 que le courant du tronçon 11 calculé numériquement devient négatif ($I_{11} < 0$) mais le courant anodique n'est pas annihilé complètement car le spot continu à débiter des électrons vers les aciers passifs ($I_{11a} > 0$ –Fig.III.66). La concentration des lignes de courant galvanique (rouge) est plus faible que dans le cas précédent ou le courant imposé était de $22.6 \mu A$. Celles du courant imposé (en bleu) sont plus nombreuses que le cas précédent car le courant imposé est plus fort. Une grande différence est observée au niveau du tronçon 11 entre le cas expérimental et numérique. Par contre, les autres tronçons présentent une distribution plus similaire.

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

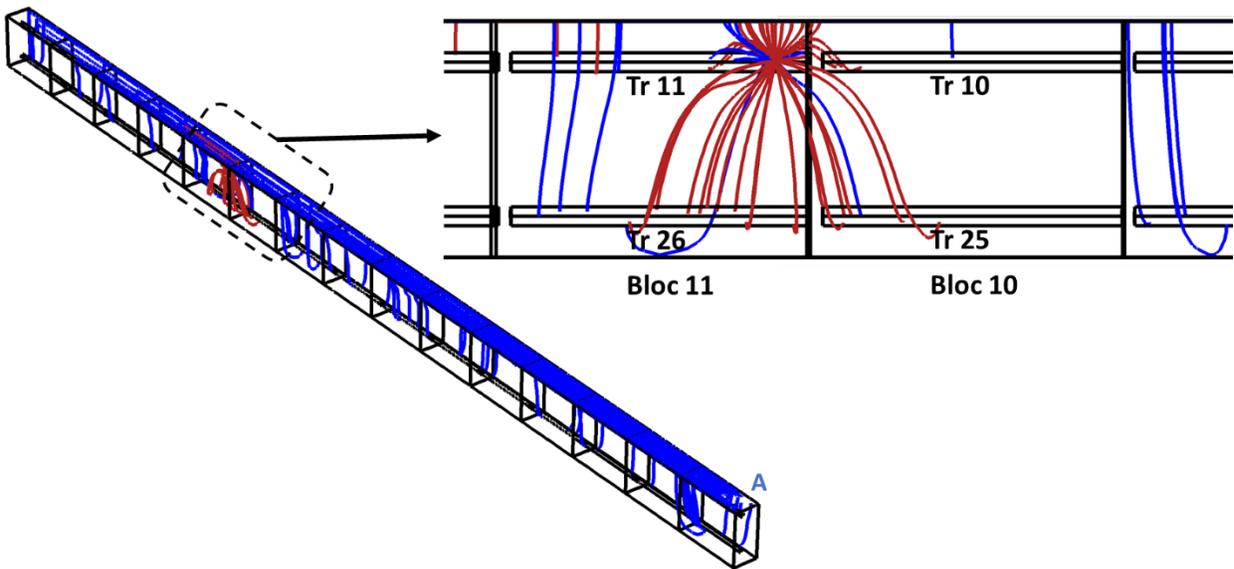


Fig.III. 64- Distribution des lignes du courant (protection +galvanique) - $I_A = 22.6 \mu A$ -système 2

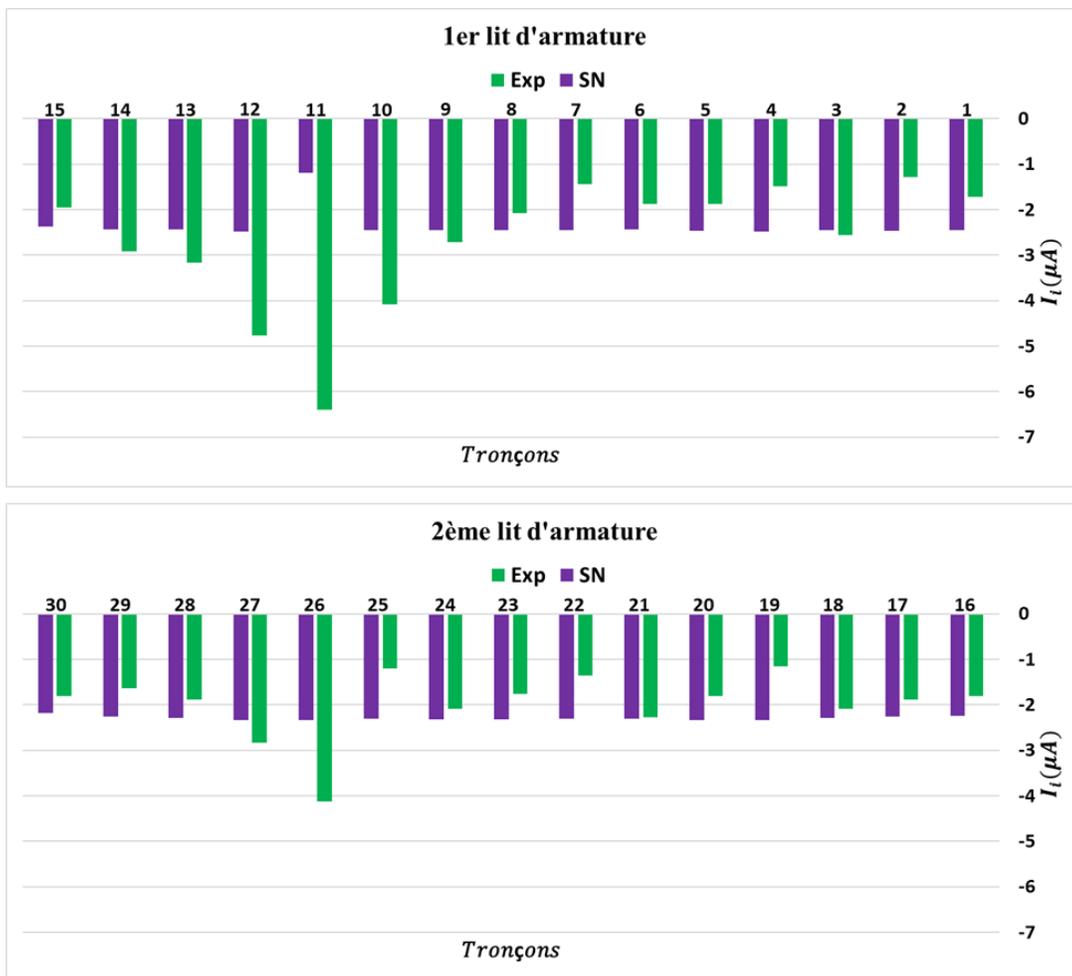


Fig.III. 65- Distribution du courant de protection $I_A = 70 \mu A$ -système 2

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

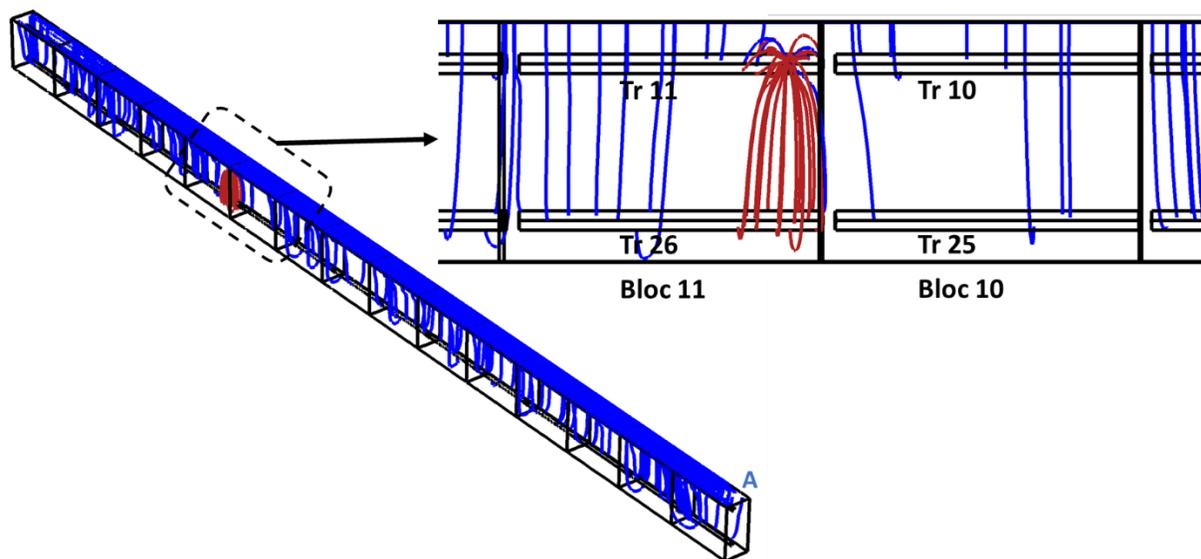


Fig.III. 66- Distribution des lignes du courant (protection +galvanique) - $I_A = 70 \mu A$ -système 2

En imposant un courant de protection de $146 \mu A$, le courant actif du tronçon 11 obtenu par calcul numérique devient négatif ($I_{11a} \approx -0.11 \mu A$) ce qui signifie que la protection cathodique est totalement assurée et le courant galvanique est totalement annihilé. De plus, le courant du tronçon 11 calculé numériquement est égal à $-5.3 \mu A$ (Fig.III.67) : un rapport de 2.7 est obtenu entre cette valeur et celle obtenue dans l'expérience ($-14.4 \mu A$). La distribution du courant est très semblable au niveau de certains tronçons (8,9,20,21 ...) et elle est différente au niveau d'autres tronçons (19,25,26 ...). L'écart de polarisation observé entre le modèle et les résultats expérimentaux mesurés au niveau du tronçon 25 dans le cas du système passif existe aussi dans le cas d'un système actif. Cela prouve qu'on peut avoir des défauts ou une inhomogénéité au niveau des spécimens testés mais on ne possède pas les moyens adéquats pour les détecter. Revenons aux résultats obtenus, la figure III.68 représente la distribution des lignes du courant imposé : ces lignes sont concentrées au niveau de la zone active du tronçon 11. On remarque l'absence du courant galvanique (rouge) qui a été annihilé grâce à la protection cathodique avec un courant $I_A = 146 \mu A$: donc la protection est assurée.

Dans le cas d'un spot de corrosion, on a pu démontrer qualitativement un comportement très proche entre les résultats mesurés lors de l'expérience et ceux obtenus par simulation numérique. De même, une comparaison quantitative des résultats montre un comportement très semblable entre le modèle et la réalité dans certains cas et différents dans d'autres cas car on ne tient pas compte de certains facteurs dans notre modèle : interface acier-béton et béton-revêtement non homogènes...

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

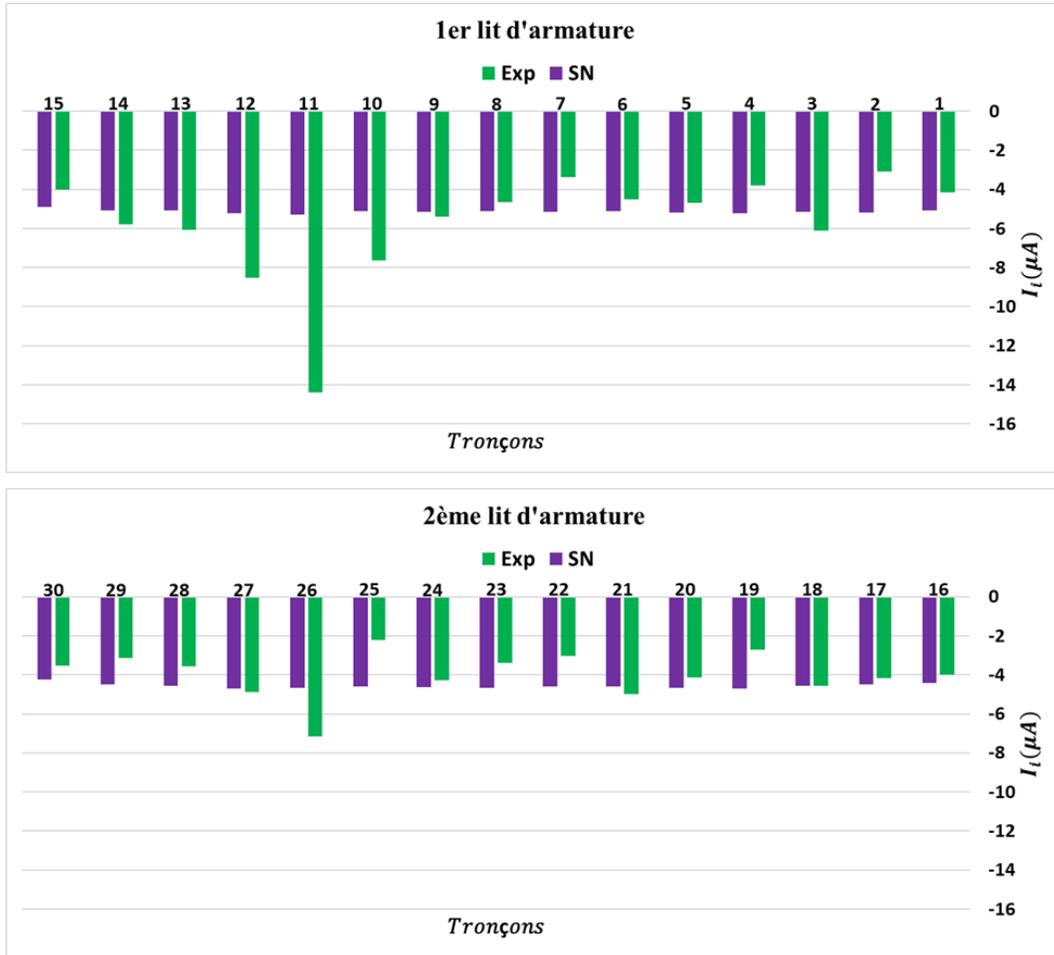


Fig.III. 67- Distribution du courant de protection $I_A = 146 \mu A$ -système 2

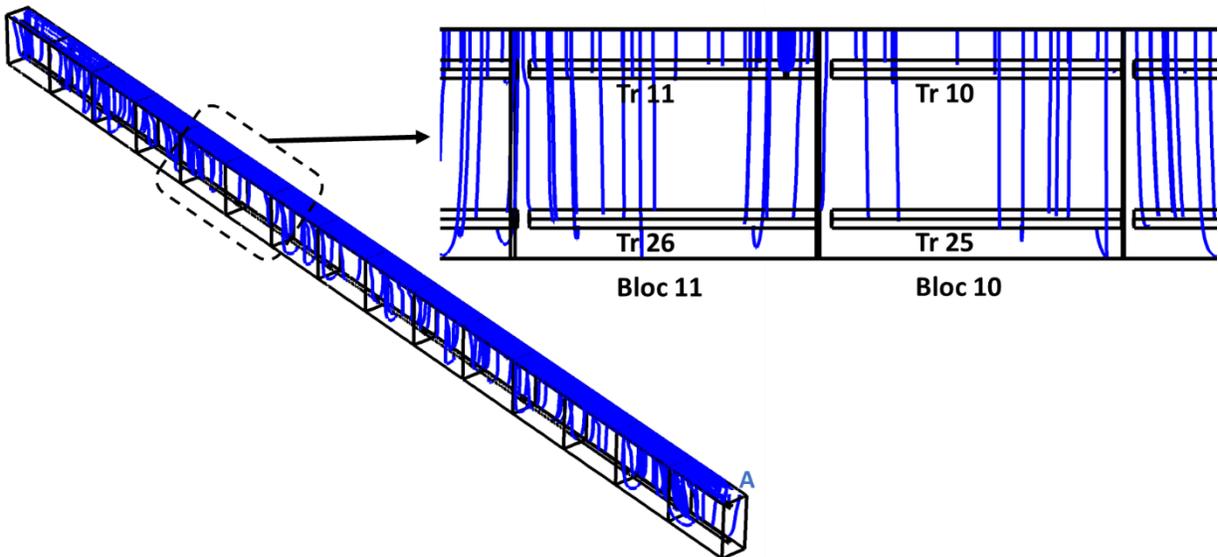


Fig.III. 68- Distribution des lignes du courant (protection)- $I_A = 146 \mu A$ -système 2

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

On passe maintenant au système formé de deux zones actives au niveau des tronçons 3 et 11. La zone active du tronçon 11 a été abordé dans le paragraphe précédent et elle reste toujours la même dans ce modèle. En ce qui concerne le tronçon 3, la figure III.69 montre les deux faces de ce tronçon : une zone centrale contenant des piqûres est détectée au niveau de la face 1 de ce tronçon. La mesure de la largeur et de la position exacte de ces piqûres est très difficile. Pour cette raison, on propose la géométrie présentée dans la figure III.70 pour modéliser ce deuxième spot de corrosion. Ce modèle est différent de la réalité mais il peut aider à comprendre et à mettre en évidence les résultats expérimentaux obtenus.

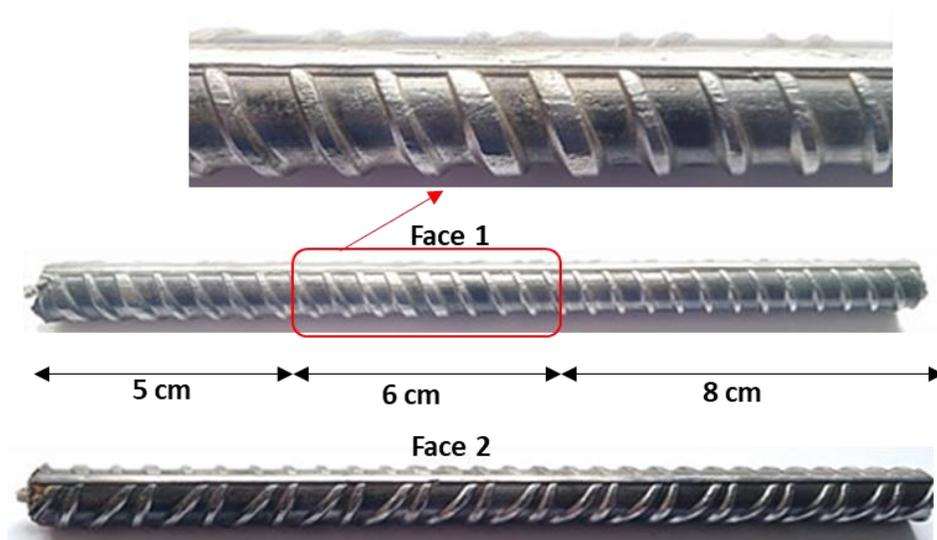


Fig.III. 69- Surface active au niveau du tronçon 3

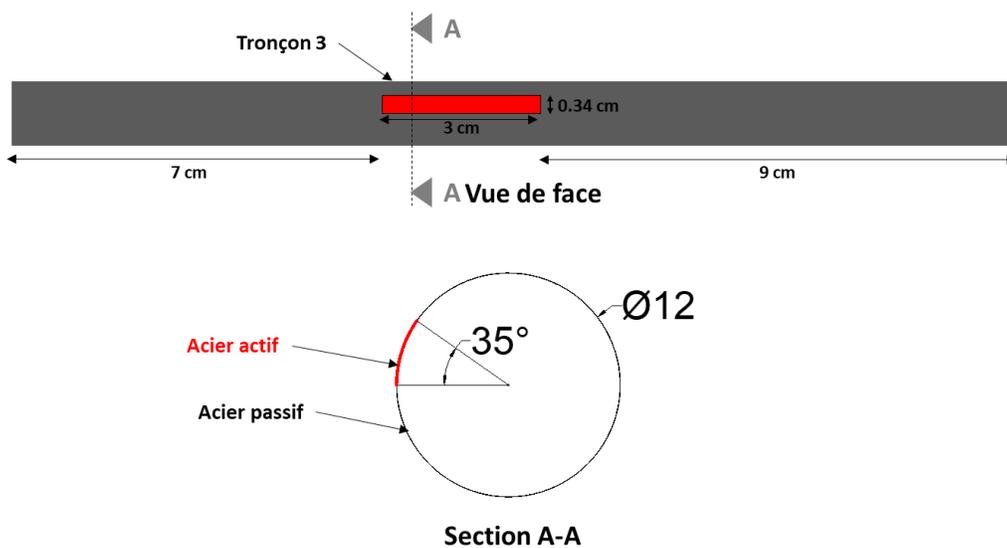


Fig.III. 70- Modélisation du deuxième spot de corrosion-tronçon 3

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Le calcul numérique se fait de la même façon que précédemment en considérant les mêmes hypothèses et les mêmes conditions aux limites. La distribution du courant (Fig.III.71) montre expérimentalement et numériquement un courant positif au niveau des tronçons 3 et 11 ce qui est logique car ces tronçons sont actifs. Les valeurs numériques de ces deux tronçons ne sont pas identiques dans le modèle et dans l'expérience mais présentent le même ordre de grandeur. Les autres tronçons restants ont un courant négatif car ils sont passifs : on retrouve le même ordre de grandeur au niveau de certains tronçons (tronçons 2,4,5...) et une différence remarquable au niveau d'autres tronçons (tronçons 17,18,19...).

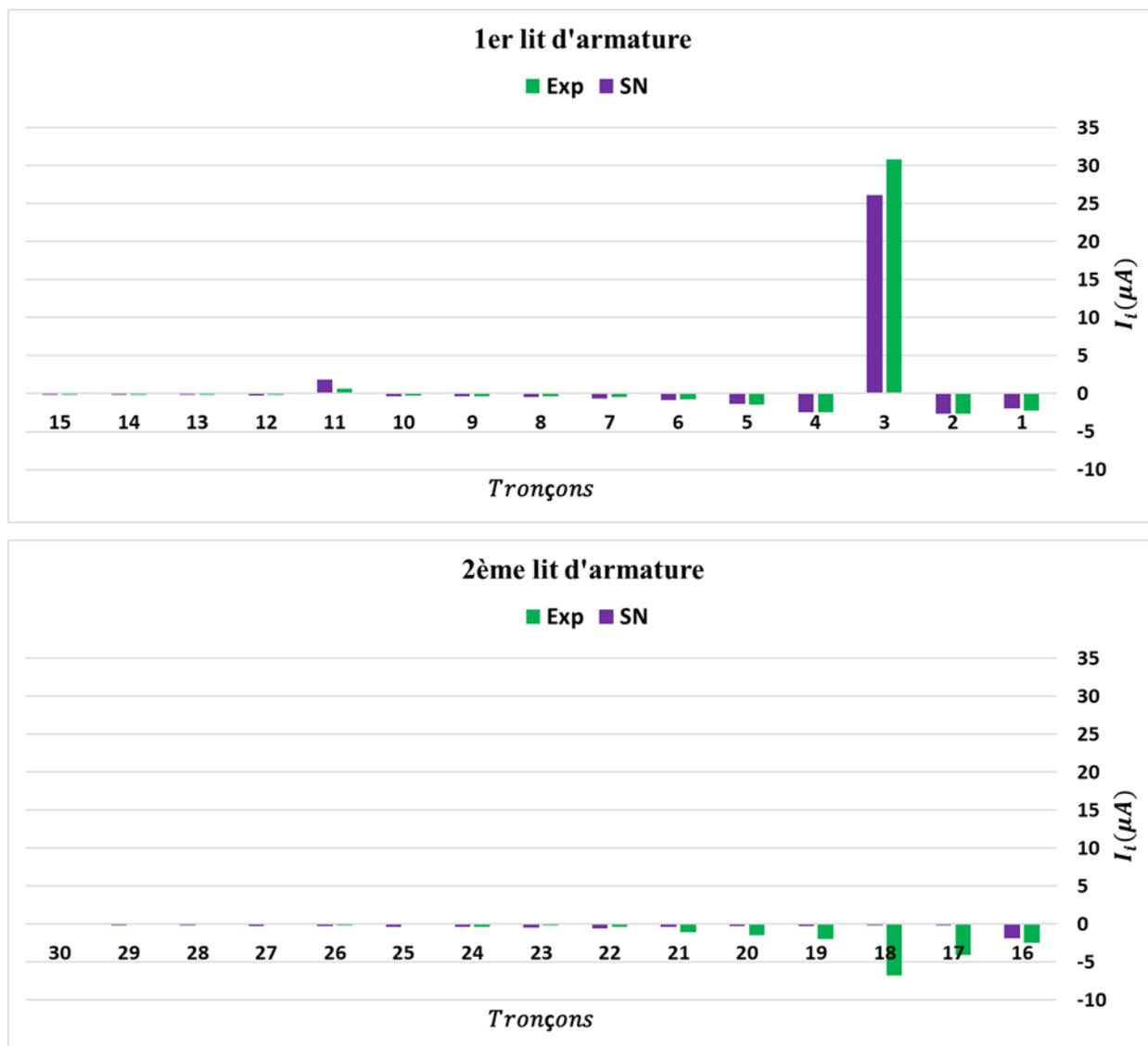


Fig.III. 71- Distribution du courant galvanique-système 2

Les lignes du courant galvanique débité par les tronçons 3 et 11 sont clairement visibles dans la figure III.72. En comparaison avec le cas précédent, le spot du tronçon 11 influe moins sur les tronçons situés sur sa droite (tronçon 10,25,9,26...) du fait de la présence du spot au niveau du

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

tronçon 3. La forme des lignes de courant est différente entre les deux zones actives à cause de la différence au niveau de la forme de chacune des deux zones.

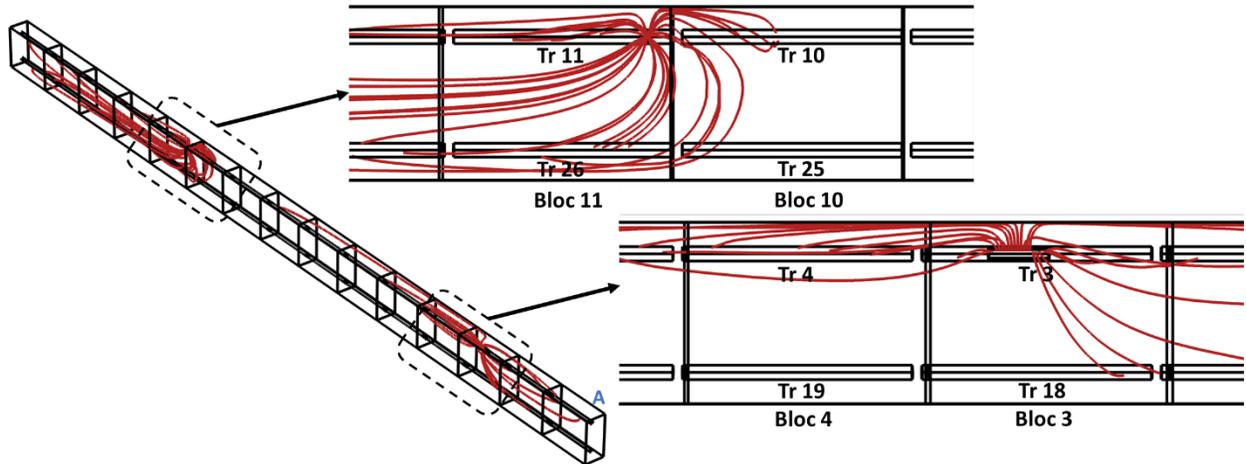


Fig.III. 72- Distribution des lignes du courant galvanique-système 3

On impose un courant $I_A = 39 \mu A$ équivalent au courant qui circule dans le circuit lorsqu'une tension de 5V a été imposée expérimentalement. La figure III.73 montre que le courant galvanique I_{11} change de signe (de positif vers négatif) dans le cas expérimental et numérique. En revanche, la valeur de $I_{11a} \approx 1.37 \mu A$ est toujours positive ce qui justifie l'existence des lignes de courant en rouge au niveau du tronçons 11 dans la figure III.74. Le tronçon 3 garde une valeur négative mais inférieure à celle obtenue dans le cas du système libre ce qui met en évidence l'effet du courant de protection appliqué. En comparaison avec la figure III.72, les lignes de courant galvanique provenant des tronçons 3 et 11 sont moins importantes grâce à la protection cathodique. Expérimentalement, les tronçons les plus proches du tronçon 3 sont beaucoup plus polarisés que les autres tronçons de la poutre : ça nous rappelle le cas traité précédemment avec un spot de corrosion où les tronçons les plus proches du spot ont été polarisés plus que les autres tronçons de la poutre. Par contre, dans le cas de deux spots, ce phénomène n'existe plus au niveau du tronçon 11 : cela peut être dû au fait que le tronçon 3 est plus actif que le tronçon 11 et débite un courant beaucoup plus important lorsque le système est libre ($I_{11} \approx 1 \mu A$ et $I_3 \approx 25 \mu A$ par SN). Lorsqu'on augmente le courant de protection ($I_A = 105 \mu A$), le courant diminue dans les deux tronçons mais le courant du tronçon 3 reste positif ce qui prouve que la protection n'est pas totalement assurée (Fig.III.75). Malgré la valeur négative du courant total du tronçon 11 ($I_{11} \approx -3.4 \mu A$), la partie active de ce tronçon n'est pas annihilée ($I_{11a} \approx 0.9 \mu A$). Cela explique les lignes de courant galvanique sortant du tronçon 11 qui apparaissent dans la figure III.76 (en rouge). Le courant galvanique est diminué en comparaison avec le cas précédent ($I_A = 39 \mu A$) mais il est toujours existant.

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

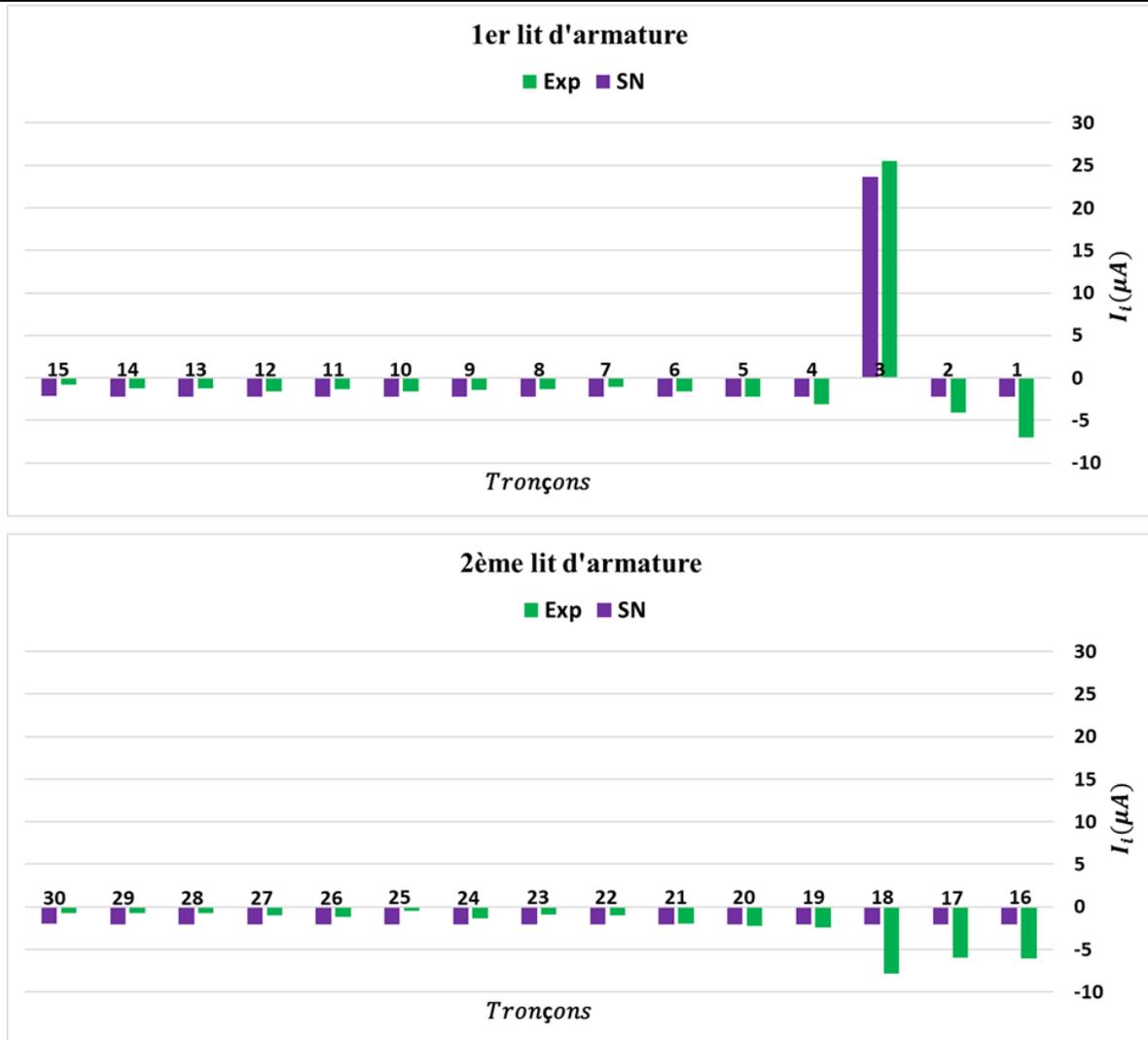


Fig.III. 73- Distribution du courant de protection $I_A = 39 \mu A$ -système 3

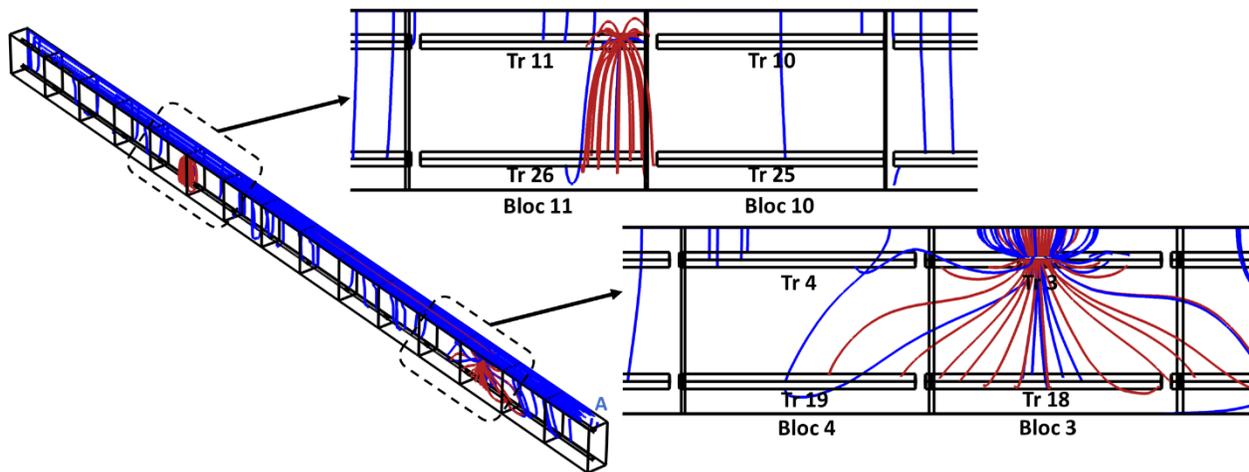


Fig.III. 74- Distribution des lignes du courant (protection +galvanique) - $I_A = 39 \mu A$ -système 3

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

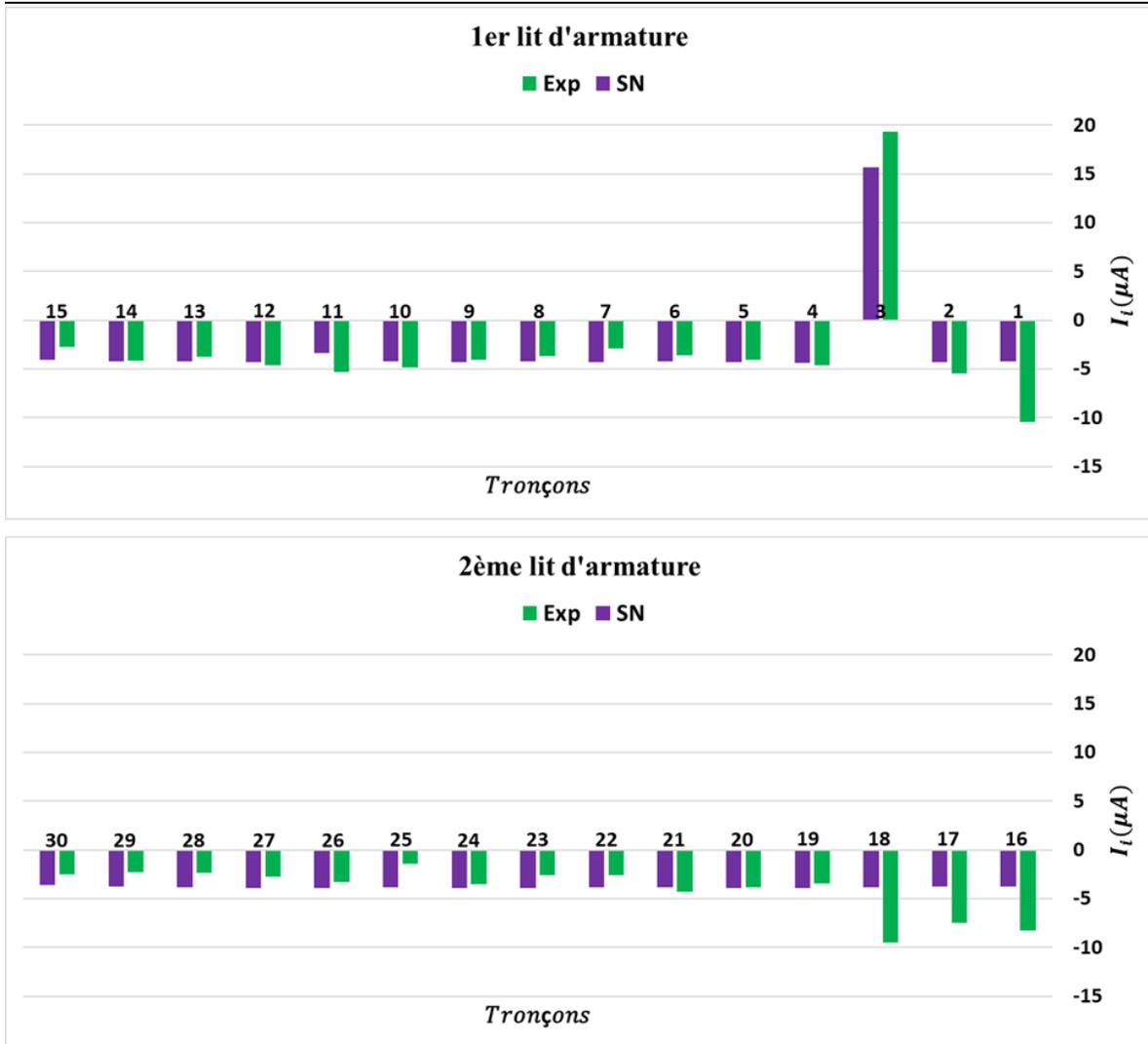


Fig.III. 75- Distribution du courant de protection $I_A = 105 \mu A$ -système 3

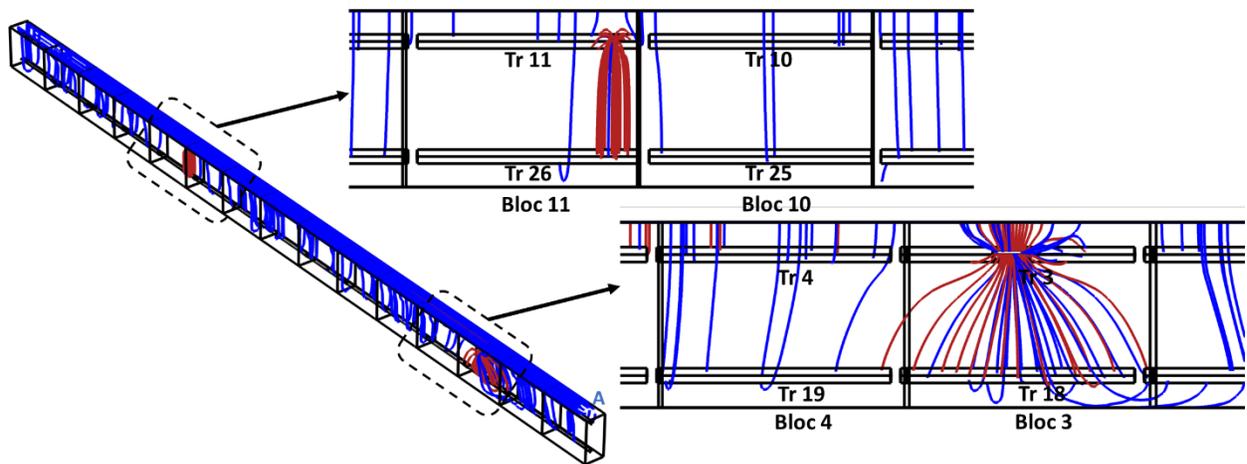


Fig.III. 76- Distribution des lignes du courant (protection +galvanique) - $I_A = 105 \mu A$ -système 3

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

A partir de ce qui a été présenté, on peut conclure qu'il est nécessaire d'imposer un courant plus important pour protéger complètement le système. D'où le choix de $I_A = 522 \mu A$ conformément à ce qu'on a imposé expérimentalement. Le courant est alors négatif au niveau de tous les tronçons et en particulier pour les tronçons 3 et 11 qui présentent respectivement les courants $I_3 \approx -13.2 \mu A$ et $I_{11} \approx -19.9 \mu A$ obtenus par simulation numérique (Fig.III.77). Ce résultat n'est pas suffisant pour garantir la protection du système, car les parties actives des courants au niveau de ces deux tronçons sont toujours positives ($I_{3a} \approx 7.6 \mu A$ et $I_{11a} \approx 0.2 \mu A$). La figure III.78 présente ce résultat et permet de visualiser les lignes de courant galvanique qui sont diminuées par le courant de protection.

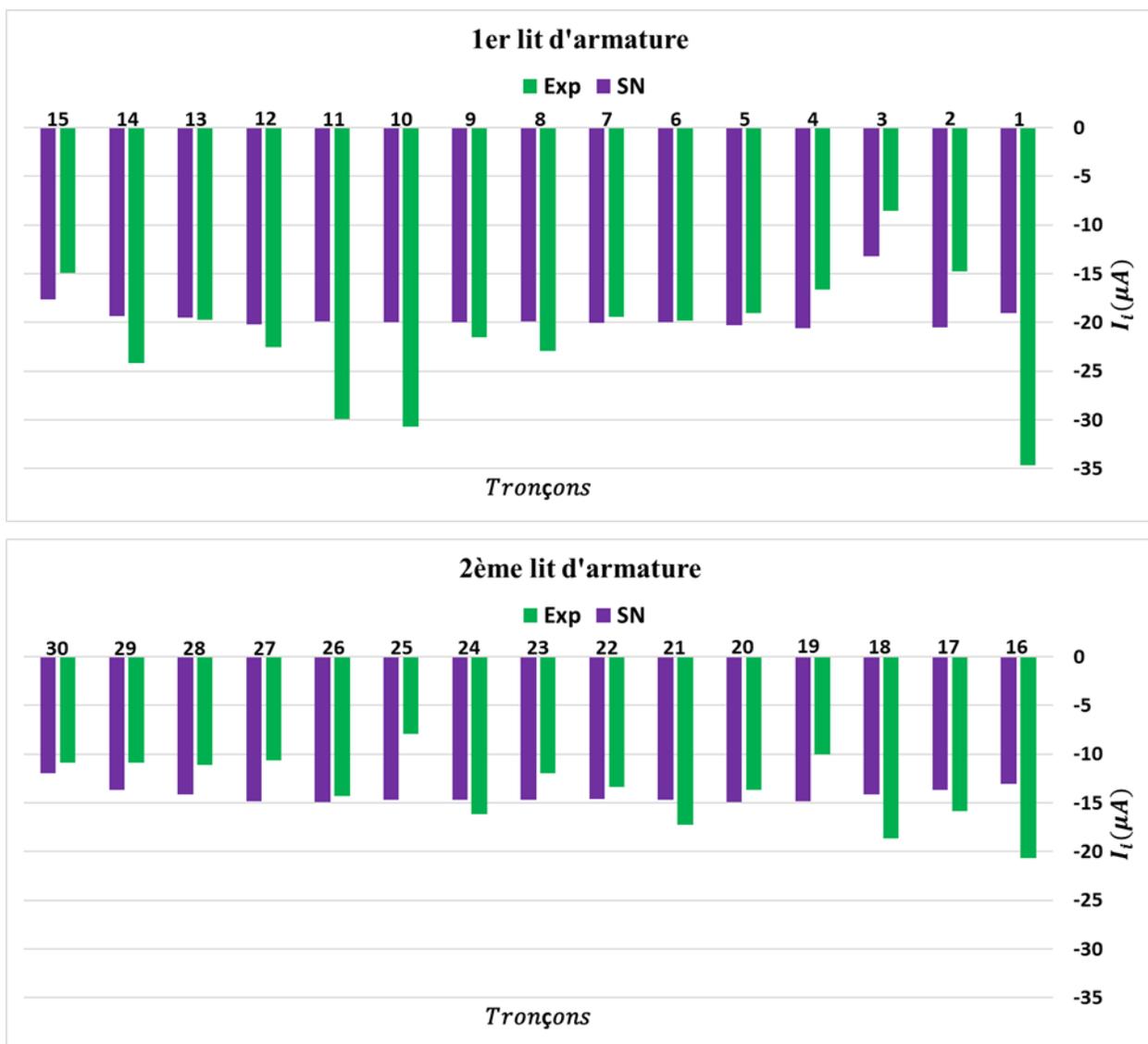


Fig.III. 77- Distribution du courant de protection $I_A = 522 \mu A$ -système 3

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

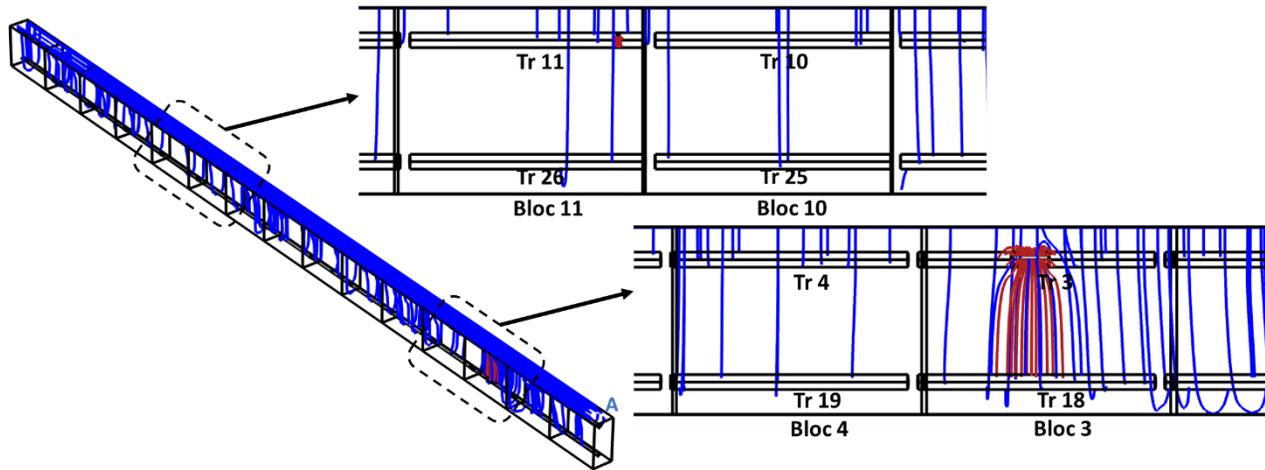


Fig.III. 78- Distribution des lignes du courant (protection +galvanique) - $I_A = 522 \mu A$ -système 3

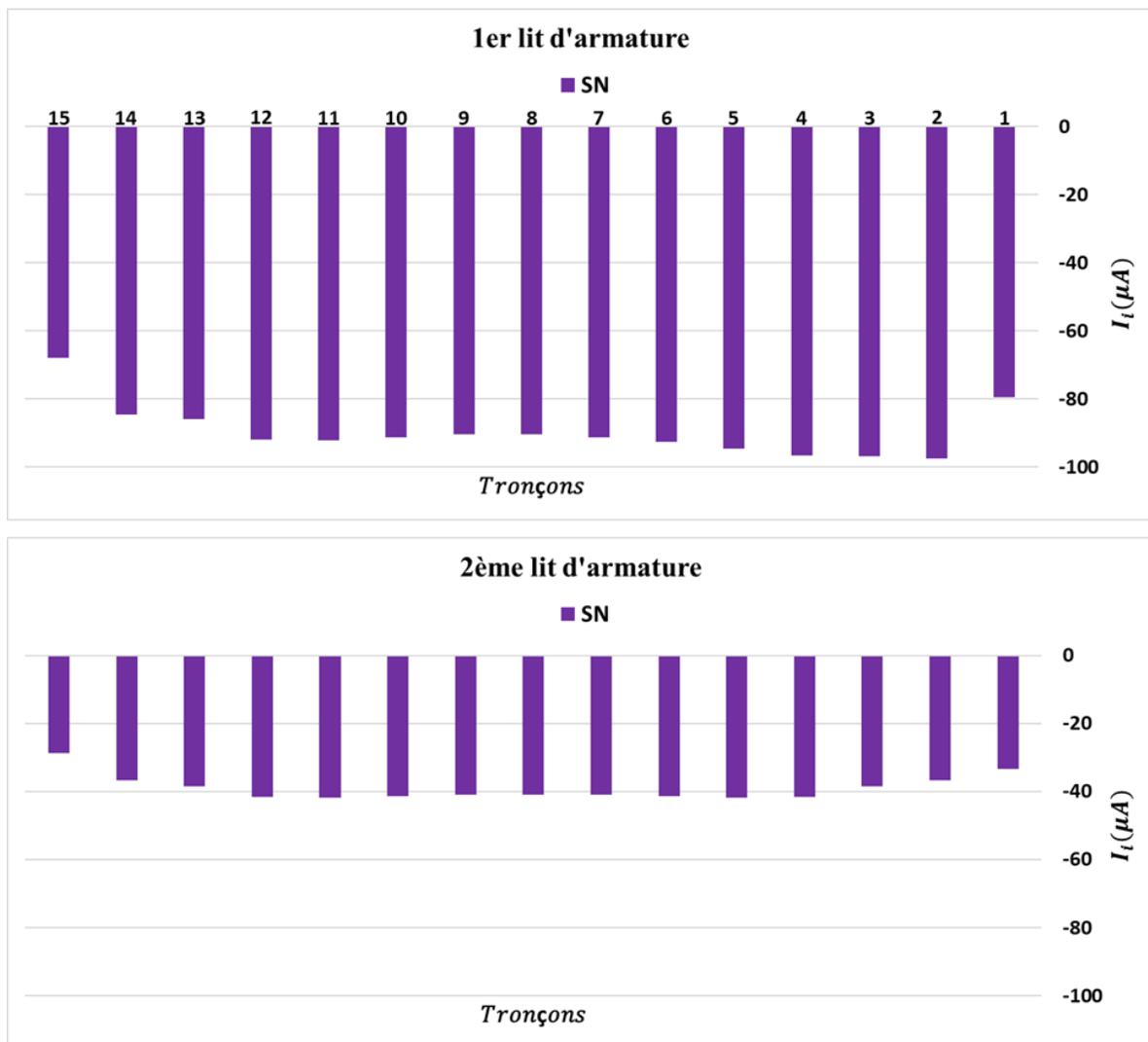


Fig.III. 79- Distribution du courant de protection- $I_A = 2000 \mu A$ -système 3

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Donc la protection n'est pas totalement assurée numériquement avec un courant $I_A = 522 \mu A$ et il faut augmenter de plus en plus le courant de protection. Cela n'a pas été réalisé expérimentalement mais numériquement : d'où le choix d'imposer $I_A = 2000 \mu A$ ($9.3 mA/m^2$ d'acier) et de calculer la distribution du courant (Fig.III.79). Les tronçons 2 (passif) et 3 (actif) reçoivent le plus de courant : ce résultat est conforme à celui obtenu dans le cas du système 2 avec un spot de corrosion qui prouve que le tronçon corrodé reçoit le plus de courant lorsque la corrosion est annihilée. Le calcul du courant au niveau des deux sites actifs donne les valeurs suivantes $I_{3a} \approx -1.17 \mu A$ et $I_{11a} \approx -0.02 \mu A$ ce qui met en évidence la protection du système. De plus, malgré le fait que le spot du tronçon 3 est plus important que celui du tronçon 11, le courant au niveau de la partie active du premier est inférieur à celui du deuxième. On remarque aussi que les tronçons de chacun des deux lits ont une polarisation qui est impactée par la résistivité du béton mais avec un ordre de grandeur qui est proche.

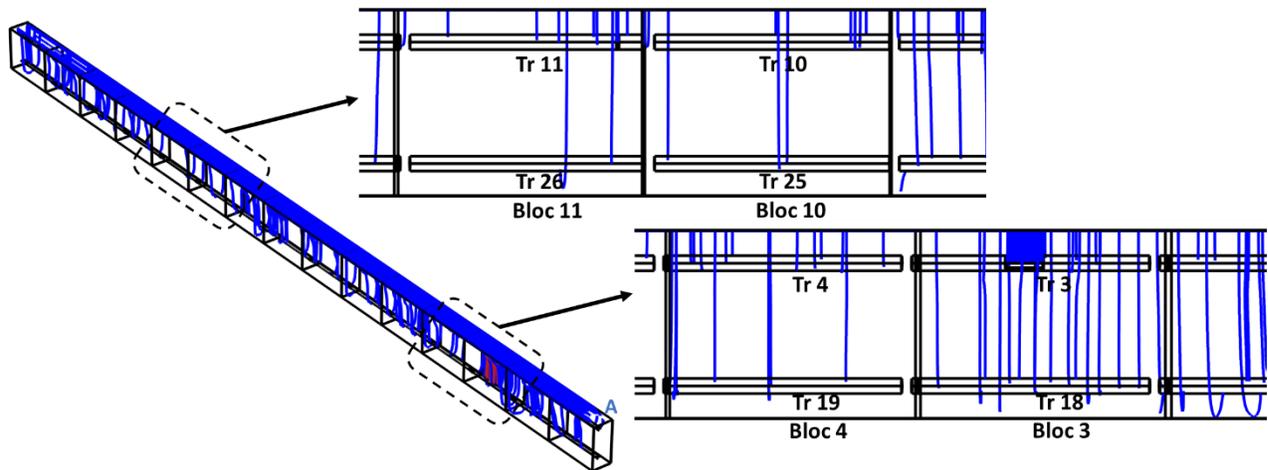


Fig.III. 80- Distribution des lignes du courant (protection)- $I_A = 2000 \mu A$ -système 3

Donc à partir de toutes ces simulations numériques et des résultats expérimentaux, on peut aboutir aux conclusions suivantes :

- La zone la plus active (tronçon d'acier le plus actif) est la plus polarisée dans un système de protection cathodique.
- La simulation numérique réalisée dans le cas d'un système passif présente des résultats qui sont qualitativement et quantitativement en accord avec les résultats expérimentaux.
- Dans le cas d'un système actif, l'annihilation du courant galvanique est vérifiée numériquement à partir du modèle pour une densité de courant imposé de $0.68 mA/m^2$ d'acier dans le cas d'un spot de corrosion et $9.3 mA/m^2$ d'acier dans le cas de deux spots de corrosion. Les valeurs empiriques de courant de protection indiquées par la norme sont alors compatibles avec l'utilisation d'un revêtement autonome.
- Le modèle numérique est prometteur surtout avec la distribution de résistivité prise en compte dans notre modèle. Par contre, il reste plusieurs facteurs dont il faudrait tenir

compte dans les prochains modèles : les irrégularités présentes au niveau de l'interface béton-revêtement et acier-béton, les paramètres de Butler-Volmer des aciers mesurés in-situ, le comportement électrochimique du revêtement...

- Expérimentalement et numériquement, on a montré que la protection cathodique peut être assurée avec le revêtement F_{Cu-Ag} qu'on a développé et avec une épaisseur de $170 \mu m$ et sur une distance de $10 m$. Donc la faisabilité du revêtement autonome est validée sans avoir recours à des anodes primaires et en respectant les densités de courants empiriques imposées par la norme.

III.5. Efficacité vis-à-vis du critère empirique de dépolarisation

Dans ce paragraphe, on traite l'efficacité des systèmes de protection cathodique à revêtement autonome vis-à-vis du **critère empirique de 100mV de dépolarisation pendant une période inférieure à 24h**. Les essais ont été réalisés sur les dalles D_{C1} , D_{Ni1} et D_{Cu1} placées dans une salle contrôlée à $20^\circ C$. Au niveau de chaque dalle, le principe consiste à imposer un courant I_{on} pendant **48h** puis de couper le courant pendant les **24h** suivantes (I_{off}). Un suivi du potentiel en utilisant une électrode Ag ($Ag/AgCl/KCl$) est réalisé tout au long de l'essai au niveau des coudes 1 et 2 de chacune des dalles : l'enregistrement des valeurs se fait toutes les 0.01 secondes. Le coude 1 correspond à une zone où l'acier est actif tandis que le coude 2 correspond à une zone où l'acier est passif. Le but est de vérifier que la différence de potentiel ΔV est supérieure à **100 mV** pour une durée de **24h**. Un exemple du principe de l'essai est présenté dans la figure III.81.

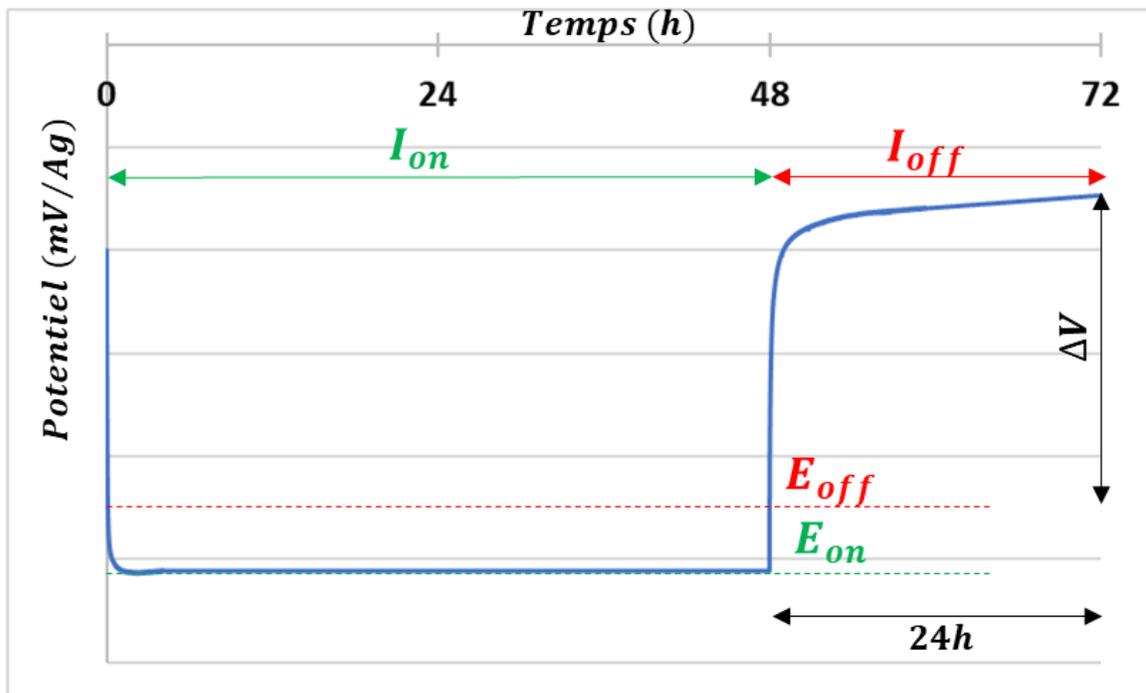


Fig.III. 81- Principe de l'essai de protection cathodique réalisé

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

Pour chaque dalle, deux potentiostats de type *BioLogic SP-50*® ont été utilisés : le potentiostat 1 sert à imposer le courant et à suivre le potentiel au niveau de la zone active (coude 1) tandis que le potentiostat 2 sert uniquement à réaliser le suivi du potentiel au niveau de la zone passive (coude 2). Pour cela les électrodes de travail des deux potentiostats sont reliées au réseau d'armature. Les bornes *Ref* des potentiostats 1 et 2 sont reliées aux deux électrodes *Ag* plongées dans les coudes 1 et 2 respectivement. Ces deux coudes sont remplis d'eau pour permettre une mesure de potentiel plus stable avec le temps. Le branchement est détaillé dans les figures III.82 et III.83.

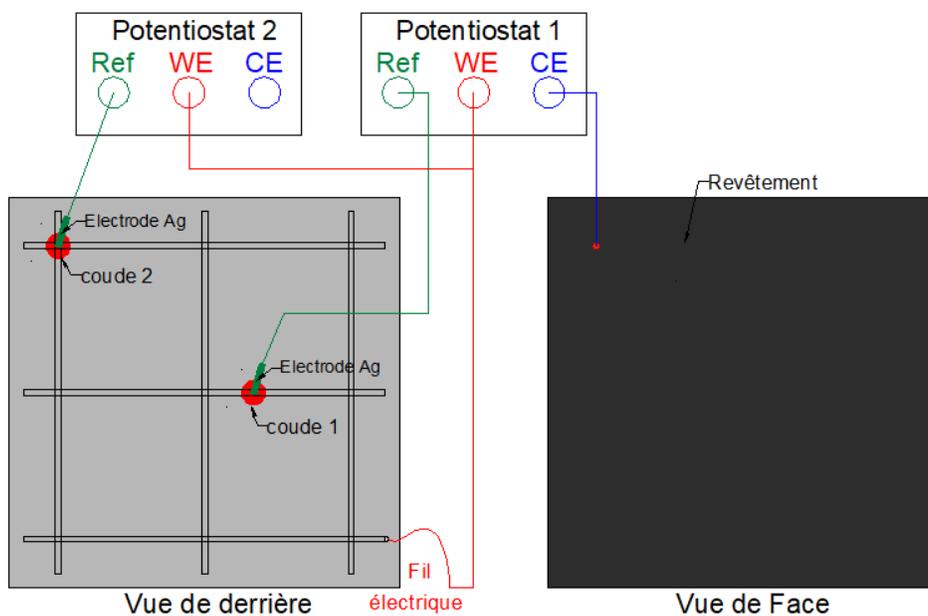


Fig.III. 82- Branchements lors des essais

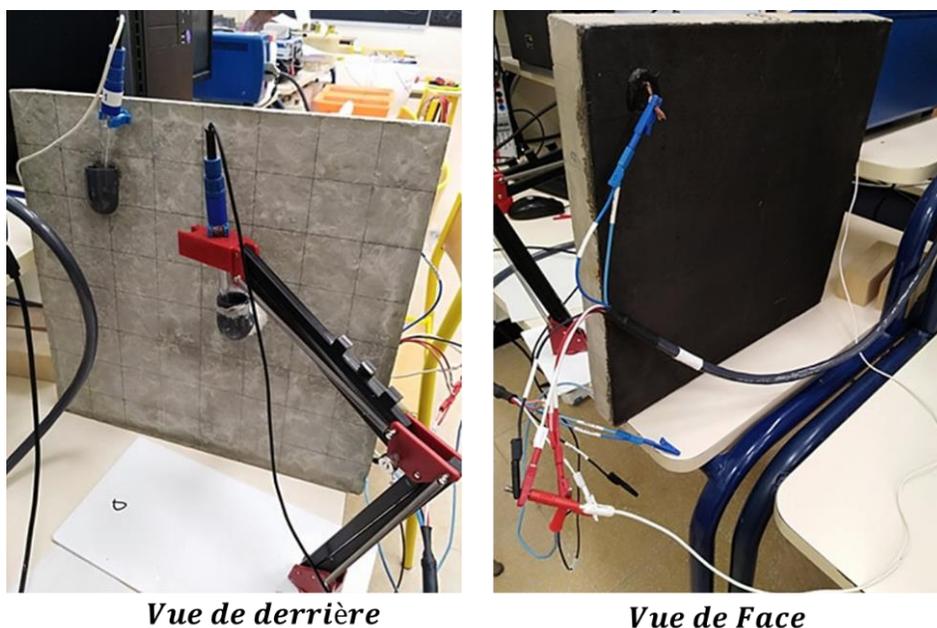


Fig.III. 83- Photos représentant les branchements

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

La première expérience est réalisée sur la dalle D_{C1} revêtue avec un revêtement carbone. Le courant imposé vaut $120 \mu A$ ce qui est équivalent à une densité de 2.65 mA/m^2 d'acier en accord avec les limites recommandées par la norme EN ISO 12696. Les résultats obtenus dans la figure III.84 montre une dépolarisation inférieure à 100 mV pendant 24 h au niveau des zones actives et passives. En se basant sur le critère de dépolarisation pendant 24 h imposé par la norme, la protection n'est pas assurée par le revêtement carbone. Pour cette raison, on va répéter le même essai mais avec une densité de courant de protection plus importante (13 mA/m^2 d'acier).

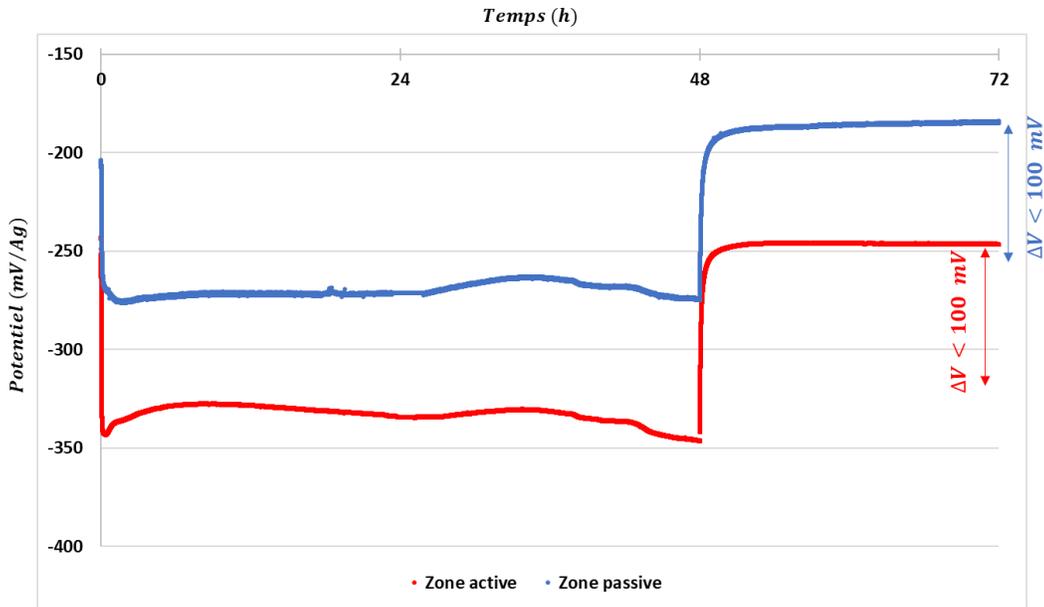


Fig.III. 84- Dalle D_{C1} - $i \approx 2.65 \text{ mA/m}^2$ d'acier

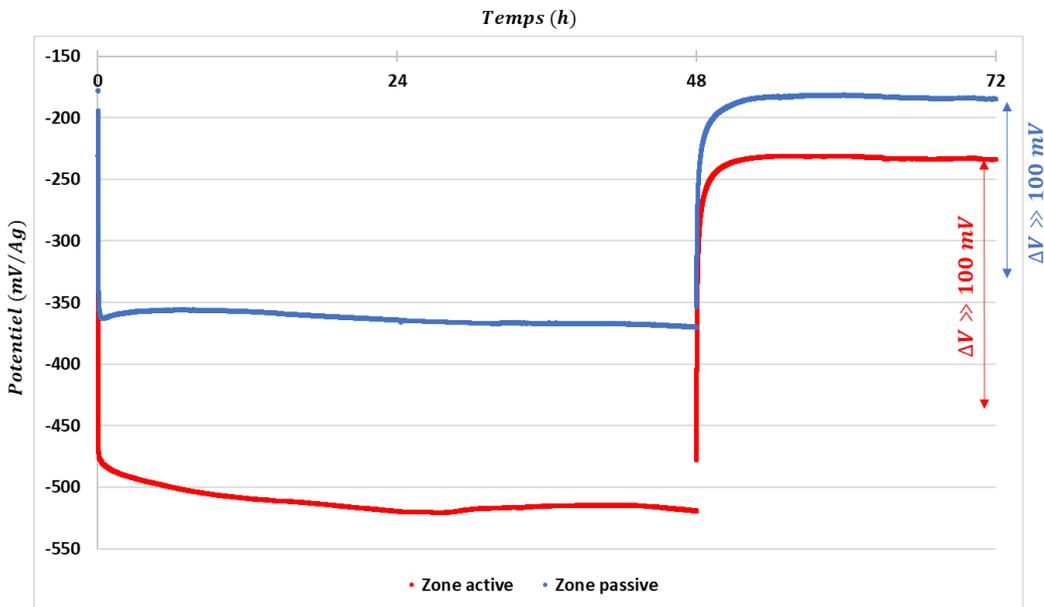


Fig.III. 85- Dalle D_{C1} - $i \approx 13 \text{ mA/m}^2$ d'acier

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

La figure III.85 résume les résultats obtenus et montre une dépolarisation beaucoup plus importante que 100mV . Par conséquent, le critère de la norme est validé dans le cas du revêtement carbone (F_C) pour les zones actives et passives. A noter que la dépolarisation au niveau de la zone active est beaucoup plus importante que la zone passive ce qui montre que le comportement n'est pas le même au niveau des différentes zones d'une structure. Donc le choix de la position des électrodes de référence lors des essais de protection cathodique est important et ne peut être adopté d'une façon arbitraire : ce résultat confirme les conclusions de Laurens et François [67]. De plus, l'écart de potentiel entre la zone active et la zone passive est toujours existant même avec une densité de courant importante ce qui confirme la non-uniformité du champ de potentiel sous protection cathodique.

Après validation du critère de dépolarisation avec le revêtement carbone en appliquant une densité de courant de protection de $13\text{ mA/m}^2\text{ d'acier}$, on passe à la vérification de ce critère au niveau de la dalle D_{Ni1} revêtue de nickel (F_{Ni}). Pour une densité de $2.65\text{ mA/m}^2\text{ d'acier}$, le critère est vérifié au niveau des deux zones actives et passives (Fig.III.86). En comparaison avec le cas précédent où le revêtement carbone a été utilisé, on peut constater que ΔV est beaucoup plus important dans le cas du revêtement F_{Ni} pour une densité de $2.65\text{ mA/m}^2\text{ d'acier}$. Ce résultat peut être dû au fait que le revêtement F_{Ni} possède une résistance électrique qui est deux fois inférieure à celle du revêtement F_C . On ne peut pas vraiment comparer ces deux cas car les systèmes de corrosion ne sont pas forcément les mêmes (on n'est pas sûr d'avoir la même zone active dans les deux cas). L'écart entre les deux courbes (bleu et rouge) est toujours existant comme on a remarqué dans les résultats précédents.

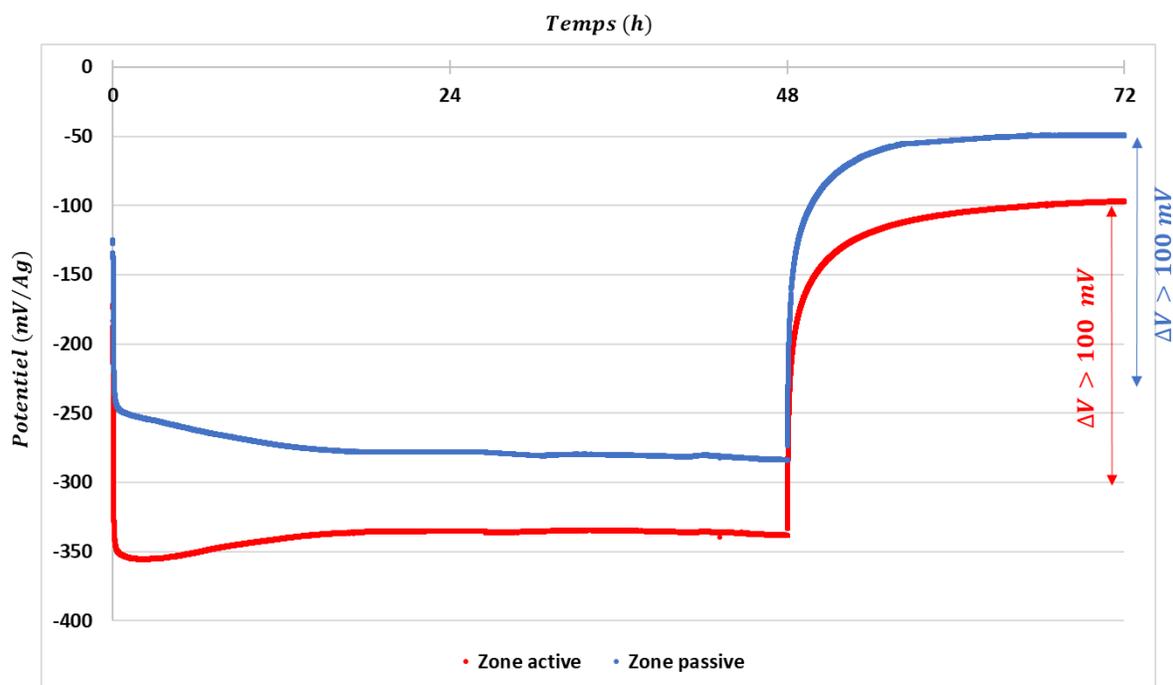


Fig.III. 86- Dalle D_{Ni1} - $i \approx 2.65\text{ mA/m}^2\text{ d'acier}$

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

De la même façon, ce critère est vérifié au niveau des zones actives et passives pour la dalle D_{Cu1} revêtue avec le revêtement cuivre argent (F_{Cu-Ag}). La figure III.87 montre le comportement des deux zones actives (en rouge) et passives (en bleu) lorsque le système est sous protection et après dépoliarisation.

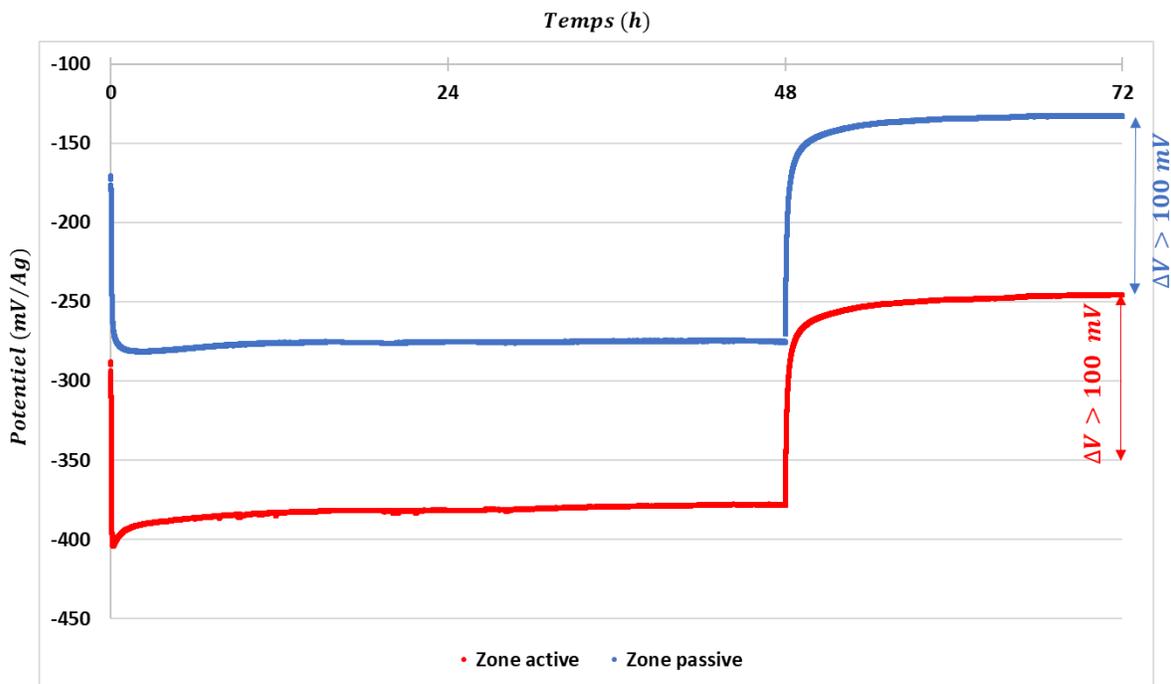


Fig.III. 87- Dalle D_{Cu1} - $i \approx 2.65 \text{ mA/m}^2 \text{ d'acier}$

Dans cette partie, on a démontré que les revêtements électro-conducteurs formulés répondent au critère de 100 mV de dépoliarisation. Pour le revêtement carbone, une densité de $13 \text{ mA/m}^2 \text{ d'acier}$ est nécessaire pour vérifier ce critère tandis qu'une densité de $2.65 \text{ mA/m}^2 \text{ d'acier}$ est suffisante pour que ce critère soit vérifié au niveau des revêtement nickel et cuivre-argent. Donc, les densités de courant recommandées par la norme (entre 2 et $20 \text{ mA/m}^2 \text{ d'acier}$) apparaissent également compatible avec la vérification du critère de dépoliarisation pour les revêtements autonomes.

III.6. Conclusion

L'efficacité et la faisabilité des revêtements formulés (F_C , F_{Ni} et F_{Cu-Ag}) ont été démontrées dans ce chapitre. On présente dans la suite les conclusions obtenues :

- En absence de PCCI, les revêtements électro-conducteurs n'influencent pas le système de corrosion libre.
- La distribution du courant lors de la PCCI est assurée au niveau de tout le réseau d'armature. En revanche, dans le cas des spécimens élancés de longueur 10 m , la distribution du courant dépend de la géométrie, de l'enrobage et de la position du point d'injection.

Chap.III

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : efficacité

- Pour des géométries élancées avec une longueur de 230 *cm*, la géométrie du spécimen n'a pas une influence sur la polarisation pour les résistances électriques des revêtements formulés inférieures à 485 *ohm* .
- Le séchage béton (ou mortier) augmente la résistivité électrique au niveau du spécimen. Cela modifie quantitativement la distribution du courant au niveau du réseau d'armature mais n'influe pas sur la distribution qualitative qui reste toujours la même.
- La résistance électrique du revêtement est un facteur qui favorise ou limite le passage du courant dans un système de PCCI. Elle est d'autant plus grande que la conductivité électrique du revêtement et/ou l'épaisseur d'application sont faibles.
- Un système anodique innovant avec deux revêtements en bicouche peut être adopté comme étant une alternative à l'utilisation des anodes primaires. Un tel système limite la chute de potentiel à la surface du revêtement et par conséquent améliore la distribution du courant dans le système de PCCI. En imposant le courant par le revêtement F_{Cu-Ag} au lieu du revêtement F_C , la résistance électrique au niveau du revêtement est réduite avec un facteur 50 et la distribution du courant devient plus facile. Donc le système en bicouche avec un revêtement F_{Cu-Ag} qui possède une résistance électrique de 60 *Ohm* est considéré comme système suffisamment autonome.
- La faible résistance électrique du revêtement F_{Cu-Ag} assure un comportement satisfaisant lors des essais de PCCI sur des spécimens avec deux lits d'armatures.
- Les courbes de polarisation et le suivi de polarisation montrent que les zones actives dans une structure sont plus polarisées que les zones passives.
- Le dimensionnement du courant de protection doit tenir compte de la présence de plusieurs lits d'armatures. L'hypothèse de "polarisation uniquement au niveau des armatures les plus proches de l'anode " n'est pas correcte. Un minimum de 30% du courant imposé a été reçu au niveau du deuxième lit distant de 11.8 cm de l'anode (revêtement électro-conducteur).
- Les résultats obtenus par simulations numériques sont en accord avec les résultats de la campagne expérimentale. La pertinence de la simulation peut être amélioré en tenant compte prochainement de certains facteurs : courbe de polarisation du revêtement anodique, interface acier-béton et béton-revêtement...
- L'efficacité des revêtements électro-conducteurs vis-à-vis du critère empirique de dépolarisation est validée tout en respectant les limites de densités de courant recommandées par les normes et les standards de protection cathodique (*entre 2 et 20 mA/m²d'acier*). Donc ces revêtements peuvent être considérés comme des anodes "**Autonomes**".

CHAPITRE IV
PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes :
éléments d'évaluation de la durabilité

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

IV.1. Objectifs expérimentaux et méthodologie

Le principe de cette partie est d'étudier le vieillissement des revêtements et ses conséquences à long terme lors de la PCCI et d'essayer de trouver des justifications concernant les résultats obtenus. Trois dalles de dimensions $40 \times 40 \times 4 \text{ cm}$ ont été coulées en utilisant le béton B_1 dont la formulation et les propriétés ont été évoquées dans le chapitre précédent. Ces dalles sont désignées par D_{C2} , D_{Ni2} et D_{Cu3} : elles sont identiques aux dalles D_{C1} , D_{Ni1} et D_{Cu1} présentées précédemment. On rappelle les caractéristiques de ces dalles dans le tableau IV.1 et la figure IV.1. Le coulage a été réalisé en utilisant le même moule en acier inoxydable (Fig.IV.2).

Type de spécimen	Désignation	Dimensions		Ferrailage	Revêtement		
		c (cm)	e (cm)		Type	A_s (g/m^2)	e_{moy} (μm)
Dalles en béton (B_1)	D_{C2}	40	4	$\phi 6$ -maille 150×150 mm^2	F_C	200	157
	D_{Ni2}				F_{Ni}		107
	D_{Cu3}				F_{Cu-Ag}		113

Tab.IV. 1- Caractéristiques des différentes dalles testées

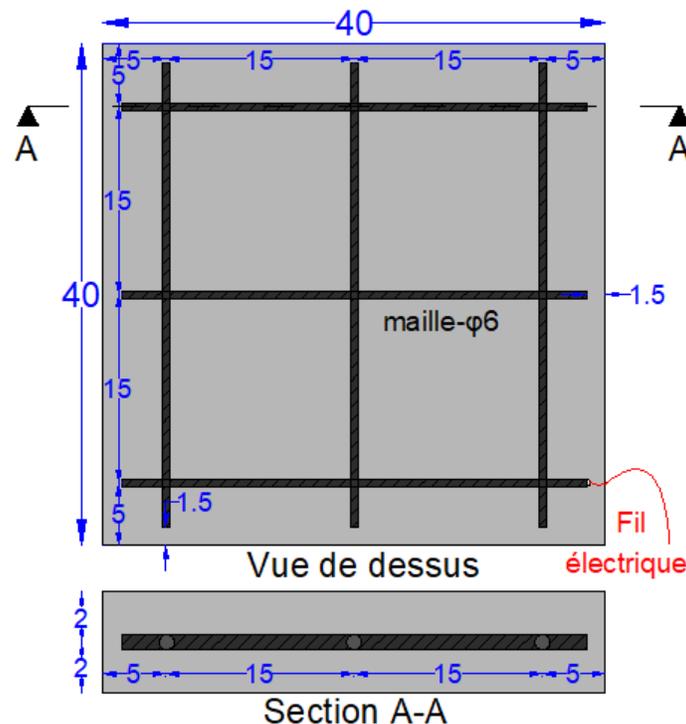


Fig.IV. 1- Schéma détaillé des dalles D_{C2} , D_{Ni2} et D_{Cu3} -dimensions en cm

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

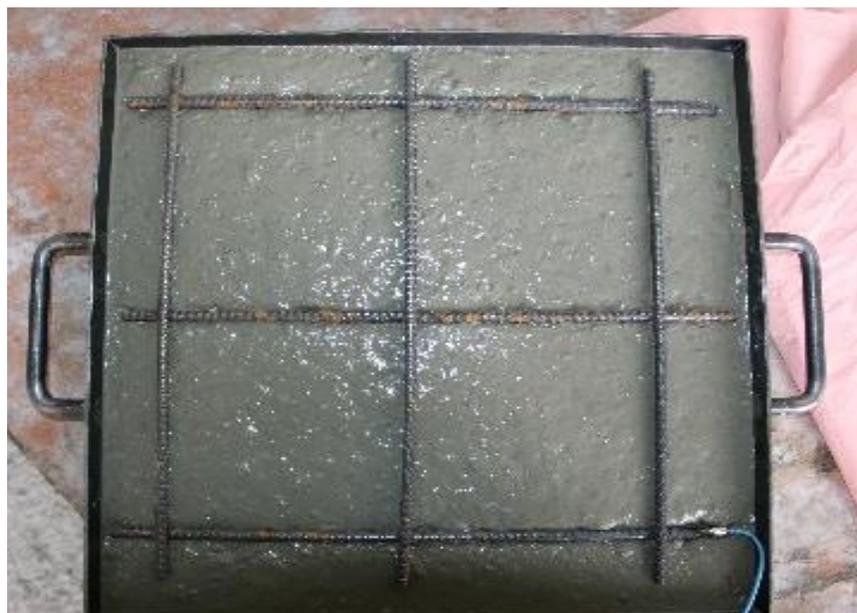


Fig.IV. 2- Moule utilisé lors du coulage des dallettes D_{C2} , D_{Ni2} et D_{Cu3}

Avant application du revêtement, une zone active a été initiée au niveau de chaque dallette par migration des chlorures entre le coude 1 rempli par une solution $NaCl$ de concentration 150 g/L et le coude 3 rempli par une solution $NaOH$ de concentration 50 g/L . Les positions de ces coudes sont indiquées dans la figure IV.3 : la même méthode a été utilisée dans le chapitre 3.

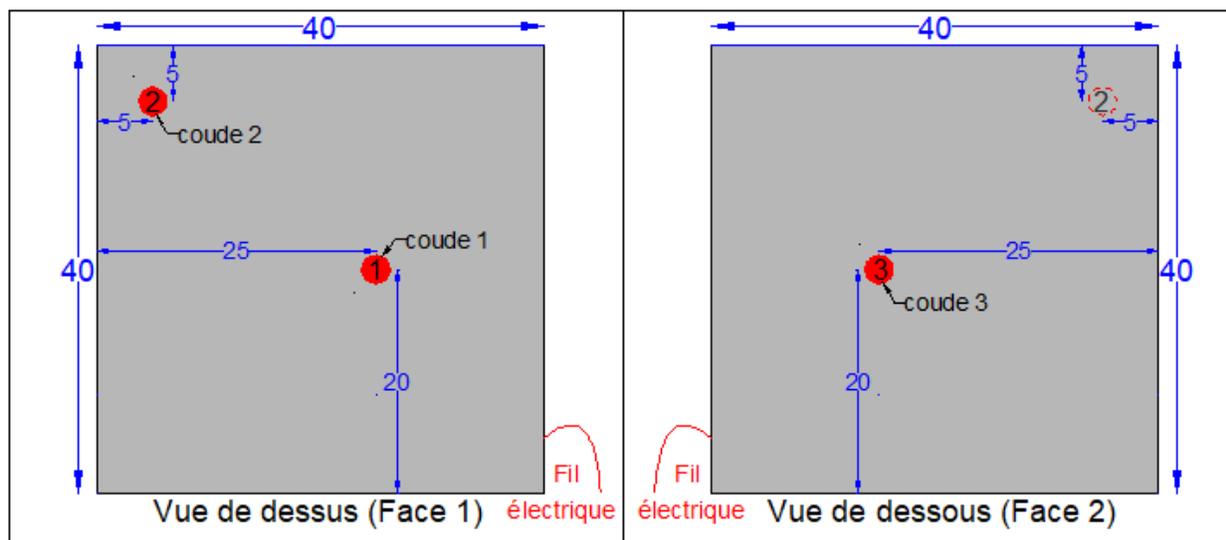


Fig.IV. 3- Positionnement des coudes au niveau des dallettes

Une tension de $5V$ est imposée entre ces deux coudes pendant 5 mois (Fig.IV.4) et la chute de potentiel ΔE est suivie à l'aide d'une électrode au calomel saturé ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$) plongée dans

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

le coude 2 rempli d'eau (Fig.IV.5). L'électrode au calomel saturé est connectée au réseau d'armatures à l'aide d'un voltmètre *Fluke* 175 (Fig.IV.5).

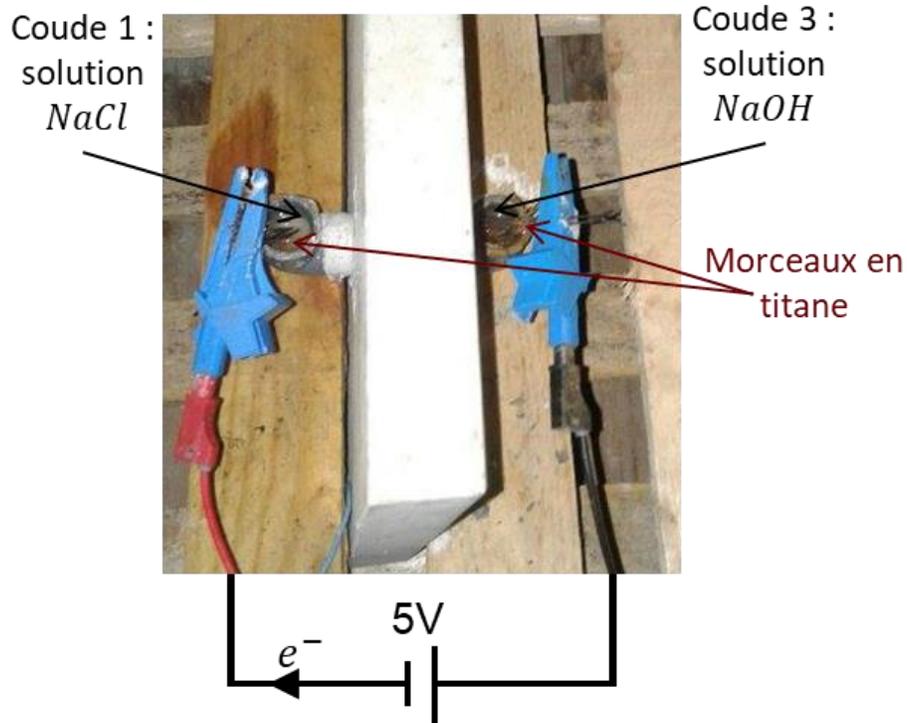


Fig.IV. 4- Initiation de la corrosion par migration

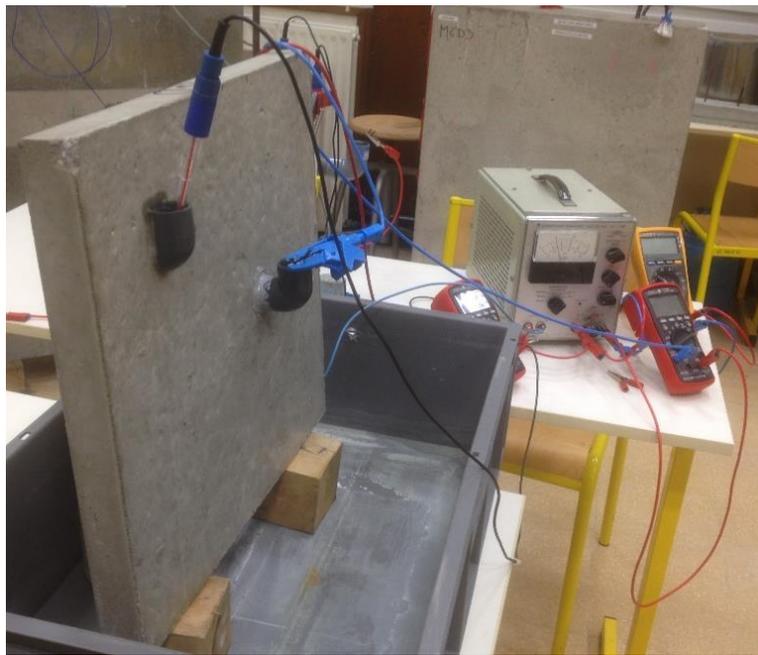


Fig.IV. 5- Mesure du potentiel lors de l'essai de migration

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

Les chutes de potentiel obtenues au niveau du coude 2 de chaque dalle de béton après 5 mois sous tension sont présentées dans le tableau IV.2. Ces chutes de plusieurs centaines de mV permettent de vérifier la création des zones actives au niveau des trois dalles.

Dallete	ΔE (mV)
D_{C2}	356
D_{Ni2}	404
D_{Cu3}	517

Tab.IV. 2- Chute de potentiel ΔE au niveau du coude 2 des dalletes

On retire ensuite les coudes 1 et 3 au niveau des faces 1 et 2 de chaque dalle de béton puis on applique le revêtement correspondant tout en respectant l'application A_s citée dans le tableau IV.1. Pour chacune des trois dalles, un spécimen témoin est attribué. Ce spécimen a une dimension de $7 \times 7 \times 4$ cm et il est coulé avec le même béton B_1 . Sur sa face supérieure (7×7 cm), on applique un des trois revêtements suivants : F_C , F_{Ni} , F_{Cu-Ag} . L'application A_s est identique à celle utilisée sur chacune des dalles, c'est-à-dire le spécimen témoin T_{C2} est revêtu du même type de revêtement que la dalle D_{C2} et avec la même épaisseur, de même pour les spécimens témoins T_{Ni2} et T_{Cu3} et les dalles D_{Ni2} et D_{Cu3} respectivement. A noter que les spécimens témoins ne sont pas armés et ne sont pas exposés à un champ électrique tout au long des essais. Ils servent juste à étudier le vieillissement naturel des revêtements. Les photos des dalles et de leurs témoins correspondants sont présentées dans la figure IV.6.

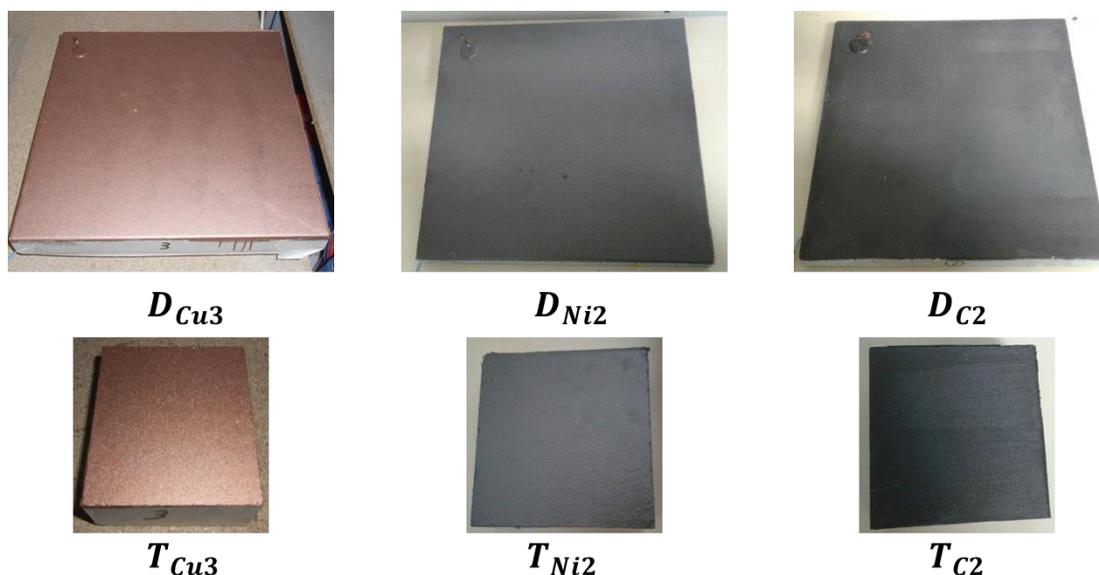


Fig.IV. 6- Dalletes testées et témoins correspondants

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

Les trois dalles D_{C2} , D_{Ni2} et D_{Cu3} sont soumises à un essai de protection cathodique pendant 6 mois (24 semaines) en imposant une tension $\Delta V = 20 \text{ volts}$ entre le revêtement (point A) et le réseau d'armature de chaque dalle. Une résistance $R = 1 \text{ Ohm}$ est branchée en série avec chaque dalle : à l'aide d'un multimètre, on peut alors mesurer la tension $U (V)$ aux bornes de la résistance et déterminer l'intensité du courant $I(A)$ traversant la dalle en utilisant la loi d'Ohm. Les branchements sont présentés dans la figure IV.7. Tout au long des essais, les dalles sont stockées dans une salle contrôlée en température ($T = 20^\circ\text{C}$) et en humidité relative ($HR = 65\%$).

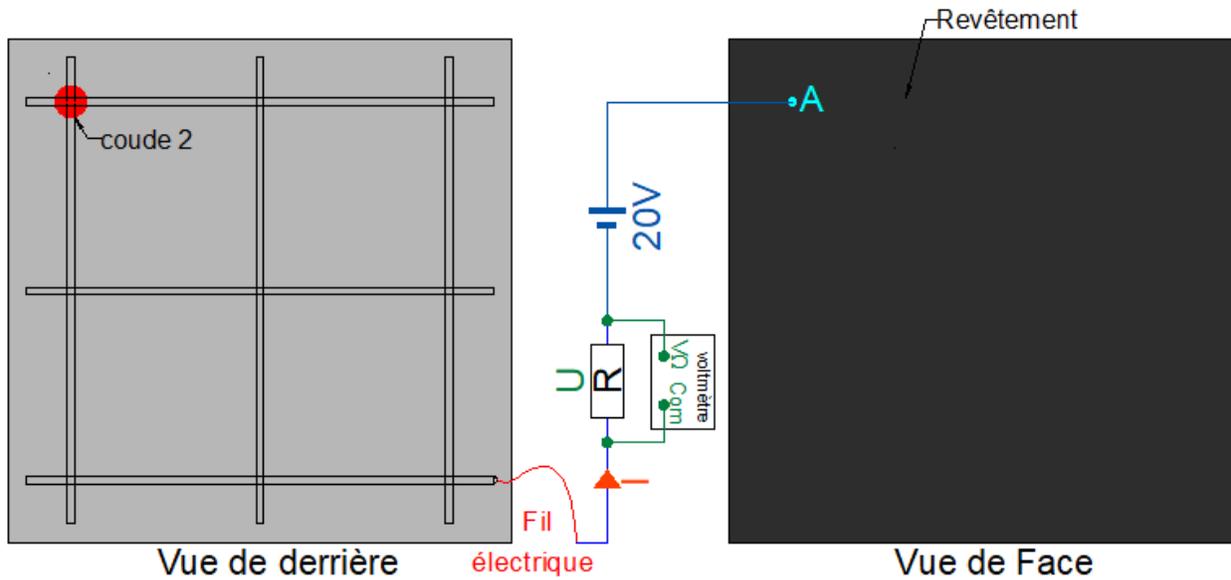


Fig.IV. 7- Branchement des dalles lors de la protection cathodique

IV.2. Suivi temporel du courant au niveau des 3 systèmes testés

Comme on a évoqué précédemment, une résistance $R = 1 \text{ Ohm}$ est installée au niveau de chaque dalle pour effectuer un suivi du courant dans le circuit. L'enregistrement du courant a commencé 1 jour après la mise en tension des systèmes et pour une durée de 24 semaines. Les résultats présentés dans la figure IV.8 montrent que les trois dalles possèdent qualitativement le même comportement : une diminution du courant avec le temps qui tend vers un courant limite qui diffère d'une dalle à une autre. Ce courant vaut $60 \mu\text{A}$ pour la dalle D_{Cu3} , $140 \mu\text{A}$ pour la dalle D_{Ni2} et $170 \mu\text{A}$ pour la dalle D_{C2} .

Dans le chapitre précédent, on a démontré que pour un système passif, la résistance électrique du revêtement détermine le courant traversant le circuit : par exemple, pour un système passif revêtu avec le revêtement nickel (F_{Ni}), le courant est le double de celui revêtu avec le revêtement carbone (F_C). Cela est due à la résistance du revêtement nickel qui est deux fois inférieure à celle du carbone. Vu que les mêmes revêtements ont été appliqués avec les mêmes épaisseurs sur les trois dalles actives, on s'attend à un courant au niveau de la dalle D_{Ni2} qui vaut le double de celui de la dalle D_{C2} : or ce n'est pas le cas. De plus, la dalle revêtue avec le revêtement le moins

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

résistant électriquement (F_{Cu-Ag}) reçoit un courant qui est trois fois inférieur à celui reçu par la dalle D_{C2} .

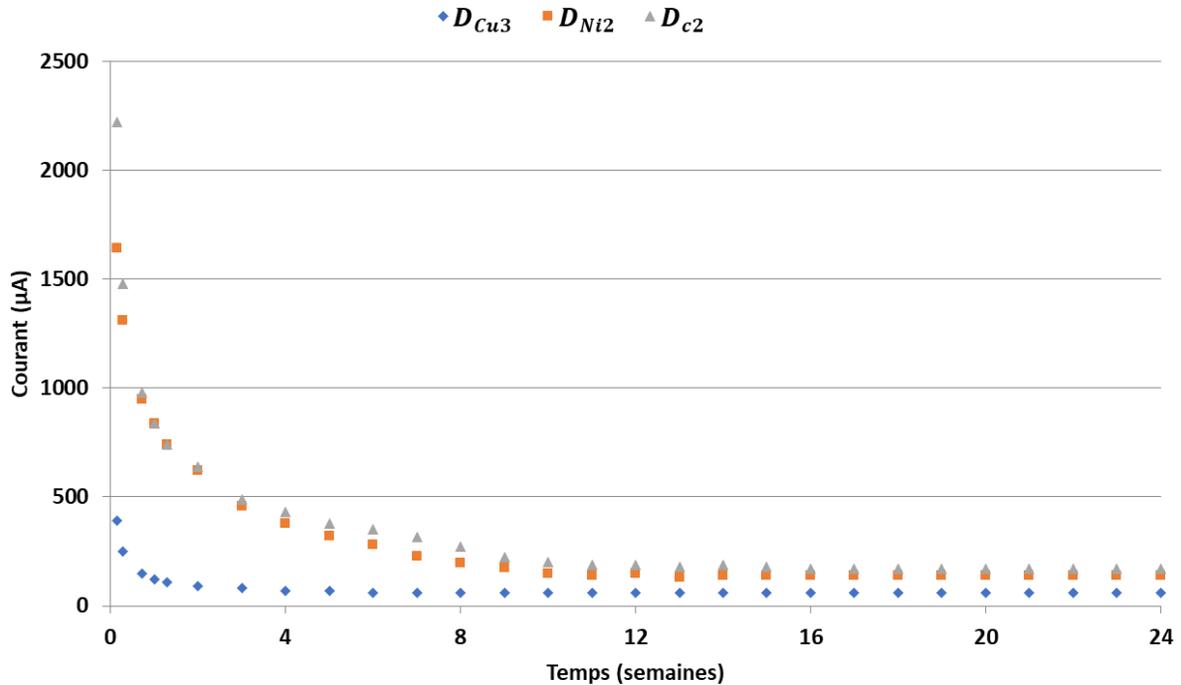


Fig.IV. 8- Suivi du courant au niveau des 3 dalles testées

Donc, dans le cas d'un système actif, le courant n'est pas influencé uniquement par la résistance du revêtement appliqué. Il existe d'autres résistances qui limitent le passage du courant dans le circuit. Les résistances qui peuvent aboutir à ce résultat surprenant sont les suivantes :

- La résistance de transfert de la réaction anodique produite au niveau du revêtement (anode). La réaction anodique est peut-être influencée par le revêtement, en conséquence, cette résistance dépend de l'interface revêtement-béton et du type du revêtement utilisé. Au début de la PCCI la migration des chlorures vers l'anode est faible pour un système actif. Les réactions anodiques n'ont alors aucune raison d'être différente par rapport à celle d'un système passif. On s'attend donc à un comportement similaire dans les deux cas vus que la résistance de transfert de la réaction anodique devrait être la même. En revanche, le comportement n'est pas le même dans les deux cas.
- La résistance de transfert de la réaction cathodique produite au niveau du réseau d'armatures (cathode). Cette réaction peut être limitée si l'oxygène présent au niveau du réseau d'armature est peu renouvelable. Ça peut expliquer le fait d'avoir un courant limite après plusieurs mois de polarisation dû à la consommation de l'oxygène à l'interface acier-béton et limité par la capacité de diffusion de l'oxygène dans le béton.

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

- La résistance du béton qui peut varier avec le temps à cause du séchage des spécimens. Normalement la résistivité est censée être la même au niveau des trois dallettes vu que les dallettes ont été coulés en même temps et ont eu le même conditionnement. Par contre, la migration des chlorures à travers le béton modifie localement la résistivité du béton ce qui peut conduire à une différence de résistance au niveau des trois dallettes.
- La valeur de la résistance de mesure R qui peut évoluer avec le temps. Cependant, les mesures de résistance à l'aide d'un multimètre avant de commencer l'essai et à la fin de l'essai montrent la même valeur $R = 10hm$.

Donc, dans le cas d'un système actif le comportement du système est beaucoup plus compliqué que le système passif. Le revêtement cuivre semble avoir un comportement plus limité en tant qu'anode autonome vu le courant traversant la dallette D_{Cu3} est beaucoup plus faible en comparaison avec les autres dallettes.

IV.3. Investigation par observation

Au cours des essais de PCCI, des observations visuelles ont eu lieu au niveau de chaque dallette à $t = 4$ semaines et 16 semaines lorsque le système est sous PCCI. De plus, des observations ont eu lieu aussi après la fin de l'essai de PCCI ($t=24$ semaines). Les résultats sont présentés selon le temps de l'observation

t=4 semaines

En ce qui concerne la dallette D_{Cu3} , on remarque une apparition de plusieurs points de couleur verte au niveau du revêtement 4 semaines après la mise en tension du système de PCCI (Fig.IV.9). Ces points n'apparaissent pas au niveau du témoin T_{Cu3} (Fig.IV.10). Ce résultat montre que ce changement est causé par la sollicitation électrique appliquée et provient donc de la réaction anodique qui se produit au niveau du revêtement ou de la présence des chlorures qui migrent vers le revêtement sous le champ électrique de protection cathodique.

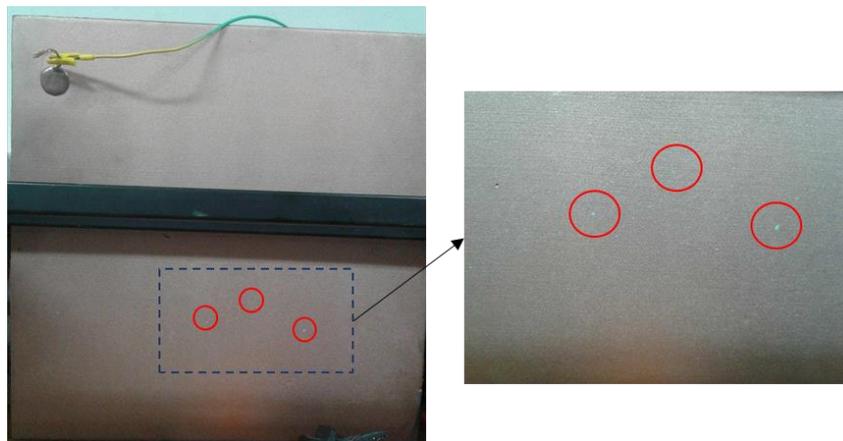


Fig.IV. 9- Dallette D_{Cu3} : apparition de plusieurs points de couleurs vertes après 4 semaines de PCCI

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité



Fig.IV. 10- Témoin T_{Cu3} : observation après 4 semaines

La dalle D_{Ni2} subit un changement remarquable de couleur illustré par une tache de couleur blanc-vert qui apparaît au début au niveau de la zone inférieure de la dalle (Fig.IV.11). La dégradation est plus significative au niveau de cette dalle en comparaison avec la dalle D_{Cu3} . Contrairement à ce résultat, le témoin T_{Ni2} présente toujours le même aspect initial sans aucune dégradation naturelle (Fig.IV.12).

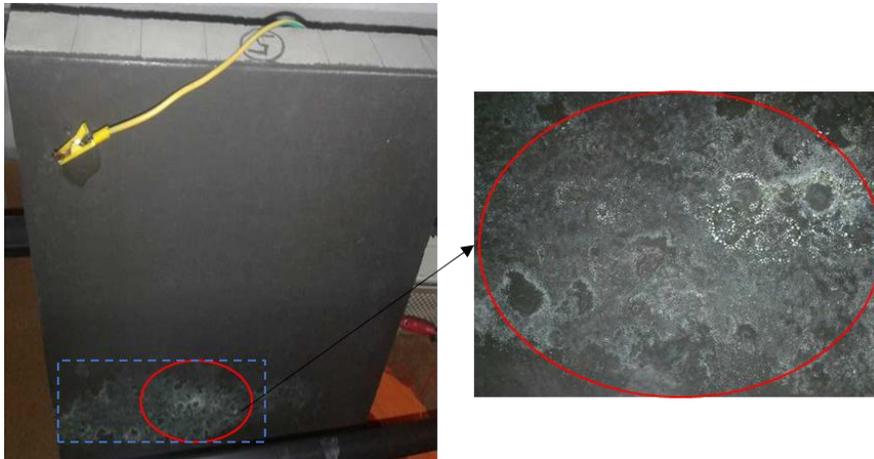


Fig.IV. 11- Dalle D_{Ni2} : apparition d'une zone de couleur blanc-vert après 4 semaines de PCCI



Fig.IV. 12- Témoin T_{Ni2} : Observation après 4 semaines

La dalle D_{C2} est aussi impactée par le champ électrique imposé ce qui conduit à la formation d'une zone blanche proche de la zone centrale de la dalle (Fig.IV.13). Cette zone blanche est

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

difficile à visualiser à l'œil nu d'où la nécessité de prendre la photo en utilisant le flash photographique. Aucune dégradation ou changement de couleur n'est détecté au niveau du témoin T_{C2} .

Donc, au bout de 4 semaines, des dégradations visuelles sont détectées au niveau des trois revêtements testés. Ces dégradations sont causées par le champ électrique imposé et non pas par le vieillissement naturel du revêtement sous conditions environnementales. Dans la suite, on présente les observations après 16 semaines de PCCI pour étudier l'évolution des dégradations déjà observées.

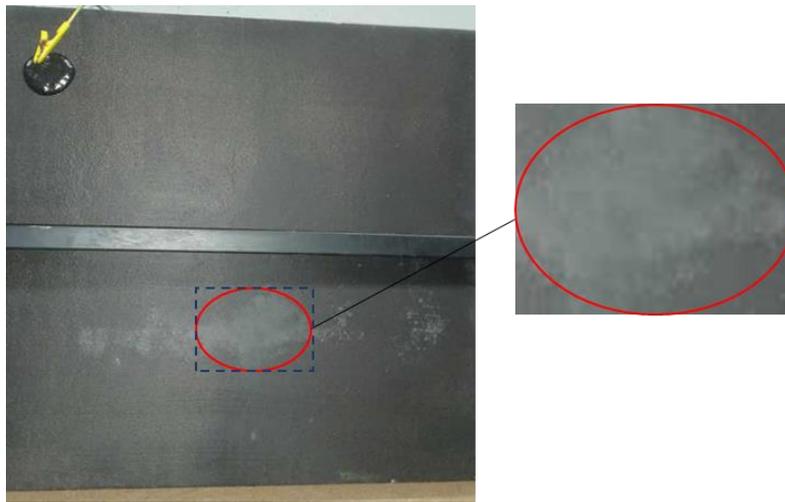


Fig.IV. 13- Dalle D_{C2} : apparition d'une zone blanche après 4 semaines de PCCI

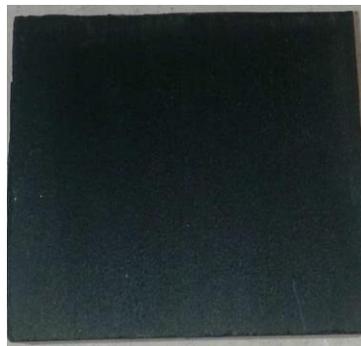


Fig.IV. 14- Témoin T_{C2} : Observation après 4 semaines

t=16 semaines

Après 16 semaines de PCCI, le nombre de points verts formés devient beaucoup plus important au niveau de la dalle D_{Cu3} (Fig.IV.15). Le témoin T_{Cu3} reste toujours intact sans aucune dégradation (Fig.IV.16).

Chap.IV PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

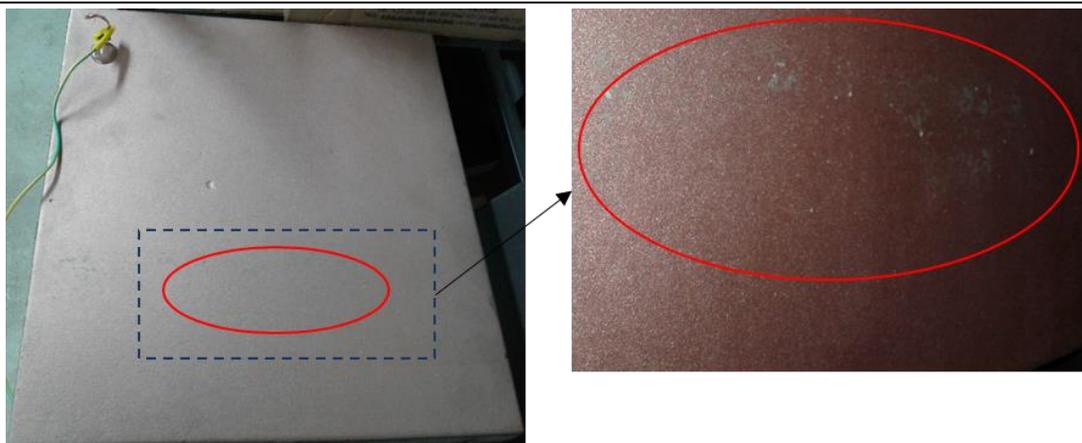


Fig.IV. 15- Dallette D_{Cu3} : zone verte après 16 semaines de PCCI



Fig.IV. 16- Témoign T_{Cu3} : observation après 16 semaines

Au niveau de la dallette D_{Ni2} , la zone dégradée du revêtement s'est propagée de plus en plus (Fig.IV.17). Le témoin présente une légère modification au niveau de la couleur (Fig.IV.18) mais qui est différente de celle obtenue sur la dallette. On arrive à bien différencier la dégradation causée par un champ électrique de PCCI et celle causée par un vieillissement naturel.

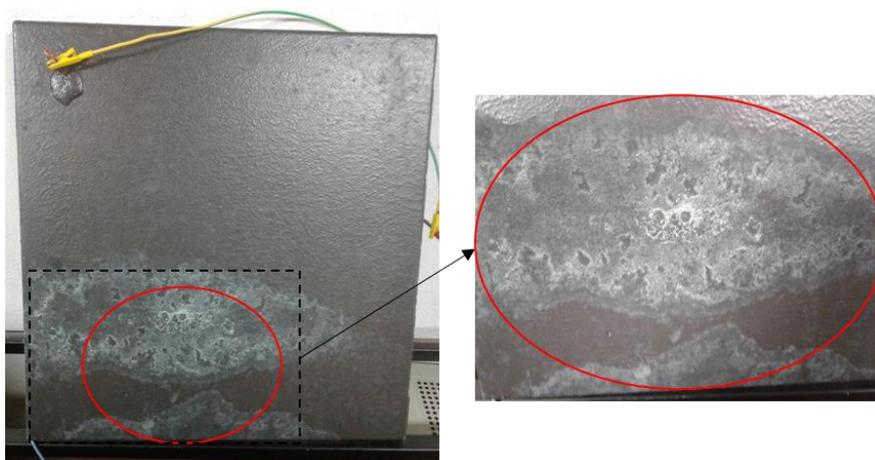


Fig.IV. 17- Dallette D_{Ni2} : évolution de la zone de couleur blanc-vert après 16 semaines de PCCI

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité



Fig.IV. 18- Témoin T_{Ni2} : observation après 16 semaines

De même pour la dalle D_{C2} ou la modification de couleur est devenue de plus en plus remarquable et se propage horizontalement (Fig.IV.19). Le témoin T_{C2} conserve son aspect initial sans aucune modification (Fig.IV.20).

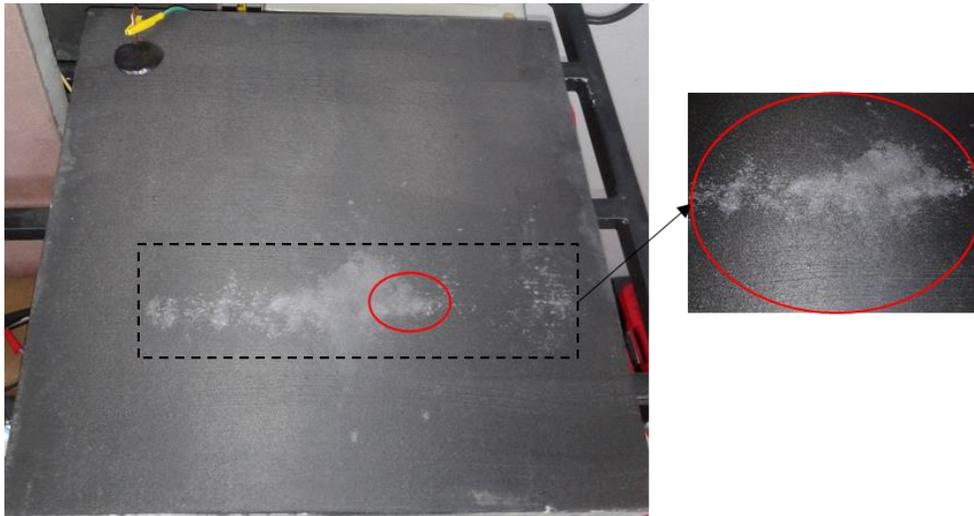


Fig.IV. 19- Dallette D_{C2} : évolution de la zone blanche après 16 semaines de PCCI



Fig.IV. 20- Témoin T_{C2} : Observation après 16 semaines

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

t=24 semaines

Après 24 semaines de PCCI, le courant est interrompu et des photos sont réalisées au niveau de chaque dalle et témoin. La zone dégradée se propage de plus en plus au niveau de la dalle D_{Cu3} (Fig.IV.21). Le témoin est toujours intact et non affecté par le vieillissement naturel (Fig.IV.22). De la même façon, on présente les photos des dalles D_{C2} et D_{Ni2} ainsi que leurs témoins T_{C2} et T_{Ni2} (Fig.IV.23...Fig.IV.26).

A partir de ce qui a été présenté, on peut conclure que la PCCI a conduit à une modification visuelle au niveau des trois revêtements testés. Ce changement visuel met en évidence la dégradation causée par la réaction anodique ou la migration des chlorures au niveau des revêtements. Dans les paragraphes suivants, on va étudier ces dégradations par des mesures électriques et essayer de déterminer les réactions anodiques mises en jeu.

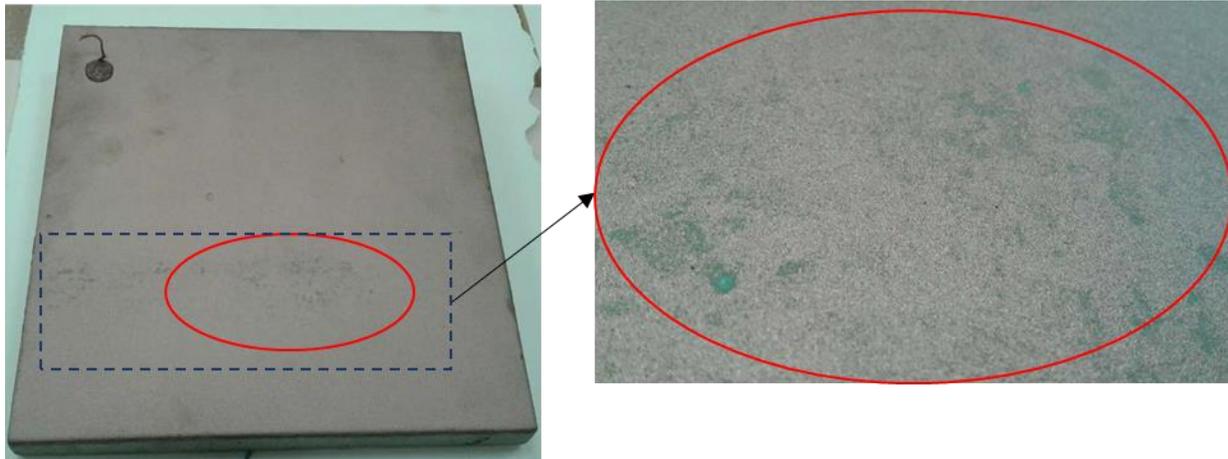


Fig.IV. 21- Dallette D_{Cu3} : zone verte après l'arrêt de la PCCI



Fig.IV. 22- Témoin T_{Cu3} : observation après 24 semaines

Chap.IV
PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments
d'évaluation de la durabilité

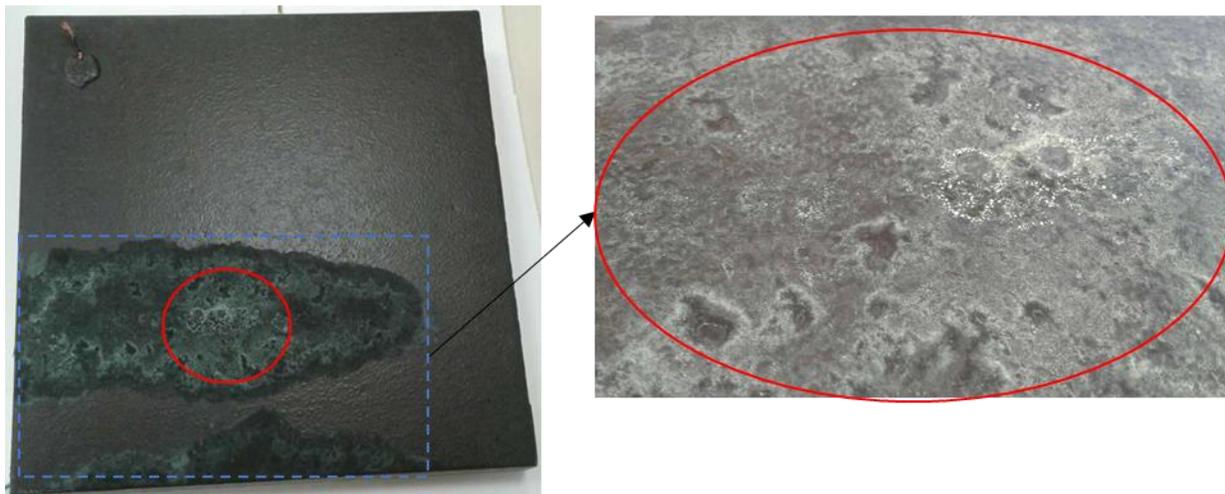


Fig.IV. 23- Dallette D_{Ni2} : zone de couleur blanc-vert après l'arrêt de la PCCI



Fig.IV. 24- Témoign T_{Ni2} : observation après 24 semaines

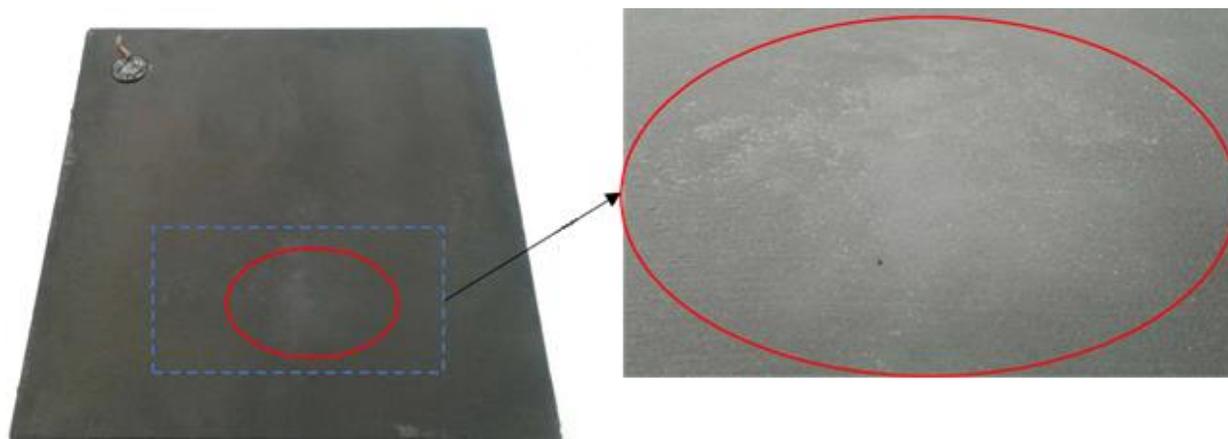


Fig.IV. 25- Dallette D_{C2} : zone blanche après l'arrêt de la PCCI

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

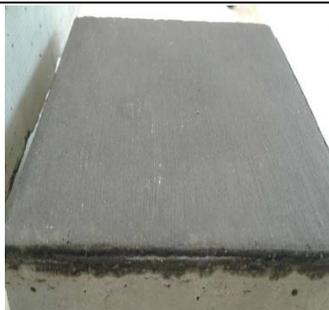


Fig.IV. 26- Témoin T_{C2} : observation après 24 semaines

IV.4. Investigations par mesures électriques au niveau des revêtements

IV.4.1. Mesures du potentiel électrique

Afin d'analyser les résultats obtenus par observation visuelle, des mesures de potentiel électrique ont eu lieu sur la surface des revêtements. Le but de ces mesures est de vérifier si l'efficacité du revêtement est impactée ou non par les changements de couleurs observés. Les mesures de potentiel sont réalisées à l'aide d'un voltmètre *Fluke* 175 tout en respectant les branchements indiqués dans la figure IV.27 : la borne "+" du voltmètre est connectée au point d'injection du courant et la borne "com" du voltmètre est connectée à la pointe métallique avec laquelle on réalise les mesures. Une maille de $5 \times 5 \text{ cm}$ est adoptée pour les mesures de potentiels ce qui fait un total de 81 points par dalle. Les cartographies de potentiel sont tracées à l'aide du logiciel *Surfer* 12 ©. La figure IV.28 présente un exemple d'une carte de potentiel en indiquant la position d'injection du courant et du fil électrique soudé au réseau d'armature. De plus, on précise la position initiale où le coude 3 a été collé dans le but de vérifier si les dégradations ont eu lieu au niveau de la zone de migration des chlorures.

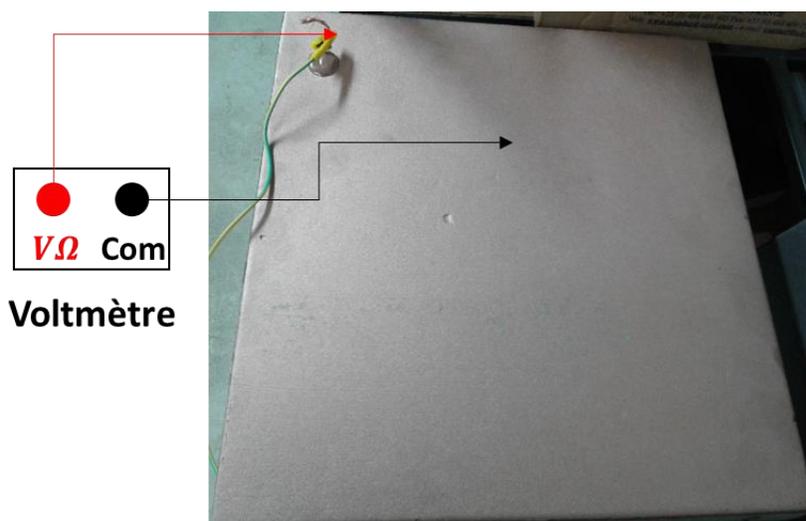


Fig.IV. 27- Mesures du potentiel électrique au niveau du revêtement

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

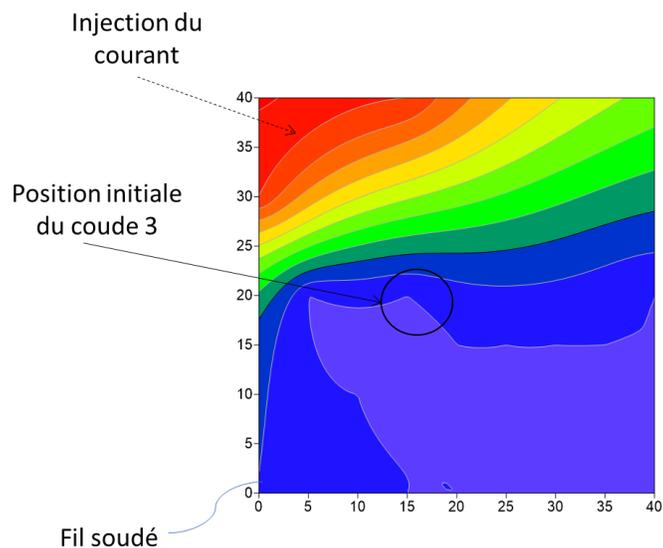


Fig.IV. 28- Présentation des cartes de potentiel

On commence par la comparaison des cartographies de potentiel au niveau des trois revêtements 1 jour après le début de l'essai de PCCI (Fig.IV.29). La différence de potentiel ΔV la plus importante (14 mV) est collectée au niveau du revêtement carbone appliquée sur la dalle D_{C2} . Cette différence est le double de celle obtenue au niveau de la dalle D_{Ni2} revêtue par le revêtement nickel : ça nous rappelle le rapport de résistance qui vaut 2 entre le revêtement carbone et nickel. La différence de potentiel la plus faible est collectée au niveau de la dalle D_{Cu3} revêtue du cuivre. Donc, à l'état initial le comportement des trois revêtements dépend de la résistance de chacun d'eux et il est en accord avec les résultats du chapitre précédent. De plus, les lignes des équipotentielles sont clairement visibles : lorsqu'on s'éloigne du point d'injection du courant, le potentiel devient de plus en plus important.

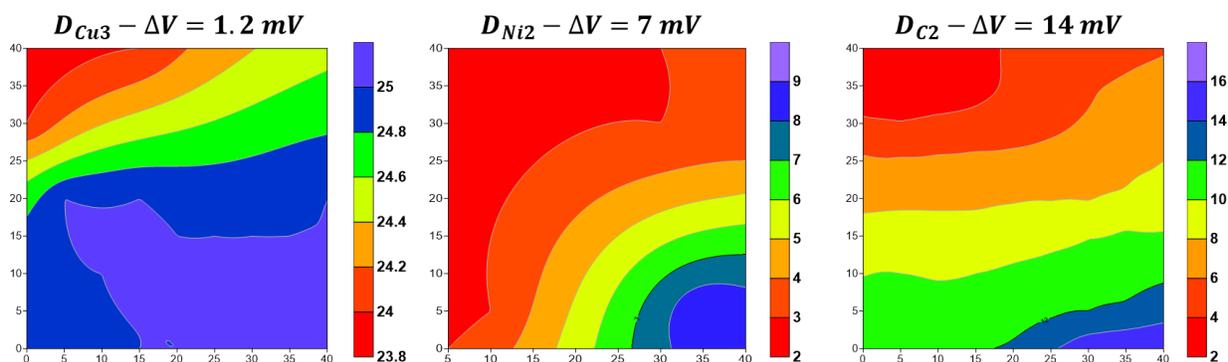


Fig.IV. 29- Potentiel électrique au niveau des trois dalles- $t = 1 \text{ jour}$

Après 16 semaines, les cartographies de potentiel ont changé d'une façon très remarquable (Fig.IV.30) en comparaison avec celle collectée à $t = 1 \text{ jour}$. Cela est causé soit par la réaction

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

anodique au niveau du revêtement, soit par la réaction entre le revêtement et les chlorures qui s'accumulent par migration : il y a ainsi une dégradation du revêtement qui modifie la distribution du courant. La différence de potentiel la plus accentuée est au niveau du revêtement carbone (600 mV). Par contre, la zone dégradée est plus petite en comparaison avec les dalles D_{Cu3} et D_{Ni2} . A noter que la zone dégradée est la zone où le potentiel est le plus différent par rapport au potentiel du point d'injection : donc c'est la zone où les couleurs bleu ou violet sont présentes.

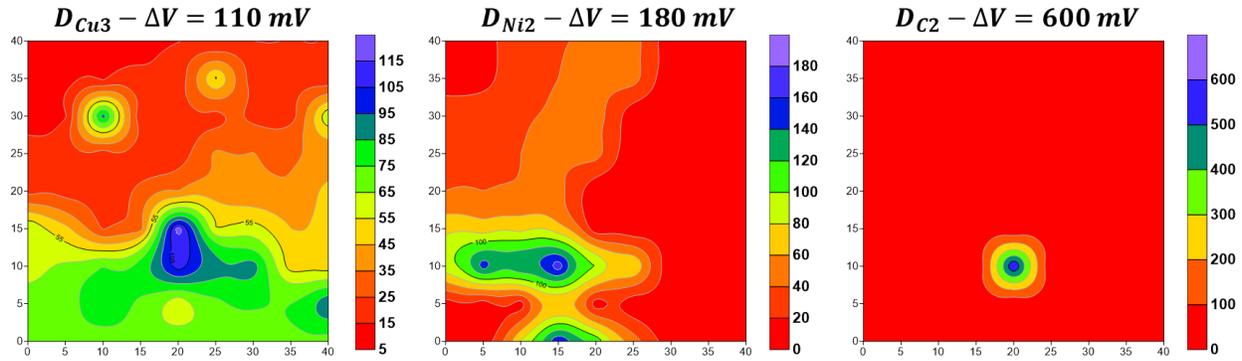


Fig.IV. 30- Potentiel électrique au niveau des trois dalles- $t = 16$ semaines

En comparant ce résultat aux observations visuelles présentés dans le paragraphe précédent à $t = 16$ semaines, on remarque que la zone où la différence de potentiel est importante (couleur bleu ou violet) correspond à la zone où le changement de couleur a eu lieu. Donc il est probable que c'est la réaction avec les chlorures qui modifie à la fois la couleur du revêtement et la distribution du potentiel au niveau du revêtement. En effet, la position des zones dégradées est quasiment la même au niveau des trois dalles : c'est une zone très proche de la zone où la migration des chlorures a eu lieu. Cette hypothèse sera discutée ultérieurement dans ce chapitre.

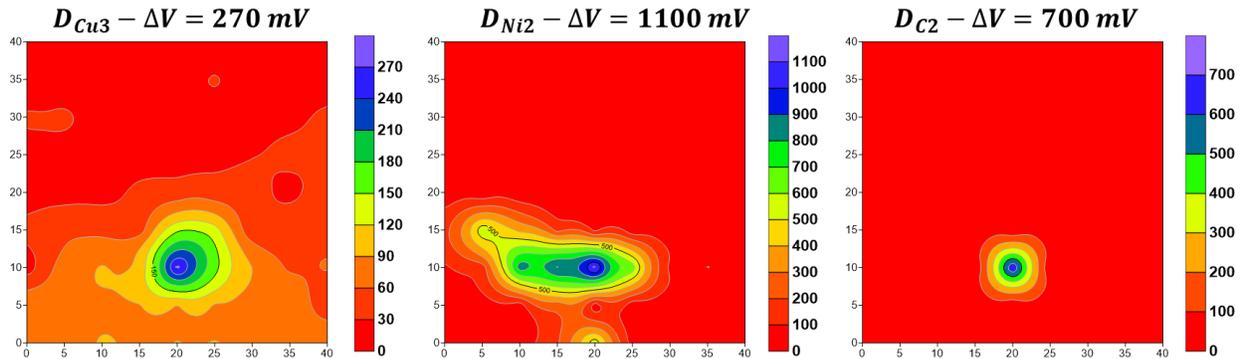


Fig.IV. 31- Potentiel électrique au niveau des trois dalles- $t = 24$ semaines

Les cartographies de potentiel au niveau du revêtement continuent à se modifier même après 24 semaines mais cette modification diffère d'une dalle à une autre. La modification la plus spectaculaire a eu lieu au niveau de la dalle D_{Ni2} dont la différence de potentiel varie de 180 à

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

1100 mV , soit une augmentation de 920 mV . Une augmentation de 160 mV a eu lieu au niveau de la dalle D_{Cu3} et seulement 100 mV au niveau de la dalle D_{C2} .

Globalement, la zone dégradée est quasiment au même endroit au niveau des trois dalles testées. Cet endroit est probablement contaminé par les chlorures ce qui signifie que les chlorures conduisent à cette dégradation. Ces cartographies de potentiels sont en accord avec les dégradations observées visuellement dans la partie précédente. On remarque que la zone impactée au niveau de la dalle D_{C2} est plus petite que celle obtenues dans les dalles D_{Cu3} et D_{Ni2} .

IV.4.2. Mesures de la résistance apparente par la méthode des quatre pointes

Cette partie consiste à mesurer le rapport *tension/courant imposé* en utilisant la méthode des quatre pointes avant et après l'essai de protection cathodique. Ce rapport est désigné dans la suite par le terme résistance apparente R_a exprimée en Ohm . Les mesures sont réalisées sur la face revêtue du revêtement qui sera décomposée en 9 zones nommées : $A, B, C \dots I$. La position initiale du coude 1 (avant de le détacher) où la migration des chlorures a eu lieu se situe dans la zone E et il est schématisé avec un cercle noir en pointillé. Chacune des 9 zones a une forme carrée de $40/3$ cm de côté (Fig.IV.32). La méthode des quatre pointes expliquée brièvement dans le chapitre 2 sera utilisée au niveau de chacune de ces 9 zones avant et après application de la PCCI : c'est-à-dire on impose un courant $I = 0.2$ mA entre les points 1 et 4 à l'aide du redresseur ANA (8A/48V) et on mesure la différence de potentiel $V(mV)$ entre les points 2 et 3 en utilisant un multimètre Fluke 175. La durée de chaque mesure est 1 minute et l'expérience est réalisée pour chaque zone.

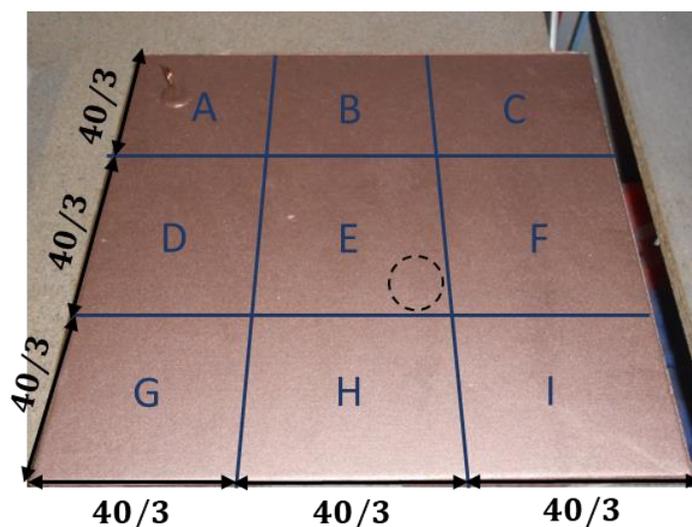


Fig.IV. 32- Répartition des zones de mesures au niveau de chaque dalle

Un schéma explicatif est présenté dans la figure IV.33 et un total de 9 mesures est réalisé par dalle. De la même façon, le même test a eu lieu au niveau de chaque témoin : la face ou la mesure est réalisée à une forme carrée de 7 cm de côté ($<$ espacement entre les pointes 1 et 4).

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

Donc le gabarit de mesure doit être appliquée selon la diagonale du témoin pour que la mesure soit réalisable. Le témoin est désigné par la lettre "T" dans la suite.

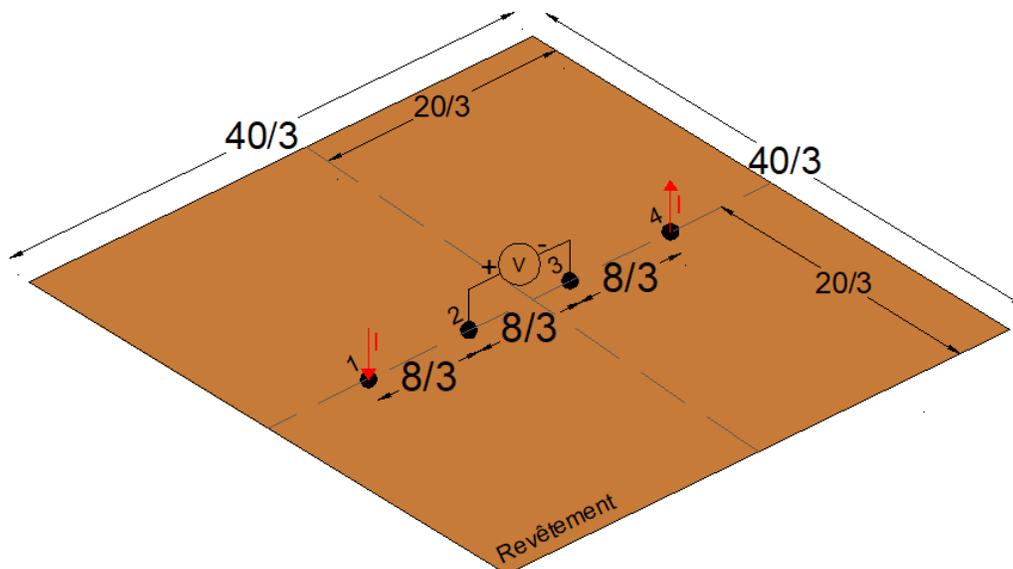


Fig.IV. 33- Application de la méthode des quatre pointes au niveau de chaque zone

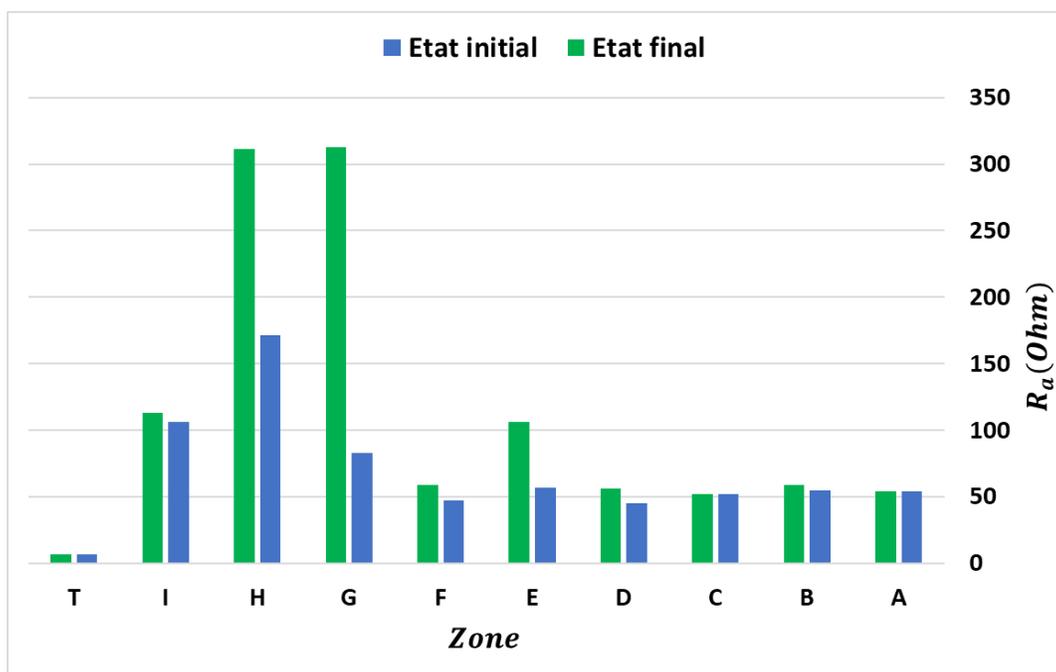


Fig.IV. 34- Dallette D_{Cu3} -résistance apparente initiale et finale

Le but est donc de comparer la résistance apparente $R_a(Ohm) = \frac{V(mV)}{0.2(mA)}$ entre les différentes zones avant (état initial) et après (état final) l'essai de protection cathodique. On

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

commence par la dalle D_{Cu3} (Fig.IV.34) : la résistance apparente au niveau des zones supérieures (A, B, C) de la dalle sont quasiment les mêmes. En revanche, R_a augmente au niveau des autres zones et en particulier les zones E, G et H sont les plus impactées. Cela est causé probablement par la présence des chlorures et peut-être également par la polarisation qui est plus importante au niveau des sites actifs ce qui engendre une réaction anodique plus importante de ces zones. La résistance apparente du spécimen témoin (T) reste la même à l'état initial et final ($R_a = 6 \text{ Ohm}$) ce qui montre que les modifications des résistances apparentes au niveau de la dalle résultent de l'application de la protection cathodique.

Les résultats de la dalle D_{Ni2} montrent aussi le même comportement que celui observé sur la dalle D_{Cu3} : les zones A, B et C ne sont pas impactées par le test de résistance apparente tandis que les autres zones présentent une augmentation remarquable de R_a . Par contre, le témoin conserve toujours la même résistance apparente. A noter que la comparaison est juste faisable entre l'état initial et final pour une zone donnée, c'est-à-dire pour une dalle donnée on ne peut pas comparer R_a de la zone A par exemple à celle d'une autre zone (zone B par exemple) ni au témoin. Cela est dû au fait qu'en réalisant ces mesures, on ne tient pas compte du facteur géométrique de chaque zone ni de la résistivité du support (béton) qui n'est pas homogène.

On remarque que les résistances mesurées sur la dalle D_{Cu3} (Fig.IV.34) sont beaucoup plus fortes ($\approx \times 10$) par rapport à la dalle D_{Ni2} (Fig.IV.35). Ça peut expliquer les différences de courant obtenues lors du suivi du courant au début de ce chapitre.

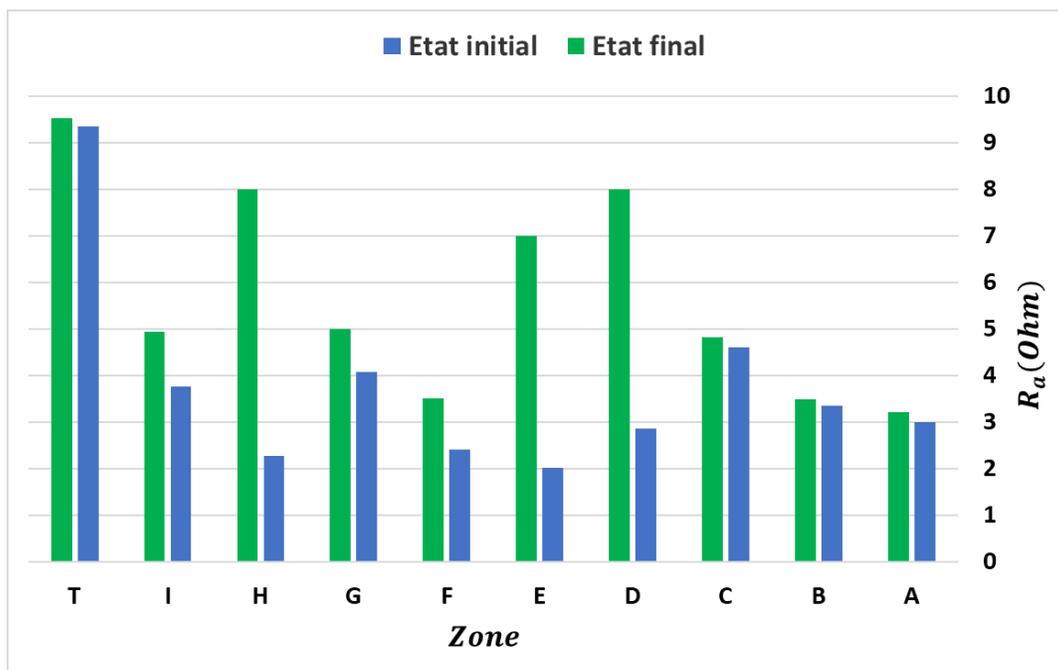


Fig.IV. 35- Dalle D_{Ni} -résistance apparente initiale et finale

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

La dalle D_{C2} présente aussi un comportement qui ressemble beaucoup (Fig.IV.36) aux autres dalles présentées précédemment. Donc les zones qui présentent une dégradation visuellement observée sont aussi impactées par leurs propriétés électriques qui se résument par une augmentation de la résistance apparente du revêtement.

De plus, le témoin dans le cas des dalles D_{Ni2} et D_{C2} possède une résistance apparente plus importante par rapport aux autres zones de la dalle. Par contre, cela n'est pas le cas pour la dalle D_{Cu3} ce qui met en question les fortes résistances obtenue initialement sur les différentes zones de cette dalle.

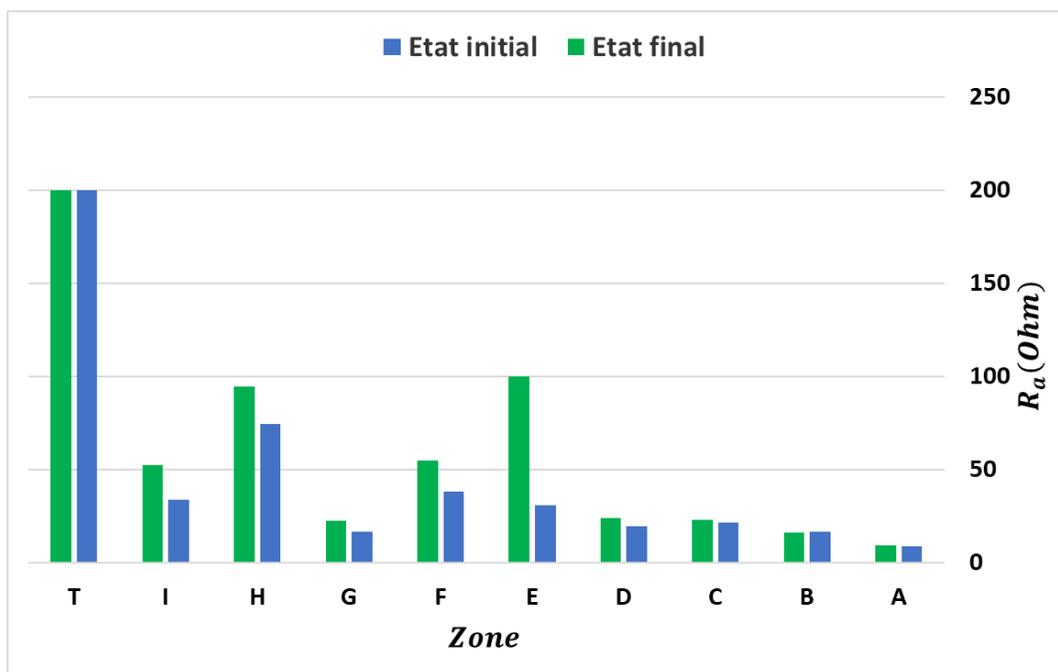


Fig.IV. 36- Dalle D_{C2} -résistance apparente initiale et finale

IV.5. Investigations par MEB

Après la fin des essais de protection cathodique, on passe à la réalisation des essais destructifs dans le but de déterminer la cause des changements de couleurs observés au niveau des revêtements. Vu les résultats obtenus dans les parties précédentes, on décide de réaliser les mesures pour chaque dalle au niveau de la zone B qui est censée être une zone saine et au niveau de la zone E où la dégradation a eu lieu.

De plus, les témoins sont aussi analysés. Pour chaque zone, on détecte la zone la plus impactée et on la scie afin d'obtenir dans un premier temps un échantillon de 4 cm de côté et 1 cm d'épaisseur (Fig.IV.37). Les échantillons sont impactés par cette découpe mais c'est une méthode convenable pour visualiser l'interface béton-revêtement. Puis on découpe un morceau de dimension $1 \times 2 \times 1\text{ cm}$ pour réaliser des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) au niveau de l'interface béton-revêtement.

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

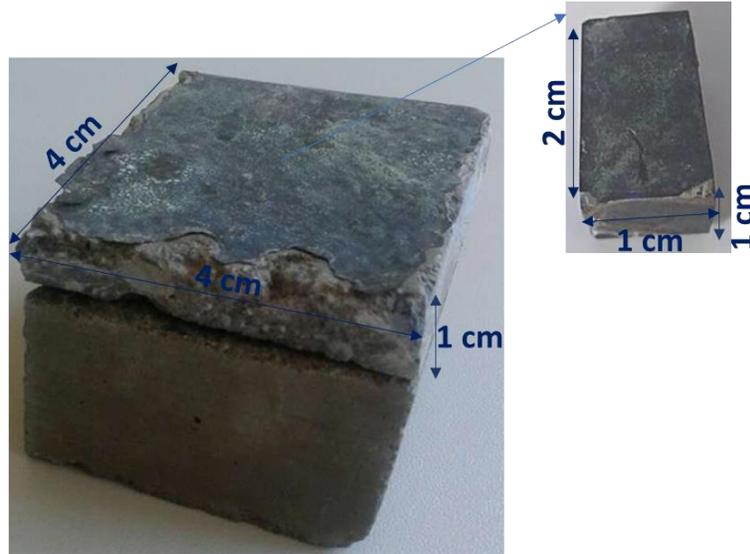


Fig.IV. 37- Première découpe des échantillons

Le revêtement est électro-conducteur et par conséquent il n'est pas nécessaire de métalliser sa surface. Par contre, le béton est métallisé car il est résistant électriquement. Les résultats sont présentés à l'interface béton – revêtement. Le revêtement est sur le côté gauche de chaque photo tandis que le béton est sur le côté droit de chaque image (Fig.IV.38). On commence par la présentation des résultats obtenus sur les dalles D_{Cu3} et le témoin T_{Cu3} : la présence remarquable de chlorures est visualisée par une couleur orange dans les zones B et E du revêtement et de l'interface béton - revêtement (Fig.IV.39). Par contre, il est clair que le témoin ne contient pas des chlorures ce qui confirme que le champ électrique généré par la protection cathodique force les chlorures à migrer vers le revêtement (anode). A noter que la couleur orange au niveau du témoin T_{Cu3} correspond à l'espèce Al présente au niveau du revêtement. Cette analyse montre aussi la présence du cuivre et de l'argent qui forment les poudres pigmentaires. Pour une comparaison quantitative des chlorures présents dans le revêtement au niveau de chaque zone, on considère au niveau de chaque revêtement 5 points choisis d'une façon arbitraire et on réalise une analyse quantitative à l'aide de l'EDS. Les teneurs massiques minimales et maximales (normalisée) en Cl sont présentées dans le tableau IV.3. La teneur moyenne est calculée à partir des 5 points analysés : des teneurs moyennes de 0.7 et 1.23% sont détectées dans les zones B et E respectivement.

De la même façon, la dalle D_{Ni2} et le témoin T_{Ni2} sont observés au MEB et on obtient des résultats en accord avec ceux présentés précédemment : c'est-à-dire une présence des Cl dans les zones B et E et une absence complète de cette espèce dans le témoin. La couleur bleu clair est choisie pour montrer la présence des Cl dans la dalle D_{Ni2} (Fig.IV.40). De plus, le tableau IV.4 confirme que la présence des Cl est plus importante dans la zone E (3.37%) par rapport à la zone B (1.5%) et au témoin T_{Ni2} (0%). La dalle D_{C2} et le témoin T_{C2} ont aussi des résultats qui sont en accord avec ce qu'on a vu précédemment (Fig.IV.41 et Tab.IV.5).

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

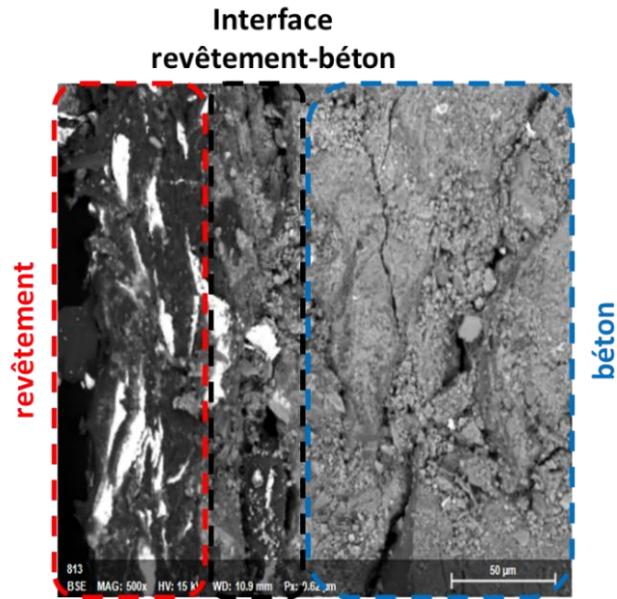


Fig.IV. 38- Détail d'un échantillon observé au MEB

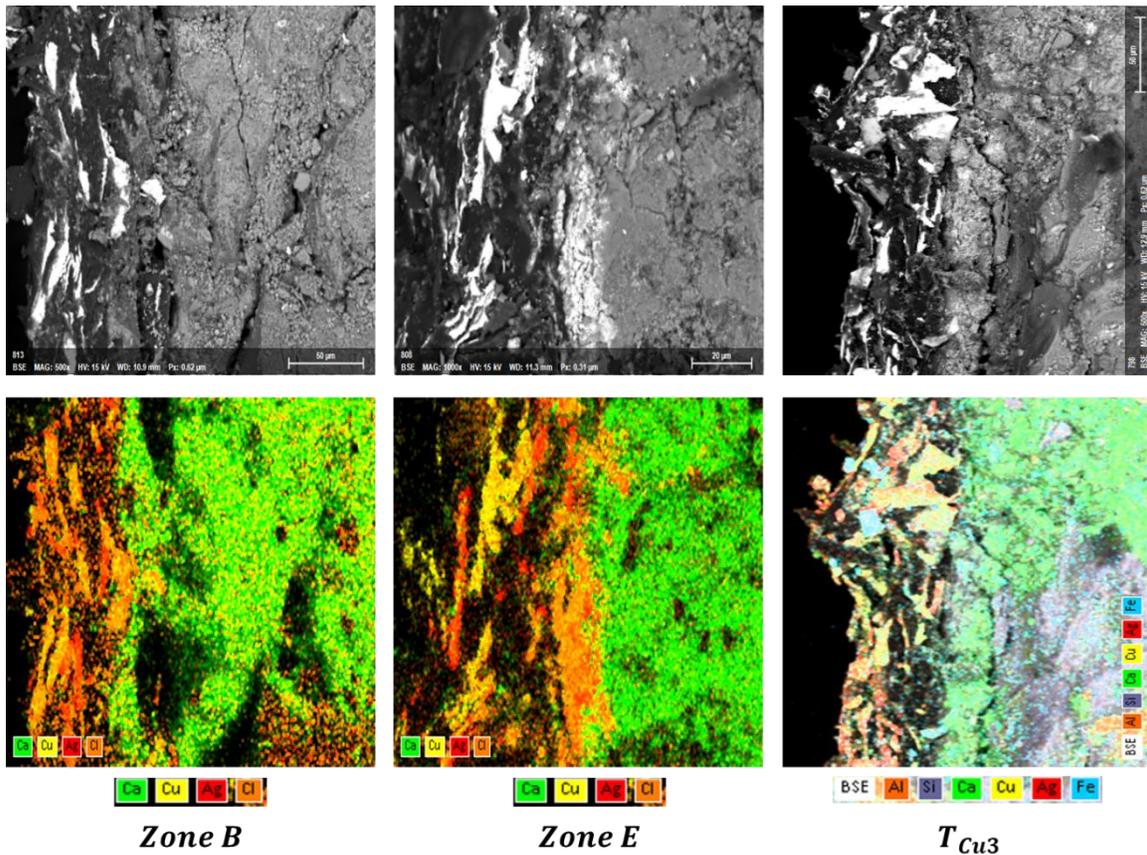


Fig.IV. 39- D_{Cu3} et T_{Cu3} -interface béton-revêtement

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

	Teneur massique normalisée en Cl (%)		
	D_{Cu3}		T_{Cu3}
	Zone B	Zone E	
Minimum	0.02	0.2	0
Maximum	1.61	3.9	0
Moyenne	0.7	1.23	0

Tab.IV. 3- D_{Cu3} et T_{Cu3} : teneur massique normalisée en Cl

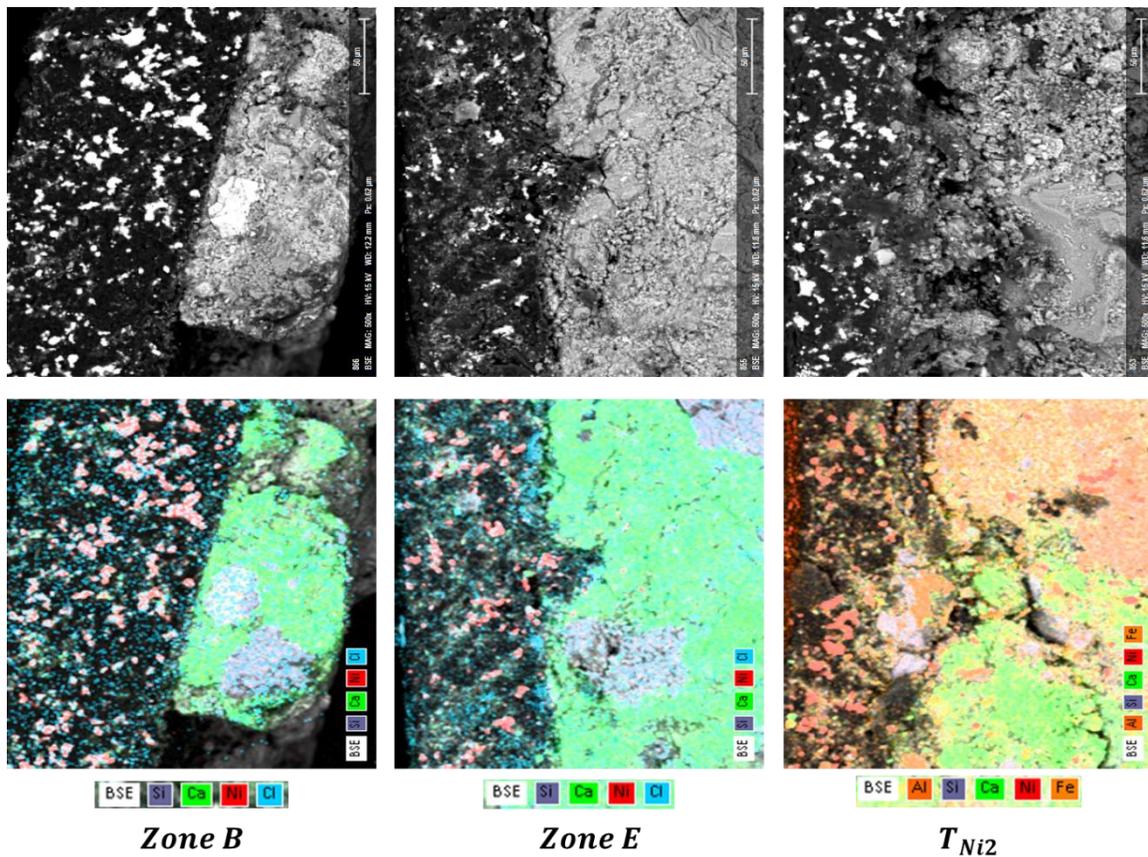


Fig.IV. 40- D_{Ni2} et T_{Ni2} -interface béton-revêtement

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

	Teneur massique normalisée en Cl (%)		
	D_{Ni2}		T_{Ni2}
	Zone B	Zone E	
Minimum	0.29	1.39	0
Maximum	3.24	6.96	0
Moyenne	1.5	3.37	0

Tab.IV. 4- D_{Ni2} et T_{Ni2} : teneur massique normalisée en Cl

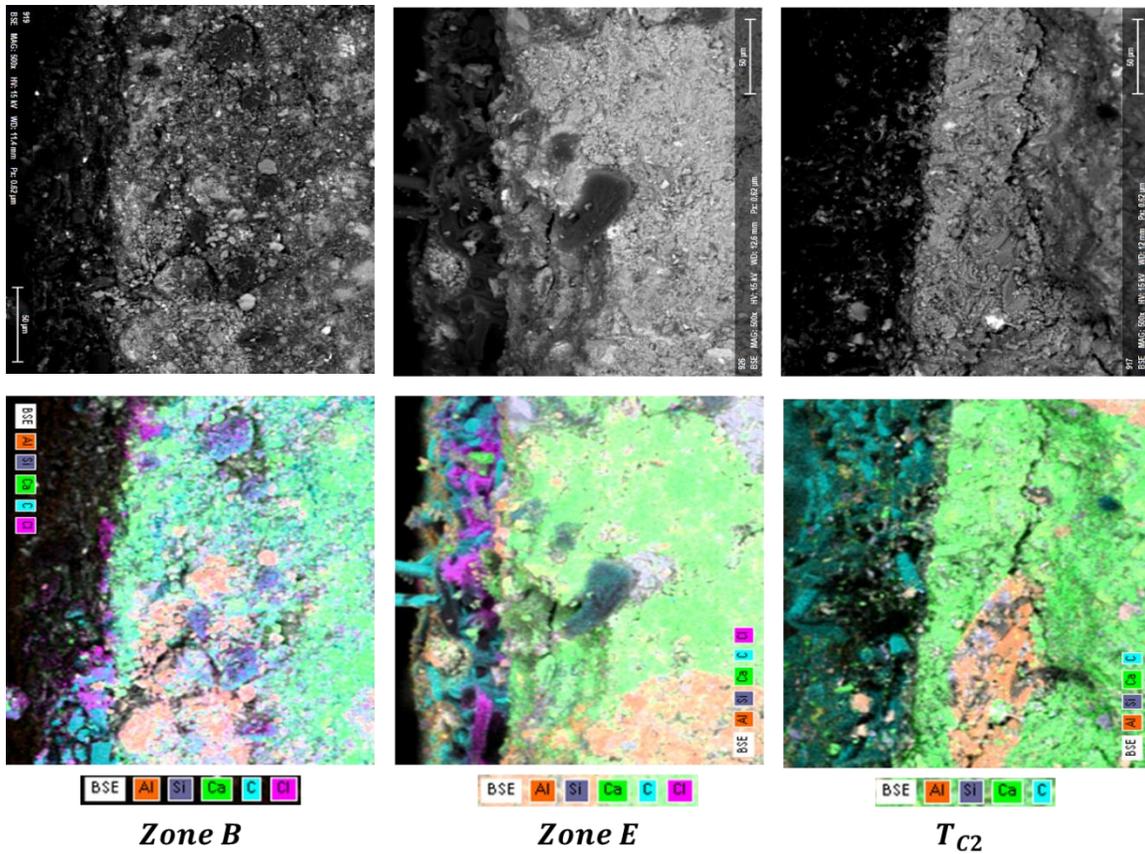


Fig.IV. 41- D_{C2} et T_{C2} -interface béton-revêtement

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

	Teneur massique normalisée en Cl (%)		
	D_{C2}		T_{C2}
	Zone B	Zone E	
Minimum	0.06	0.37	0
Maximum	2.61	78.66	0
Moyenne	0.85	34.29	0

Tab.IV. 5- D_{C2} et T_{C2} : teneur massique normalisée en Cl

IV.6. Investigations par DRX

Après observation des chlorures au niveau des dallettes surtout dans la zone E, le but est de déterminer les composés chimiques formés en comparant les résultats de la zone E de chaque dallette à ceux de l'échantillon témoin. Afin de ne pas modifier le revêtement d'une façon importante (à cause du broyage du revêtement), on a décidé de faire les essais de diffraction des rayons X (DRX) directement sur l'échantillon de dimension $1 \times 2 \times 1$ cm. L'échantillon est placé de sorte que les rayons X viennent frapper la surface du revêtement (Fig.IV.42).

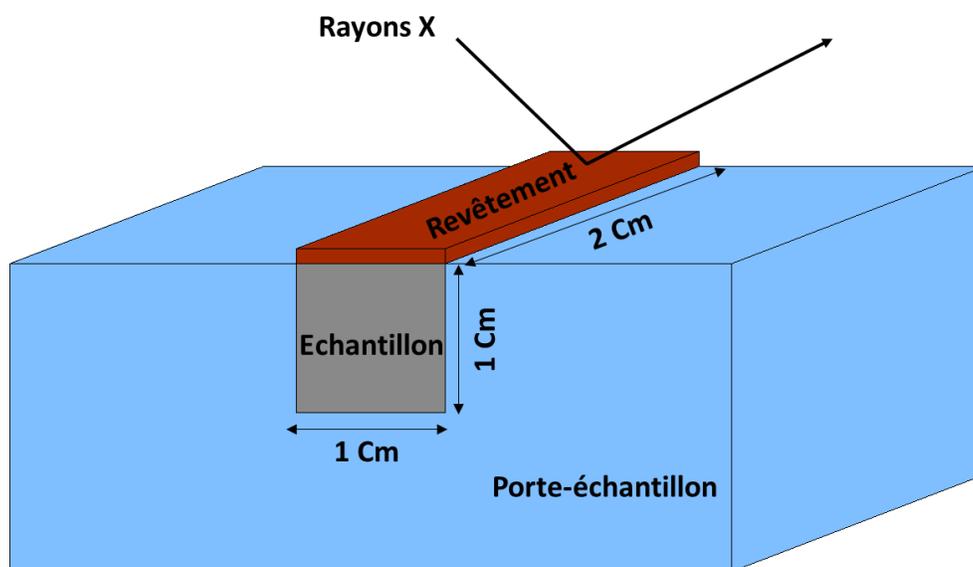


Fig.IV. 42- Positionnement de l'échantillon lors de la DRX

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

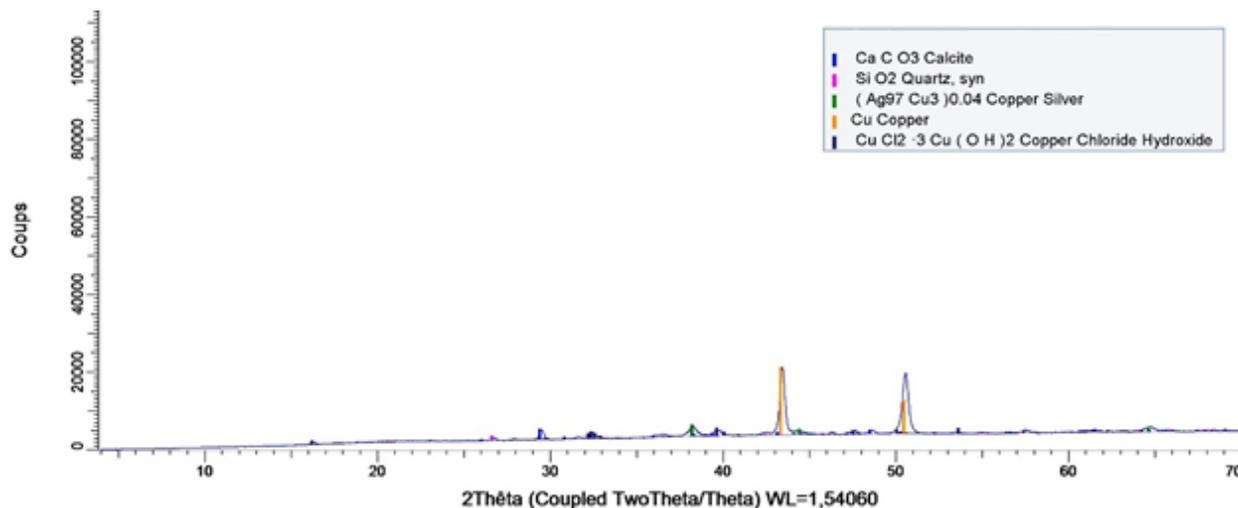


Fig.IV. 43- Résultats DRX- D_{Cu3}

On commence par la dalle D_{Cu3} (Fig.IV.43) et le témoin T_{Cu3} (Fig.IV.44) revêtus par le revêtement cuivre F_{Cu-Ag} (pigment de cuivre revêtu d'argent) : la comparaison montre la présence des mêmes composés à l'exception d'un composé ayant la formule $Cu Cl_2 \cdot 3Cu (OH)_2$ qui est présent uniquement au niveau de la dalle D_{Cu3} . Ce composé est connu sous le nom d'"atacamite" et il se forme dans le cas où le cuivre est exposé à l'air et à l'humidité en présence de HCl . L'atacamite est constitué de 59.51 % cuivre, 1.42% hydrogène, 16.6% chlore et 22.47 % oxygène [117]. De plus, ce composé a une couleur verte ce qui est en accord avec ce qu'on a observé visuellement.

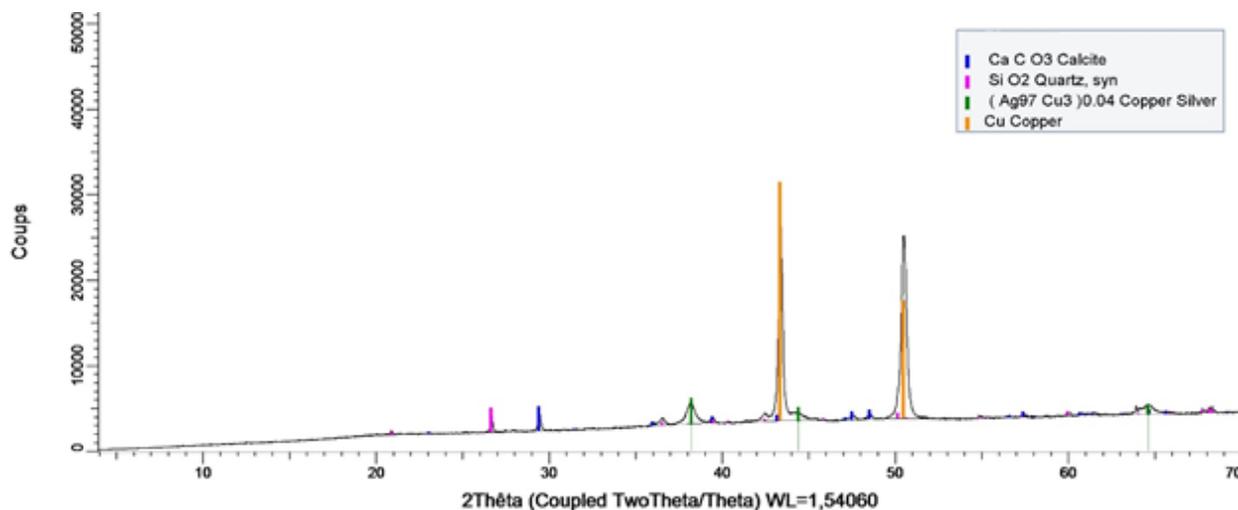


Fig.IV. 44- Résultats DRX- T_{Cu3}

On peut constater que la protection cathodique a causé une migration des Cl vers l'anode et réagissent avec les poudres pigmentaires contenant du cuivre et avec l'hydrogène résultant de la

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

réaction cathodique. Comme on a évoqué dans le chapitre I, une polarisation excessive par PCCI peut modifier la réaction de formation de OH^- au niveau de la cathode et conduit à la formation d'hydrogène qui peut s'échapper à travers le béton.

Les résultats de la dalle D_{Ni2} (Fig.IV.45) et du témoin T_{Ni2} (Fig.IV.46) montrent la présence des mêmes espèces : $CaCO_3$, SiO_2 et Ni . Les rayons X ont pu atteindre le support béton ou le revêtement est appliqué ce qui justifie la présence de $CaCO_3$ et SiO_2 dans les deux cas. De plus, le nickel provient des poudres pigmentaires utilisés.

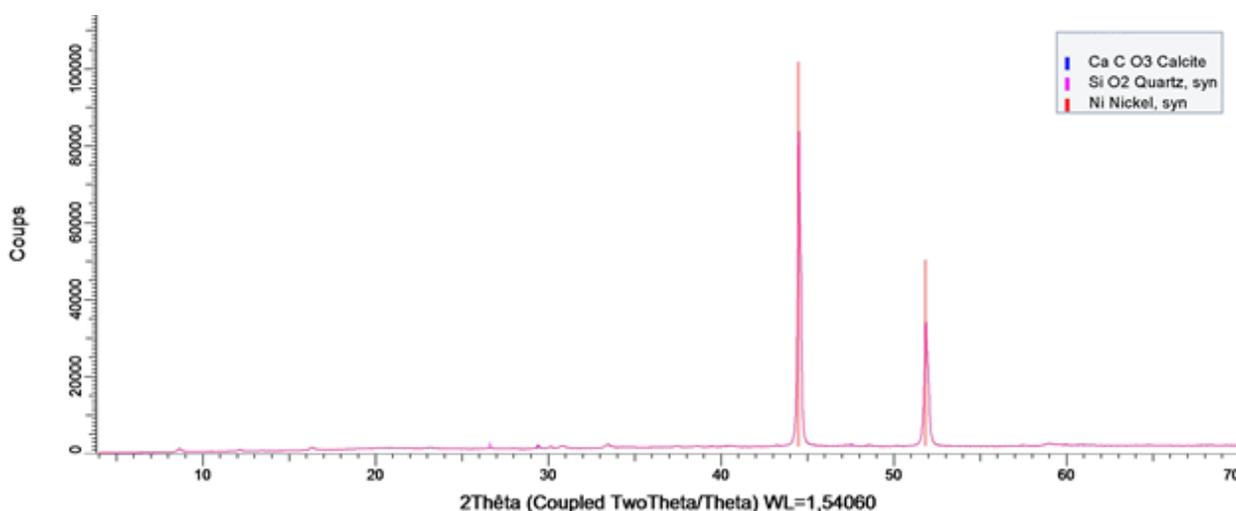


Fig.IV. 45- Résultats DRX- D_{Ni2}

Vu l'exactitude des espèces présentes dans les deux cas, le changement de couleur observé ne peut être expliqué que par la formation d'une matière amorphe non détectée par la DRX. Pour rappel, la couleur observée était blanc-vert : cela permet de penser que le composé formé est peut-être le chlorure de nickel sous sa forme hexahydratée $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ qui possède une couleur verte (Fig.IV.47) et connu aussi sous le nom "sel de Nickel". La couleur blanche est peut-être un composé qui dérive du $NiCl_2 \cdot 6H_2O$.

Une deuxième hypothèse peut être proposée : le nickel se trouve généralement sous forme de couleur blanche mais la poudre-pigmentaire utilisée dans notre revêtement est de couleur noire car le processus de fabrication nécessite l'utilisation du carbone. Selon les informations fournies par le fabricant de ces poudres, un pourcentage faible de carbone est utilisé ($< 0.2\%$). Donc la couleur blanche observée lors de la protection cathodique est peut-être due à la transformation du carbone qui permet au nickel de retrouver sa couleur de base (blanche).

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

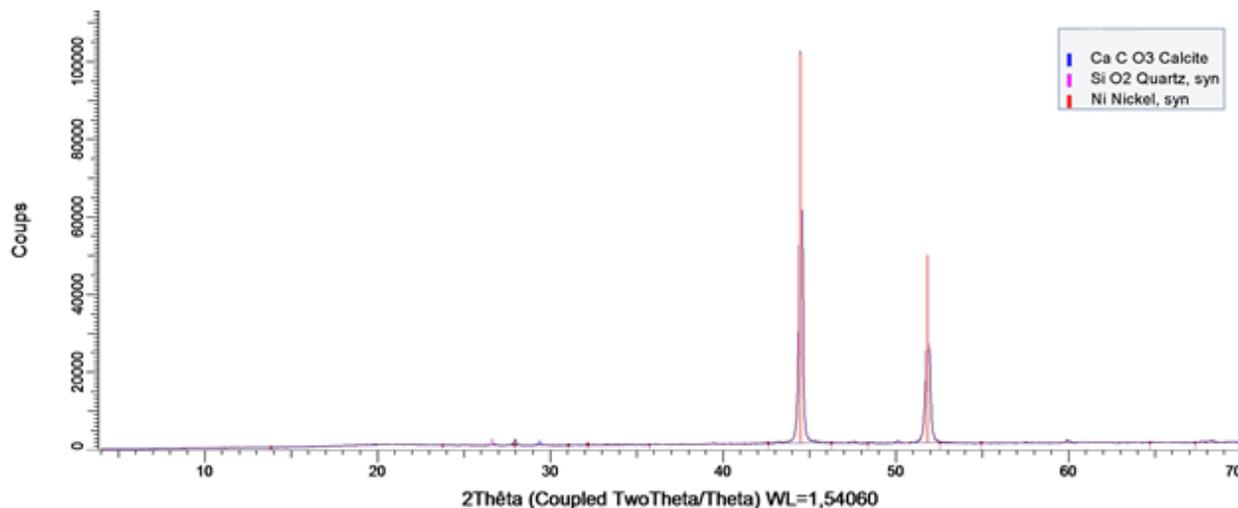


Fig.IV. 46- Résultats DRX- T_{Ni2}



Fig.IV. 47- Chlorure de nickel sous forme hexahydratée $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ [118]

On peut aussi imaginer une réaction entre les chlorures et la résine polyuréthane contenant de l'azote. La réaction anodique dans la plupart des cas est la formation de l'oxygène mais avec formation d'ion H^+ (pour rappel-Chapitre I - Eq.I.36). Les chlorures peuvent alors réagir avec les ions H^+ et former le chlorure d'hydrogène (HCl). En présence d'ammoniac (NH_3), le chlorure d'hydrogène (HCl) peut réagir et former le chlorure d'ammonium (NH_4Cl). Ce dernier est un sel de couleur blanche. Donc la couleur blanche observée peut être causée par ce phénomène à condition de justifier la présence d'ammoniac. A noter que la formation d'ammoniac nécessite la présence du N_2 et H_2 : la rupture des liaisons N_2 et H_2 est beaucoup plus rapide en présence d'un catalyseur métallique (fer ou autre). On peut supposer alors que le revêtement métallique en nickel joue le rôle de ce catalyseur, les molécules N_2 proviennent de la résine polyuréthane et les molécules H_2 de la réaction anodique.

En ce qui concerne les dalles revêtues avec le revêtement carbone (F_C), les résultats de la DRX n'apportent pas d'informations complémentaires concernant les changements de couleurs observés

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

visuellement dans le cas avec (Fig.IV.48) et sans (Fig.IV.49) champ électrique. La seule hypothèse qu'on peut proposer concernant la couleur blanche observée est celle discutée précédemment : formation du chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ayant une couleur blanche à condition de prouver la présence d'ammoniac.

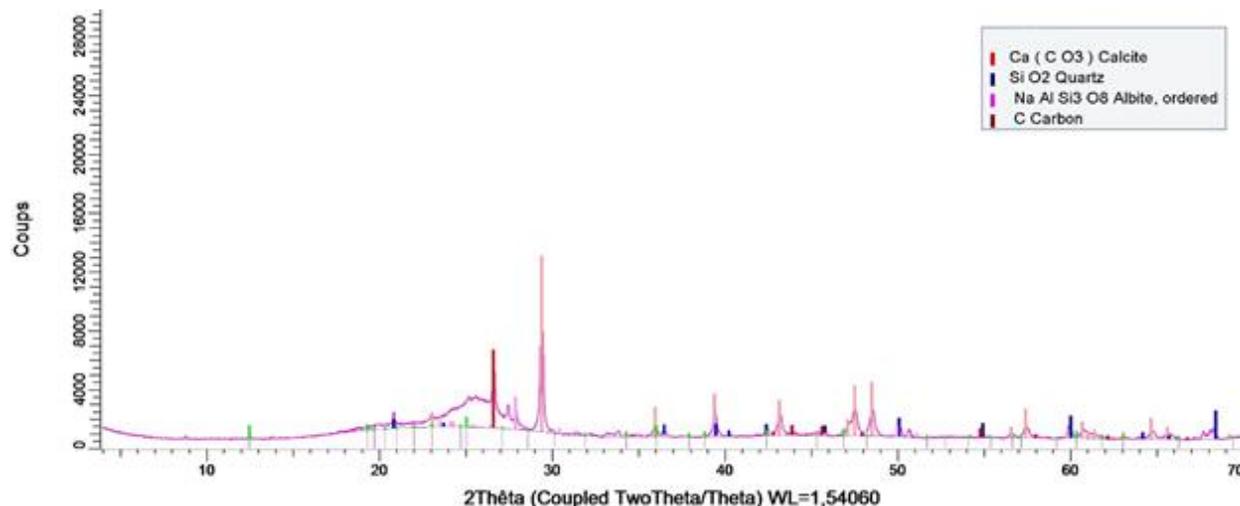


Fig.IV. 48- Résultats DRX- D_{C2}

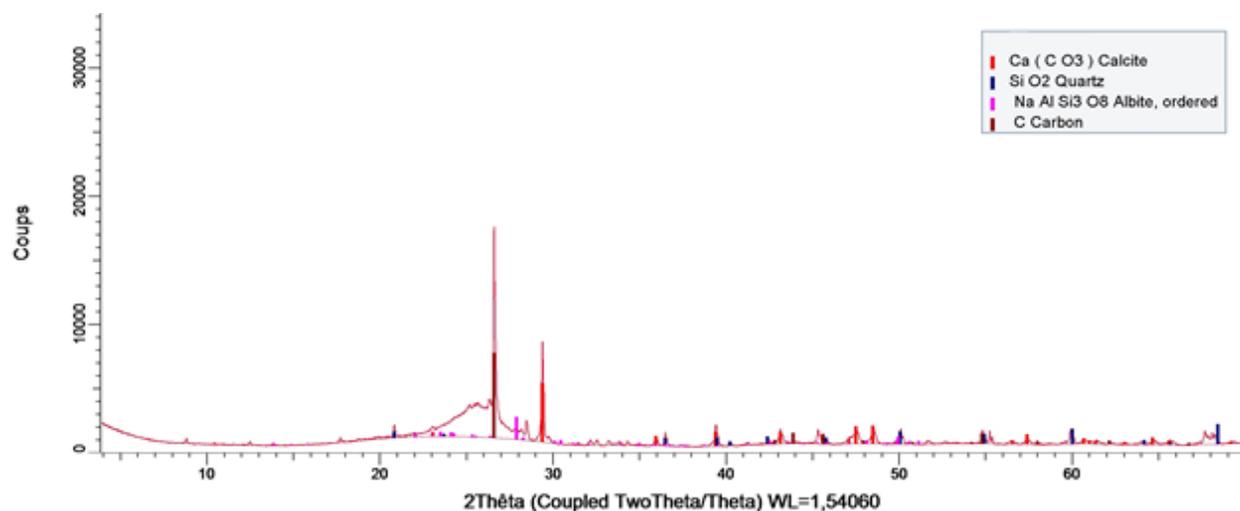


Fig.IV. 49- Résultats DRX- D_{C2}

IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre, on a montré que le comportement d'un système de protection cathodique est beaucoup plus compliqué lorsqu'il est appliqué sur un système de corrosion actif initié par les chlorures que sur un système de corrosion passif. La circulation du courant de protection ne dépend pas uniquement de la résistance du revêtement et de la résistivité du béton dans un système actif.

Chap.IV

PCCI par revêtements électro-conducteurs autonomes : éléments d'évaluation de la durabilité

Les changements au niveau du revêtement se caractérisent par un changement de couleur observé à l'œil nu au niveau des trois revêtements testés. Ces changements impactent la performance électrique des revêtements qui deviennent plus résistants. Cela a été vérifiée en mesurant la résistance électrique et la conductivité électrique de chaque revêtement. Les modifications ont eu lieu en particulier au niveau des zones où les chlorures sont présents en quantité importante : ceci montre que les chlorures sont les causes principales de ces changements. L'investigation au MEB met en évidence la présence des chlorures au niveau des trois revêtements testés. Le composé "Atacamite" de formule $Cu Cl_2 \cdot 3Cu (OH)_2$ résulte de l'action de protection cathodique sur le revêtement cuivre. Cela est prouvé par les tests de DRX. En revanche, pour les revêtements nickel et carbone, la DRX ne montre pas la formation d'un composé cristallin en comparant les résultats avec ceux obtenus sur les témoins. Des hypothèses sont proposées afin de justifier les changements de couleurs observés visuellement. Le travail réalisé au niveau de ce chapitre nécessite des études complémentaires pour une meilleure compréhension des réactions anodiques et de leur couplage avec les chlorures qui sont à la base des résultats obtenus.

Conclusion et perspectives

Dans cette thèse, on se propose de concevoir et d'étudier un ensemble de revêtements conducteurs suffisamment "Autonomes" pour permettre de s'affranchir de l'utilisation d'anodes primaires lors de l'application d'une PCCI.

Le premier chapitre présente la phénoménologie, le diagnostic et le traitement de la corrosion dans le béton armé. Les principales causes de corrosion dans le béton armé sont : la contamination du béton par les chlorures et la carbonatation du béton d'enrobage. Dans le béton armé, la corrosion est presque toujours localisée même lorsqu'il s'agit d'une corrosion par carbonatation. Les méthodes de diagnostic de corrosion nécessitent un développement au niveau de la théorie et des hypothèses adoptées pour l'interprétation des mesures réalisées : dans le béton armé on ne peut pas considérer l'hypothèse d'une corrosion uniforme. Il existe plusieurs techniques de réparations et de réhabilitation pour limiter ou annihiler la corrosion dans le béton armé. On s'intéresse à la protection cathodique (PCCI ou PCCG) qui présente des avantages en comparaison avec les autres méthodes et qui fait partie des méthodes appliquées sur une longue durée. On remarque que les anodes de type revêtement électro-conducteur présentent une facilité de mise en œuvre et un coût moindre que les autres types d'anode utilisées. De plus, ces revêtements n'exigent pas un dimensionnement structurel complémentaire des ouvrages vu leur poids négligeable. D'où le choix de développer un revêtement électro-conducteur autonome.

La méthodologie de formulation adoptée lors de la réalisation des revêtements électro-conducteurs a été présentée dans le chapitre 2. La mesure de l'épaisseur du film sec est développée de deux façon différentes. La conductivité électrique a été mesurée par la méthode de Van Der Pauw et par la méthode des quatre pointes en utilisant des gabarits de mesures fabriqués en particulier pour la thèse. Des revêtements électro-conducteurs ont été réalisés avec les poudres-pigmentaires suivantes : cuivre revêtu d'argent, aluminium revêtu d'argent, nickel, carbone et mica revêtu d'oxyde d'étain. Dans le but de simplifier le travail expérimental, trois formules à base de cuivre-argent, nickel et carbone sont sélectionnées en se basant sur les critères de conductivité, du comportement des poudres-pigmentaires, du type de résine et de poudre-pigmentaires. Ces formules présentent aussi une bonne adhérence sur le béton.

L'efficacité et la faisabilité des revêtements formulés (F_C , F_{Ni} et F_{Cu-Ag}) ont été démontrées dans le chapitre 3 qui montre les conclusions suivantes:

- En absence de PCCI, les revêtements électro-conducteurs n'influencent pas le système de corrosion libre.
- La distribution du courant lors de la PCCI est assurée au niveau du réseau d'armature dans tous les cas étudiée (poutres de dimensions : $10 \times 10 \times 1000 \text{ cm}$, $7 \times 15 \times 300 \text{ cm}$ et $6 \times 6 \times 230 \text{ cm}$). En revanche, dans le cas des spécimens élancés de longueur 10m , la distribution du courant dépend de la géométrie, de l'enrobage et de la position du point d'injection.

- Pour des géométries élancées avec une longueur de 230 cm, la géométrie du spécimen n'a pas d'influence sur la polarisation des armatures pour les résistances électriques des revêtements formulés inférieures à 485 ohm .
- Le séchage béton (ou mortier) augmente la résistivité électrique au niveau du spécimen. Cela modifie quantitativement la distribution du courant au niveau du réseau d'armature mais n'influe pas sur la distribution qualitative qui reste toujours la même.
- La résistance électrique du revêtement est un facteur qui favorise ou limite le passage du courant dans un système de PCCI. Elle est d'autant plus grande que la conductivité électrique du revêtement et/ou l'épaisseur d'application sont faibles.
- Un système anodique innovant avec deux revêtements en bicouche peut être adopté comme étant une alternative à l'utilisation des anodes primaires. Un tel système limite la chute de potentiel à la surface du revêtement et par conséquent améliore la distribution du courant dans le système de PCCI. En imposant le courant par le revêtement F_{Cu-Ag} au lieu du revêtement F_C , la résistance électrique au niveau du revêtement est réduite avec un facteur 50 et la distribution du courant devient plus facile. Donc le système en bicouche avec un revêtement F_{Cu-Ag} qui possède une résistance électrique de 60 Ohm est considéré comme système suffisamment autonome.
- La faible résistance électrique du revêtement F_{Cu-Ag} assure un comportement satisfaisant lors des essais de PCCI sur des spécimens avec deux lits d'armatures.
- Les courbes de polarisation et le suivi de polarisation montrent que les zones actives dans une structure sont plus polarisées que les zones passives.
- Le dimensionnement du courant de protection doit tenir compte de la présence de plusieurs lits d'armatures. Un minimum de 30% du courant imposé a été reçu au niveau du deuxième lit distant de 11.8 cm de l'anode (revêtement électro-conducteur).
- Les résultats expérimentaux ont été confrontés à des simulations numériques. La pertinence de la simulation pourrait être amélioré en tenant compte de certains facteurs : courbe de polarisation du revêtement anodique, interface acier-béton et béton-revêtement..
- L'efficacité des revêtements électro-conducteurs vis-à-vis du critère empirique de dépolarisation est validée tout en respectant les limites de densités de courant recommandées par les normes et les standards de protection cathodique (entre 2 et 20 mA/m²d'acier). Donc ces revêtements peuvent être considérés comme des anodes "**Autonomes**".

Le chapitre 4 montre que le comportement d'un système de protection cathodique est beaucoup plus complexe lorsqu'il est appliqué sur un système de corrosion actif que sur un système de corrosion passif. La circulation du courant de protection ne dépend pas uniquement de la résistance du revêtement et de la résistivité du béton dans un système actif. Les changements au niveau du revêtement se caractérisent par une modification de couleur observée à l'œil nu au niveau des trois revêtements testés. Ces changements impactent aussi la performance électrique des revêtements

qui deviennent plus résistants. Cela a été vérifiée en mesurant la résistance électrique et la conductivité électrique de chaque revêtement. Les modifications ont eu lieu en particulier au niveau des zones où les chlorures sont présents en quantité importante : ceci montre que les chlorures sont les causes principales de ces changements. L'investigation par MEB met en évidence la présence des chlorures au niveau des trois revêtements testés. Le composé "Atacamite" de formule $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ résulte de l'action de protection cathodique sur le revêtement cuivre. En revanche, pour les revêtements nickel et carbone, la DRX ne montre aucun composé cristallin en comparant les résultats avec ceux obtenus sur les témoins. Des hypothèses sont proposées afin de justifier les changements de couleurs observés visuellement.

En conclusion générale, on peut constater que la protection cathodique est possible par revêtement électro-conducteur autonome sans avoir recours à une anode primaire métallique. En revanche, des études complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre la phénoménologie de ce genre de protection cathodique et éviter la dégradation des revêtements anodiques. Les perspectives se résument comme suit :

- Les revêtements développés sont adéquats uniquement pour la PCCI d'où la nécessité de développer des revêtements pour la PCCG. Pour ce genre de formulation, la difficulté se résume au niveau de l'activation des poudres-pigmentaires conductrices et de la conduction à l'interface avec le béton.
- Dans le cadre de cette thèse, les tests de PCCI sont réalisés uniquement dans le cas d'une corrosion causée par la présence des chlorures dans le béton. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement des revêtements développés dans le cas d'une corrosion par carbonatation : peut-être des conclusions différentes seront obtenues dans ce cas.
- Les modélisations des systèmes de corrosion et de protection cathodique (PCCI et PCCG) nécessitent un développement pour tenir compte de la réalité du problème. Voici une liste des facteurs à prendre en compte et à améliorer prochainement : irrégularité au niveau de l'interface béton-revêtement et acier béton, comportement électrochimique du revêtement à l'interface béton-revêtement, distribution de la résistivité électrique au niveau du béton... Ce genre de simulation numérique est important pour dimensionner les systèmes de protection cathodique et prédire leurs comportements à long terme.
- Les réactions anodiques et cathodiques n'ont pas été spécifiquement étudiées dans le cadre de cette thèse. Une connaissance plus précise de ces réactions est indispensable pour évaluer la performance, l'efficacité et la durabilité des systèmes de protection cathodique.

Références

- [1] GH. Koch, NG. Thompson, O. Moghissi, JH. Payer, J. Varney, IMPACT (International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies) Study. Report No. APUS310GKCOCH (AP110272), Houston: NACE International, 2016.
- [2] G-P.Tilly, J.Jacobs, Concrete repairs: Performance in service and current practice, EP79. IHS BRE Press, Braclaiell, 44 pp, 2007.
- [3] P. M. Chess, J. P. Broomfield, *Cathodic Protection of Steel in Concrete and Masonry, Second Edition*. CRC Press, 2013.
- [4] Design Manual for Roads and Bridges (DMRB), Cathodic Protection for Use in Highway Structures, BA 83/02, Highways Agency, UK, 2002.
- [5] M. Thiery, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Thèse Ecole Nationale des Ponts et Chaussees, 2006.
- [6] S. Audisio, G. Béranger, F. Derrien, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. PPUR Presses polytechniques, 2010.
- [7] G. Taché, Carbonatation et corrosion, le béton et l'eau, Colloque international des Sciences de la construction, 1985.
- [8] NF EN 14630, Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton, Méthodes d'essais : Mesurage de la profondeur de carbonatation d'un béton armé par la méthode phénolphtaléine.
- [9] Raoul François, Stéphane Laurens, Fabrice Deby, Corrosion and its Consequences for Reinforced Concrete Structures, ISBN:9781785482342, Elsevier 2018.
- [10] D.Izquierdo, Potentiostatic determination of chloride threshold values for rebar depassivation, Experimental and statistical study, *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 17–18, pp. 2731–2739, July 2004.
- [11] U. M. Angst *et al.*, The steel–concrete interface, *Mater. Struct.*, vol. 50, no. 2, Apr. 2017.
- [12] U. M. Angst, B. Elsener, CHLORIDE THRESHOLD VALUES IN CONCRETE – A LOOK BACK AND AHEAD, p. 12.
- [13] NF EN 14629, Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton - Méthodes d'essais - Mesurage du taux de chlorure d'un béton durci, juillet 2007.
- [14] Y. Liu, Modeling the Time-to Corrosion Cracking of the Cover Concrete in Chloride Contaminated Reinforced Concrete Structures, 1996.
- [15] S. Laurens *et al.*, Steady-state polarization response of chloride-induced macrocell corrosion systems in steel reinforced concrete — numerical and experimental investigations, *Cem. Concr. Res.*, vol. 79, pp. 272–290, Jan. 2016.
- [16] K.Tuutti, Service Life of Structures with Regard to Corrosion of Embedded Steel, ACI, Publication Sp–65, 223–236.
- [17] R. Zhang, A. Castel, R. François, The corrosion pattern of reinforcement and its influence on serviceability of reinforced concrete members in chloride environment, *Cement and Concrete Research*, Volume 39, Issue 11, November 2009, Pages 1077-1086.

- [18] J.A. González, S. Feliú, P. Rodríguez, E. Ramírez, C. Alonso, C. Andrade Some questions on the corrosion of steel in concrete—Part I : when, how and how much steel corrodes, *Materials and Structures*, Vol. 29, pp 40-46, 1996.
- [19] C. Alonso, C. Andrade, and J. A. González, 'Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types, *Cem. Concr. Res.*, vol. 18, pp. 687–698, 1988.
- [20] M. G. Sohail, S. Laurens, F. Deby, and J. P. Balayssac, Significance of macrocell corrosion of reinforcing steel in partially carbonated concrete: numerical and experimental investigation, *Mater. Struct.*, vol. 48, no. 1–2, pp. 217–233, Jan. 2015.
- [21] B. Hans (Ed.), *Corrosion in Reinforced Concrete Structures*, Woodhead Publishing Limited, England, 2005.
- [22] C. Cao, M. Cheung, B. Chan, Modelling of interaction between corrosion-induced concrete cover crack and steel corrosion rate, *Corros. Sci.*, pp. 97–109, 2013.
- [23] C. Cao, M. Cheung, Non-uniform rust expansion for chloride-induced pitting corrosion in RC structures, *Constr. Build. Mater.*, pp. 75–81, 2014.
- [24] Recommendation of Rilem TC 154-EMC: Electrochemical techniques for measuring Metallic corrosion —Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, *Mater. Struct.*, vol. 37, pp. 623–643, 2004.
- [25] B. Elsener, C. Andrade, J. Gulikers, R. Polder, and M. Raupach, Half-cell potential measurements—Potential mapping on reinforced concrete structures, *Mater. Struct.*, vol. 36, no. 7, pp. 461–471, 2003.
- [26] ASTM C876-09, Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, ASTM International, West Conshohocken, www.astm.org PA, 2009.
- [27] B. Elsener, Half-cell potential mapping to assess repair work on RC structures, *Construction and Building Materials*, pp 133–139, 2001.
- [28] Ø. Vennesland, M. Raupach, and C. Andrade, Recommendation of Rilem TC 154-EMC: Electrochemical techniques for measuring corrosion in concrete—measurements with embedded probes, *Mater. Struct.*, vol. 40, no. 8, pp. 745–758, Aug. 2007.
- [29] E. Sassine, S. Laurens, R. François et al., Experiments and numerical simulations on impressed current cathodic protection technique applied to steel reinforced concrete structures, *Proceedings of the EUROCORR 2016*, Montpellier, France, September 2016.
- [30] E. Sassine, S. Laurens, R. François et al., A critical discussion on some common beliefs in the field of half-cell potential measurements in steel reinforced concrete, *Materials and Structures*, submitted, 2017.
- [31] R. François, G. Arliguie, D. Bardy, Electrode potential measurements of concrete reinforcement for corrosion evaluation, *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, n°3, pp. 401-412, 1994.
- [32] R. François, G. Arliguie, Measurements of electrode potential of concrete reinforcing bars using a bi-electrode system, *International Conference - N.D.T. in Civil Engineering*, Liverpool, England, 16/03/1993.
- [33] B. Elsener, C. Andrade, J. Gulikers, R. Polder, and M. Raupach, Half-cell potential measurements—Potential mapping on reinforced concrete structures, *Mater. Struct.*, vol. 36, no. 7, pp. 461–471, 2003.
- [34] R. Giorgini, Issues using potential decay techniques to assess a cathodic protection system of steel in concrete caused by macrocell corrosion, in *Concrete Solutions 2014*, CRC Press, pp. 189–197, 2014.

- [35] M. Stern and A. L. Geary, "Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, no. 1, pp. 56–63, 1957.
- [36] S. Laurens, J. Marchand, Y. Protière, E. Samson, A Numerical Study of Polarization Tests Applied to Corrosion in Reinforced Concrete, *Spec. Publ.*, vol. 312, Oct. 2016.
- [37] K. Tuutti, Corrosion of steel in concrete, CBI Stockholm, 1982.
- [38] O.E. Gjørsv, Ø. Vennesland, A.H. El-Busaidy, Electrical Resistivity Of Concrete In The Oceans, 9th Annual Offshore Technology Conference, paper 2803, Houston 1977.
- [39] S. C. Kranc, A. A. Sagüés, Computation of Reinforcing Steel Corrosion Distribution in Concrete Marine Bridge Substructures, *CORROSION*, pp. 50-61, 1994.
- [40] Recommendation of Rilem TC 154-EMC: Electrochemical techniques for measuring Metallic corrosion — Test methods for on site measurement of resistivity of concrete, *Mater. Struct.*, vol. 33, pp. 603–611, 2000.
- [41] Repair of Concrete Structures to EN 1504, published by the Danish Standards Institute, 2004.
- [42] J. Ozbolt, F. Orsanic, G. Balabanic, M. Kuster, Modeling damage in concrete caused by corrosion of reinforcement: coupled 3D FE model, *Int. J. Fract.*, pp 233–244, 2012
- [43] J. Ozbolt, G. Balabanic, M. Kuster, 3D numerical modelling of steel corrosion in concrete structures, *Corros. Sci.* 53, pp 4166–4177, 2011.
- [44] B. Huet, V. L'hostis, G. Santarini, D. Feron, and H. Idrissi, Steel corrosion in concrete: Determinist modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree, *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 1918–1932, Apr. 2007.
- [45] C. Cao, 3D simulation of localized steel corrosion in chloride contaminated reinforced concrete, *Constr. Build. Mater.*, vol. 72, pp. 434–443, Dec. 2014.
- [46] B. Huet, V. L'Hostis, F. Miserque, and H. Idrissi, Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution, *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 1, pp. 172–180, Oct. 2005.
- [47] A. Millard and V. L'Hostis, Modelling the effects of steel corrosion in concrete, induced by carbon dioxide penetration, *Eur. J. Environ. Civ. Eng.*, vol. 16, no. 3–4, pp. 375–391, Apr. 2012.
- [48] NF EN 1504-10, Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton - Définitions, exigences, maîtrise de la qualité et évaluation de la conformité - Partie 10 : Application sur site des produits et systèmes et contrôle de la qualité des travaux, octobre 2017.
- [49] CEN/TS 14038–2 Technical Specification. Electrochemical Re-alkalization and Chloride Extraction Treatments for Reinforced Concrete—Part 2: Chloride Extraction; European Committee of Standardization CEN: Brussels, Belgium, 2011.
- [50] J. B. Miller, Process for electrochemical treatment of concrete, Jul-2001.
- [51] T. D. Marcotte, C. M. Hansson, and B. B. Hope, The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar Part I: Electrochemical measurements, *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 10, pp. 1555–1560, Oct. 1999.
- [52] NF EN 14038-1, Réalcalinisation électrochimique et traitements d'extraction des chlorures applicables au béton armé — Partie 1 : Réalcalinisation, Mai 2016.
- [53] E. Redaelli, L. Bertolini, Durability aspects of electrochemical realkalisation treatment. In *Concrete Solutions* (Grantham M, Muhammed Basheer PA, Magee B and Soutsos M (eds)). CRC Press, Taylor & Francis Group, London, UK, pp. 215–221, 2014.

- [54] J. Unwin, J.R. Hall, Development of Maintenance Strategies for Elevated Motorway Structures. Proceedings of Fifth International Conference on Structural Faults and Repair, 1, pp. 23–32, 1993.
- [55] NF EN 12696, Protection cathodique de l'acier dans le béton, Février 2017.
- [56] Bruns & Raupach, 2008. Cathodic protection of the Rear Reinforcement in RC-Structures – Numerical Modeling of the Current Distribution. London [u.a]: CRP Press Taylor & Francis Group, 2009. – In: Proceedings of the 2nd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting (ICCRRR), Cape Town, South Africa (Alexander, M.G.; et al., (Eds.)), [CD] S. 813–819, [Hbk] S. 301–302 ISBN 978-0-415-45850-3, 2008.
- [57] P. Pedferri, Cathodic protection and cathodic prevention, *Constr. Build. Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 391–402, Jul. 1996.
- [58] Concrete Society Technical Report CSTR No 73, Cathodic Protection of Reinforced Concrete, the Concrete Society, Surrey, UK, 2011.
- [59] Bennett, J. E. and Broomfield, J. P. Analysis of studies on cathodic protection criteria for steel in concrete. *Mater. Perform.*, pp. 16–21, 1997
- [60] R. Callon, S. F. Daily, M. Funahashi, and others, R. Callon, S. F. Daily, M. Funahashi, Selection Guidelines for using cathodic protection Systems on reinforced and prestressed concrete structures, NACE international, paper No. 4325, 2004.
- [61] J. Bennett, T. Turk, Criteria for the Cathodic Protection of Reinforced Concrete Bridge Elements SHRP-S-359. The Strategic Highway Research Program, Washington DC. 1994.
- [62] M.K. Han, et al, Cathodic Protection of Concrete Bridge Components, Strategic Highway Research Program, Progress Report for Contract SHRP-87-C-102B, April 14, 1989.
- [63] J.E. Bennett, T.A. Mitchell, Depolarization of Cathodically Protected Reinforcing Steel in Concrete, Paper No. 373, NACE Corrosion/89, New Orleans, April 1989.
- [64] M. Funahashi, J.B. Bushman, Technical Review of 100 mV Polarization Shift Criterion for Reinforcing Steel in Concrete, *Corrosion*, Vol. 47, No. 5, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1989.
- [65] R.C.G. Laird, Performance Evaluation Testing of Conductive Coating Cathodic Protection Systems on Thin Parking Garage Slabs, Paper No. 553, NACE Corrosion/91, Cincinnati, 1991.
- [66] M.A. Biagioli, M. Tettamanti, A. Rossini, L. Cassar, G. Tognon, G. Familiari. Anodic System for Cathodic Protection of New Reinforced Concrete Structures: Laboratory Experience, NACE Corrosion Conference, Paper 321, 1993.
- [67] S. Laurens, R. Francois, Cathodic protection in reinforced concrete structures affected by macrocell corrosion: a discussion about the significance of the protection criteria, *RILEM Tech. Lett.*, vol. 2, p. 27, Dec. 2017.
- [68] CHRISTODOULOU, C., GOODIER, C.I. and AUSTIN, S.A., 2014. Site performance of galvanic anodes in concrete repairs. IN: Grantham, M, et al (eds). Concrete Solutions 2014. Proceedings of Concrete Solutions, the 5th International Conference on Concrete Repair, 1st-3rd September 2014.
- [69] P. Roberge, *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. McGraw Hill Professional, 2008.
- [70] Richard. F. Stratfull, Experimental Cathodic Protection of a Bridge Deck, Transportation Research Record 500, Transportation Research Board Washington DC 1974.
- [71] M. Poltavtseva, G. Ebell, and J. Mietz, Electrochemical investigations of carbon-based conductive coatings for application as anodes in ICCP systems of reinforced concrete structures: Electrochemical investigations of CBCC, *Mater. Corros.*, Jul. 2014.

- [72] K. Wilson, M. Jawed, and V. Ngala, The selection and use of cathodic protection systems for the repair of reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.*, vol. 39, pp. 19–25, Feb. 2013.
- [73] C Helm and M Raupach, Numerical simulation of the current and potential distribution of surface applied CP-anode systems, in *Concrete Solutions 2014*, CRC Press, pp. 199–203, 2014.
- [74] J.H. Zhu, M. Zhu, N. Han, W. Liu, and F. Xing, Electrical and Mechanical Performance of Carbon Fiber-Reinforced Polymer Used as the Impressed Current Anode Material, *Materials*, vol. 7, no. 8, pp. 5438–5453, Jul. 2014.
- [75] C. Van Nguyen, P. Lambert, P. Mangat, F. Flaherty, and G. Jones, The Performance of Carbon Fibre Composites as ICCP Anodes for Reinforced Concrete Structures, *Int. Sch. Res. Not.*, vol. 2012, pp. 814923:1-814923:9, Dec. 2012.
- [76] Das, S.C. (2012) Zinc rich paint as anode system for cathodic protection (CP) of reinforced concrete structures and development of corrosion/CP monitoring probes. Unpublished PhD thesis. Coventry: Coventry University.
- [77] R. B. Polder, G. Leegwater, D. Worm, and W. Courage, Service life and life cycle cost modelling of cathodic protection systems for concrete structures, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 47, pp. 69–74, Mar. 2014.
- [78] J. Orlikowski, S. Cebulski, and K. Darowicki, Electrochemical investigations of conductive coatings applied as anodes in cathodic protection of reinforced concrete, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, no. 6, pp. 721–728, Aug. 2004.
- [79] G. G. Clemena and D. R. Jackson, Performance of a Conductive-Paint Anode in Cathodic Protection Systems for Inland Concrete Bridge Piers in Virginia, 1997.
- [80] K. Darowicki, J. Orlikowski, S. Cebulski, and S. Krakowiak, Conducting coatings as anodes in cathodic protection, *Prog. Org. Coat.*, vol. 46, no. 3, pp. 191–196, May 2003.
- [81] K. Darowicki, S. Janicki, and J. Orlikowski, Electrochemical properties of composite anodes for cathodic protection, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, no. 3, pp. 333–337, 2000.
- [82] E. Enríquez, J. de Frutos, J. F. Fernández, and M. A. de la Rubia, Conductive coatings with low carbon-black content by adding carbon nanofibers, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 93, pp. 9–16, Mar. 2014.
- [83] ASTM D7234-12, Standard Test Method for Pull-Off Adhesion Strength of Coatings on Concrete Using Portable Pull-Off Adhesion Testers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [84] NACE International Store - TM0105-2012 Evaluation of Organic-Based Conductive Coatings for Use as an Anode on Atmospherically Exposed Reinforced Concrete. [Online]. Available: <http://www.nace.org/cstm/Store/Product.aspx>. [Accessed: 29-Dec-2014].
- [85] C. Christodoulou, G. Glass, J. Webb, S. Austin, and C. Goodier, Assessing the long term benefits of Impressed Current Cathodic Protection, *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 8, pp. 2671–2679, Aug. 2010.
- [86] NF EN 7783, Peintures et vernis - Détermination des propriétés de transmission de la vapeur d'eau - Méthode de la coupelle, Decembre 2011.
- [87] ASTM D1653-13, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Organic Coating Films, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [88] R. B. Polder, W. H. A. Peelen, J. Leggedoor, and G. Schuten, Microscopy study of the interface between concrete and the conductive coating used as an anode for cathodic protection, Elsevier Ltd, 01-Jan-2006.
- [89] CAS Composite Anode Systems. [Online]. Available: <http://www.cas-composite.com/>. [Accessed: 26-Dec-2014].

- [90] W. Schwarz, *Matrice composite microcapillaire electroconductrice et procede permettant de la produire*. Google Patents, 2002.
- [91] P. J. Moreland and P. F. L. J. De, *Cathodic protection system comprising on electroconductive coating and coating composition thereof*. Google Patents, 1995.
- [92] SRCP - Datasheets. [Online]. Available: <http://www.srcp.com.au/datasheets>. [Accessed: 27-Dec-2014].
- [93] J. E. O. Mayne, U. R. Evans, *J. Soc. Chem. Ind.* 63, 1944.
- [94] J. E. O. Mayne, *J. Soc. Chem. Ind.* 66, 1947.
- [95] H. Scher and R. Zallen, Critical Density in Percolation Processes, *J. Chem. Phys.*, vol. 53, no. 9, pp. 3759–3761, 1970.
- [96] K. Hu, S. Liu, J. Lei, and C. Zhou, Dispersion and resistivity optimization of conductive carbon black in environment-friendly conductive coating based on acrylic resin, *Polym. Compos.*, vol. 36, no. 3, pp. 467–474, Mar. 2015.
- [97] W. M. Daoush, B. K. Lim, C. B. Mo, D. H. Nam, and S. H. Hong, Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 513–514, pp. 247–253, Jul. 2009.
- [98] E. Fernandez, *Mise au point d'une colle conductrice a matrice polyamide-imide et a charges d'argent*, 1987.
- [99] C. Cassagnol, *Mélanges conducteurs époxyde/polypyrrole : élaboration et caractérisation*, 1998.
- [100] C. MARAVAL, *Correlation structure/proprietes mécanique et électrique de composites conducteurs structuraux polyepoxy-polypyrrole/tissu carbone*, 1999.
- [101] A. Patole and G. Lubineau, Carbon nanotubes with silver nanoparticle decoration and conductive polymer coating for improving the electrical conductivity of polycarbonate composites, *Carbon*, vol. 81, pp. 720–730, Jan. 2015.
- [102] D. Inamdar, C. Agashe, P. Kadam, and S. Mahamuni, Doping optimization and surface modification of aluminum doped zinc oxide films as transparent conductive coating, *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 11, pp. 3871–3877, Mar. 2012.
- [103] F. Li, Z. Lin, B. Zhang, C. Wu, C. Hong, and T. Guo, Electrical and optical properties of flexible conductive carbon nanotube/Ag/Al-doped zinc oxide multilayer coatings, *Thin Solid Films*, vol. 525, pp. 93–96, Dec. 2012.
- [104] F. Govaert, M. Vanneste, Preparation and Application of Conductive Textile Coatings Filled with Honeycomb Structured Carbon Nanotubes, *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014.
- [105] *ISO. Peinture et vernis-termes et définitions. ISO 4618 2014, Vlinderweg 6 : ISO, 125 p, 2014.*
- [106] NF EN 2808, *Peintures et vernis - Détermination de l'épaisseur du feuillet*, Avril 2007.
- [107] Société TQC : www.tqc.eu.
- [108] A. Kalavagunta and R. A. Weller, Accurate geometry factor estimation for the four point probe method using COMSOL multiphysics, in *Proceedings of the Comsol Users Conference*, Boston, 2005.
- [109] F. M. Smits, *Bell system tech J.* 37, pp. 711–718, 1958.
- [110] H. TOPSOE, Haldor Topsoe Semiconductor division, *Geometric Factors in Four Point Resistivity Measurement*, Vedbeek, 2nd edition. 472 (1966).
- [111] Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. Philips Tech Rev* 20: pp. 220–224, 1958

- [112]Brent, R. P., Algorithms for Minimization Without Derivatives. Englewood Cliffs, NJ : Prentice-Hall, Ch. 3-4, 1973.
- [113]NF EN 2409, Peintures et vernis - Essai de quadrillage, Avril 2013.
- [114]NF EN 196-1, Méthodes d'essais des ciments — Partie 1 : Détermination des résistances, Septembre 2016.
- [115]NF P 18-459, Béton - Essai pour béton durci - Essai de porosité et de masse volumique, Mars 2010.
- [116]NT BUILD 492. Nordtest Method for concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from Non-Steady-State migration experiments. www.nordtest.info.
- [117]www.chemistrylearner.com.
- [118]www.eramet.com.