



HAL
open science

Etude du comportement à la corrosion des armatures tendues dans le béton contaminé par des ions chlorure : Effet anticorrosif d'un inhibiteur à base de phosphates

Hela Ben Mansour

► **To cite this version:**

Hela Ben Mansour. Etude du comportement à la corrosion des armatures tendues dans le béton contaminé par des ions chlorure : Effet anticorrosif d'un inhibiteur à base de phosphates. Matériaux. Université de Lyon; Faculté des Sciences de Tunis - Tunisie, 2018. Français. NNT : 2018LYSEI085 . tel-02091162v1

HAL Id: tel-02091162

<https://theses.hal.science/tel-02091162v1>

Submitted on 5 Apr 2019 (v1), last revised 6 Apr 2019 (v2)

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

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



N°d'ordre NNT : 2018LYSEI085

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
L'Institut National des Sciences Appliqués de Lyon
En cotutelle internationale avec
La Faculté des Sciences de Tunis – Université de Tunis El Manar

Ecole Doctorale N° ED34
Ecole doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

Soutenue publiquement le 28/11/2018, par :
Hela Ben Mansour

**Etude du comportement à la corrosion
des armatures tendues dans le béton
contaminé par des ions chlorure. Effet
anticorrosif d'un inhibiteur à base de
phosphates.**

Devant le jury composé de :

M. Berçot Patrice	MCF-HDR	ENSMM	Rapporteur
Mme. Besbes Hentati Salma	Professeur	Fac. Sc. de Bizerte	Rapporteur
M. Jeannin Marc	MCF-HDR	Univ. La Rochelle	Examineur
M. Khattech Ismaïl	Professeur	Fac. Sc. de Tunis	Examineur
M. Idrissi Hassane	MCF-HDR	INSA de Lyon	Directeur de thèse
Mme. Dhouibi Leila	Professeur	IPEIT	Co-directrice de thèse

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 Fax : 04.72.43.16.87 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Luca ZAMBONI Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 zamboni@maths.univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

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

Cette thèse est accessible à l'adresse : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI085/these.pdf>
© [H. Ben Mansour], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Dédicaces

A mon père, à ma mère

A ma sœur, à mon frère

A tous ceux qui ont cru en moi

Remerciements

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

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

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

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

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

*Je tiens à remercier cordialement Monsieur **Patrice Berçot**, Maître de Conférences Habilité à Diriger des Recherches à l'Université de Besançon, et Madame **Salma Hentati Besbes**, Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte, qui m'ont fait l'honneur d'analyser ce travail et d'en être les rapporteurs.*

*Ma sincère gratitude va à Monsieur **Marc Jeannin**, Maître de Conférences Habilité à Diriger des Recherches à l'Université de la Rochelle, pour avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je tiens à remercier sincèrement **Abdelghani Aberkane**, **Frédéric Godoy** et **Abdelkader Benaziza** pour leur aide technique durant la réalisation de ce travail.*

*Je suis très reconnaissante à Mesdames **Yasmina Salhi** et **Jalila Second** qui, par leur dynamisme, leur gentillesse et leur aide ont permis de débloquent tous les verrous du système*

administratif. Merci à elles pour leurs conseils et leur soutien qu'elles n'ont cessé de me prodiguer surtout pendant les moments difficiles.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude aux membres permanents de l'équipe CorrIS : **Jean-Pierre Millet, Bernard Normand, Philippe Steyer, Benoît Ter-Ovanessian, Sheng Yuan et Sabrina Marcelin** pour leur sympathie et leur soutien tout au long de mes années de thèse.

J'aimerais également adresser un grand merci à des personnes qui m'ont beaucoup marquée lors de mon passage à l'équipe CorrIS : **Haifa Nahali, Aurélien Etiemble, Imen El Ferjani, Kurt Hermange, Yu Shi, Zhiheng Zhang et Guillaume Renedo**. Je les remercie pour leur soutien, qu'il soit scientifique, technique, ou moral, pour leurs encouragements permanents et pour la bonne humeur qu'ils n'ont cessé d'apporter lors de cette aventure. Merci à vous.

Que tous mes autres collègues de l'équipe CorrIS, post-doctorants, anciens et nouveaux doctorants: **Mustapha, Yingying, Mihai, Alix, Dwaipayen, Quentin, Lisa, Monse, Amandine, Huo Ying, Chloé, Kathleen, Nicolas, Philippe, José et Malo** reçoivent l'expression de ma sympathie pour l'ambiance agréable qu'ils ont créée au sein du labo.

Une particulière pensée va à **Sahar Masmoudi, Qifan He et Alessia Quitadamo**. Merci infiniment les filles d'avoir été les plus géniales des colocataires. Vous resterez à jamais gravées dans ma mémoire.

Je n'oublie pas non plus mes amis et collègues de l'équipe COPROMET à l'ENIT : **Manel, Olfa, Ilhem, Wafa, Rania, Imen, Mohammed, Wissem, Rabia, Amina** et particulièrement **Asma**. Vous étiez pour moi comme des frères et sœurs chers amis. Je vous remercie pour tous les moments agréables que nous avons passés ensemble durant ce long parcours, ainsi que pour vos conseils et encouragements.

Que ma chère amie et consœur **Fadoua Sallem** trouve l'expression de ma sincère gratitude pour m'avoir soutenue et encouragée surtout lors du marathon final.

Enfin, je ne saurais que trop remercier ma famille : mon père, ma mère, ma sœur et mon frère, toujours à mes côtés et sans qui tout cela n'aurait jamais été possible. Merci papa et maman de m'avoir bien éduquée, aimée et soutenue depuis ma plus tendre enfance jusqu'à aujourd'hui. Je vous dois tout ce que je suis devenue après le bon Dieu tout puissant et miséricordieux.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Introduction.....	6
II. Le béton	6
II.1. Les composants du béton	6
II.1.1. Le ciment.....	6
II.1.2. L'eau de gâchage	7
II.1.3. Les granulats	7
II.2. Produits issus de l'hydratation du ciment	7
II.3. Béton précontraint.....	8
II.3.1. Définition	8
II.3.2. Fils et/ou câbles de précontrainte	9
II.3.3. Principe de la technique de précontrainte.....	9
III. La corrosion de l'acier dans le béton	11
III.1. L'état passif des armatures	11
III.1.1. Généralités	11
III.1.2. Influence du pH sur la stabilité du film passif	12
III.1.3. Composition et épaisseur du film passif	14
III.2. Dépassement des armatures dans le béton	15
III.3. Corrosion des armatures de précontrainte	16
III.3.1. La forme anodique de la corrosion sous contrainte	18
III.3.2. La fragilisation par hydrogène (FPH)	18
IV. Facteurs influents sur la corrosion des armatures dans le béton.	19
IV.1. La composition du béton	20
IV.2. Le rapport Eau/ Ciment (E/C)	20
IV.3. La température.....	20
IV.4. L'humidité relative	20
IV.5. La résistivité	21
IV.6. Le dioxyde de carbone : phénomène de carbonatation	21

IV.7. Les ions chlorures et le mécanisme de corrosion par piqûre.....	23
V. Diffusion des chlorures dans le béton	25
V.1. Phénomènes de transport dans le béton	25
V.2. Modélisation de la diffusion des chlorures	25
V.3. Rapport critique $[Cl^-]/[OH^-]$ d'amorçage de corrosion de l'acier dans un milieu simulant le béton chloruré	27
V.4. Pourcentage critique d'amorçage de corrosion de l'acier dans le béton durci	28
VI. Inhibition de la corrosion des armatures dans le béton	29
VI.1. Définition et classification des inhibiteurs	29
VI.2. Les inhibiteurs utilisés dans le béton.....	30
VI.3. Inhibition de la corrosion des armatures par les phosphates	32
VI.4. Conclusion.....	34
VII. Références bibliographiques.....	36

Chapitre II : Matériaux, conditions expérimentales et techniques d'études

I. Introduction.....	49
II. Matériaux étudiés et conditions expérimentales.....	49
II.1. Acier de précontrainte et électrodes de travail.....	49
II.2. Milieu simulant le béton chloruré	51
II.2.1. Anneau de contrainte et cellule électrochimique	51
II.2.2. Milieux étudiés	52
II.3. Mortier précontraint	53
II.3.1. Ciment et sable utilisés.....	53
II.3.2. Réalisation des éprouvettes en mortier.....	53
II.3.3. Cellule électrochimique.....	54
III. Techniques d'études	55
III.1. Méthodes électrochimiques	55
III.1.1. Mesure du potentiel en circuit ouvert E_{OCP} au cours du temps.....	55
III.1.2. Courbes de polarisation aller-retour.....	56
III.1.3. Courbes chronoampérométriques $i = f(t)$	60
III.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	60

III.2. L'émission acoustique	67
III.2.1. Domaine d'application.....	67
III.2.2. Sources d'émissions acoustiques associées à l'endommagement des métaux	67
III.2.3. Chaîne d'acquisition acoustique	68
III.2.4. Paramètres d'acquisition.....	69
III.2.5. Paramètres caractéristiques d'un signal	70
III.3. Cellule de diffusion	71
III.3.1. Description.....	71
III.3.2. Dosage des chlorures diffusés dans le compartiment test.....	72
III.4. Mesure des résistances à la flexion et à la compression du mortier	73
III.4.1. Résistance à la flexion.....	74
III.4.2. Résistance à la compression.....	75
III.5. Techniques d'analyse et de caractérisation de surfaces.....	75
III.5.1. La microscopie optique (MO).....	75
III.5.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	76
III.5.3. La diffraction des rayons X (DRX)	76
IV. Conclusion	78
V. Références bibliographiques	79

Chapitre III : Comportement à la corrosion des armatures tendues en présence de l'inhibiteur Na₃PO₄ : Etude en milieu simulant le béton et sur mortier précontraint

I. Introduction.....	84
II. Etude en milieu simulant le béton chloruré	84
II.1. Effet de Na ₃ PO ₄ sur le seuil critique d'amorçage des armatures tendues	84
II.1.1. Evolution du potentiel libre OCP au cours du temps	84
II.1.2. Diagrammes d'impédance électrochimique	86
II.1.3. Courbes de polarisation aller-retour et observations microscopiques de l'état de surface	90

II.2. Effet de Na_3PO_4 sur le temps de rupture des armatures tendues. Apport de l'Emission Acoustique (EA).....	95
II.3. Analyse des faciès de rupture et des produits de corrosion	99
III. Etude sur le mortier précontraint.....	105
III.1. Effet de Na_3PO_4 sur les propriétés mécaniques du mortier : résistances à la flexion et à la compression	106
III.2. Effet de Na_3PO_4 sur le comportement à la corrosion des armatures enrobées de mortier précontraint	106
III.2.1. Mesure du potentiel libre OCP	107
III.2.2. Diagrammes d'impédance électrochimique.....	107
III.2.3. Voltamogrammes $i = f(E)$	111
III.2.4. Courbes chronoampérométriques $i = f(t)$	114
III.2.5. Détection de la corrosion par l'émission acoustique	116
III.2.6. Inspection visuelle.....	117
IV. Conclusion	118
V. Références bibliographiques	120

Chapitre IV : Evaluation de l'efficacité de Na_3PO_4 sur la corrosion de l'acier de précontrainte moyennant la technique de cellule de diffusion.

I. Introduction.....	124
II. Influence de Na_3PO_4 sur la durée de passivité (Δt_{pass}).....	124
II.1. Profils de concentration et calcul du coefficient de diffusion des chlorures	124
II.2. Estimation de la durée de passivation à partir des profils de concentration	129
II.3. Estimation de la durée de passivation à partir des courbes de polarisation aller-retour.	131
II.4. Analyse des produits de corrosion formés après polarisation à la fin de la période de passivité	135
III. Influence de Na_3PO_4 sur la résistance à la corrosion de l'acier de précontrainte à long terme.....	139
III.1. Evolution au cours du temps du potentiel libre OCP	139
III.2. Enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique	141
III.2.1. Interprétation générale des diagrammes d'impédance électrochimique.....	142

III.2.2. Evaluation au cours du temps de la résistance à la corrosion de l'acier de précontrainte	145
IV. Analyse de la surface de l'acier durant les mesures "au repos" lors et au delà de la période de passivité	146
V. Analyse du mortier et des résidus minéraux après la période de passivité	151
V.1. Analyse EDX des résidus minéraux.	151
V.2. Analyse par MEB et EDX des mortiers.....	153
V.3. Analyse DRX des mortiers	159
VI. Conclusion	161
VII. Références bibliographiques.....	162
Conclusion générale.....	166
Annexe I.....	170
Annexe II.....	175

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

<i>Figure I- 1: Schéma du procédé de fabrication du ciment</i>	6
<i>Figure I- 2: Processus d'élaboration des aciers de précontrainte : (a) laminage et (b) tréfilage</i>	9
<i>Figure I- 3: Technique de précontrainte par pré-tension</i>	10
<i>Figure I- 4: Technique de précontrainte par post-tension</i>	11
<i>Figure I- 5: Courbe de polarisation anodique type d'un alliage métallique passivable</i>	12
<i>Figure I- 6: Diagramme E-pH simplifié du système Fe-H₂O à T=25°C</i>	13
<i>Figure I- 7: Evolution des courbes de polarisations anodiques d'une électrode de fer immergée dans une solution 0,5M de phosphates à différents pH</i>	14
<i>Figure I- 8: Diagramme de Tutti présentant les étapes de dégradation d'une armature de béton armé, t_d date de dépassivation, t_{f1} date d'apparition de la première fissure</i>	16
<i>Figure I- 9: Schéma descriptif du mécanisme anodique par "dissolution électrochimique" de la CSC</i>	18
<i>Figure I- 10: Modélisation de la FPH d'un acier à microstructure perlitique, (a) pénétration de l'hydrogène à travers les défauts présents dans la microstructure, (b) délaminage de l'acier</i>	19
<i>Figure I- 11: Interactions des chlorures avec les constituants du béton</i>	23
<i>Figure I- 12: Mécanisme de corrosion des armatures dans le béton en présence des chlorures</i>	25
<i>Figure I- 13: Évolution des profils en chlorures dans le béton au fil des années</i>	26
<i>Figure I- 14: Caractéristiques d'un inhibiteur</i>	30

Chapitre II : Matériaux, conditions expérimentales et techniques d'études

<i>Figure II- 1: Microstructure d'un acier de précontrainte</i>	50
<i>Figure II- 2: Electrode de travail en acier utilisée pour les essais en milieu simulant et en absence de contrainte mécanique</i>	50
<i>Figure II- 3: Electrode de travail en acier utilisée pour les essais de diffusion</i>	51
<i>Figure II- 4: Anneau de contrainte employé pour l'étude en milieu simulant le béton</i>	52
<i>Figure II- 5: Schéma d'une éprouvette en mortier précontraint</i>	54
<i>Figure II- 6: Cellule électrochimique utilisée pour l'étude sur le mortier précontraint</i>	55
<i>Figure II- 7: Représentation schématique d'une courbe de polarisation aller-retour d'un système dit passif</i>	57

Figure II- 8: Courbe de polarisation en échelle logarithmique et droites de Tafel caractéristiques d'une cinétique d'activation pure.....	58
Figure II- 9: Effet des inhibiteurs (a) cathodiques, (b) anodiques et (c) mixtes sur les paramètres électrochimiques E_{corr} et i_{corr} d'un système.....	59
Figure II- 10: Circuit électrique de Randles.....	62
Figure II- 11: Diagramme d'impédance théorique avec deux constantes de temps séparées.....	63
Figure II- 12: Méthode graphique utilisée pour déterminer les paramètres (a) α et (b) Q_{eff} d'un CPE.....	64
Figure II- 13: Circuit électrique considéré par Dawson et al.....	65
Figure II- 14: Circuit électrique équivalent proposé par Wegner et al.....	65
Figure II- 15: Circuit électrique équivalent proposé par Andrade et al.....	66
Figure II- 16: Circuit électrique équivalent proposé par Hachani et al.....	66
Figure II- 17: Circuit électrique équivalent proposé par Vedalakshmi et al : (a) cas d'une corrosion uniforme, (b) cas d'amorçage de corrosion avec C_{dl} capacité de double couche, R_p résistance de polarisation, R_{tc} résistance de transfert de charge, Z_D impédance de diffusion.....	66
Figure II- 18: Sources potentielles d'EA dans les phénomènes de corrosion.....	68
Figure II- 19: Chaîne classique d'acquisition des signaux d'émission acoustique.....	68
Figure II- 20: Paramètres d'un signal d'émission acoustique.....	71
Figure II- 21: Schéma d'une cellule de diffusion.....	72
Figure II- 22: Courbe d'étalonnage de l'électrode spécifique aux ions Cl^-	73
Figure II- 23: Machine utilisée pour les essais mécaniques sur le mortier a. vue de l'ensemble, b. dispositif employé pour l'essai de flexion c. dispositif employé pour l'essai de compression.....	74
Figure II- 24: Principe de fonctionnement du Microscope Electronique à Balayage (MEB) couplé à l'analyse EDX.....	76
Figure II- 25: Réflexion sélective sur une famille de plan (h, k, l) suivant la loi de Bragg....	77

Chapitre III : Comportement à la corrosion des armatures tendues en présence de l'inhibiteur Na_3PO_4 : Etude en milieu simulant le béton et sur mortier précontraint

Figure III- 1: Evolution du potentiel libre OCP des armatures tendues à 80% R_m et immergées pendant 2 heures dans des solutions 0,2% $Ca(OH)_2 + Cl^-$ avec différents rapports $R=[Cl^-]/[OH^-]$ a. en absence et b. en présence de 5% Na_3PO_4	85
Figure III- 2: Evolution du potentiel libre OCP des armatures non tendues et tendues à 80% R_m immergées pendant 2 heures dans des solutions 0,2% $Ca(OH)_2 + Cl^-$ avec des rapports $R=0,4$ et $R=0,6$	86
Figure III- 3: Diagrammes d'impédance électrochimique (plan Nyquist) de l'acier tendu à 80% R_m après 2 heures d'immersion dans des solutions 0,2% $Ca(OH)_2 + Cl^-$ avec des rapports $R=0,4$, $R=1$, $R=5$ et $R=10$, en absence et en présence de Na_3PO_4	87

Figure III- 4: Tracés de la partie imaginaire en fonction de la fréquence relatifs à l'acier tendu à 80% R _m après 2 heures d'immersion dans des solutions 0,2% Ca(OH) ₂ + Cl ⁻ avec des rapports R=0,4, R=1, R=5 et R=10, en absence et en présence de Na ₃ PO ₄	88
Figure III- 5: Circuit Electrique Equivalent (CEE) utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance de la figure III-3	88
Figure III- 6: Courbes de polarisation relatives aux armatures tendues à 80% R _m immergées dans des solutions 0,2% Ca(OH) ₂ + Cl ⁻ avec des rapports a. R<0,4, b. R=0,4 et c. R>0,4 en absence d'inhibiteur	91
Figure III- 7: Observations au microscope optique de l'état de surface des échantillons après polarisation dans des solutions 0,2% Ca(OH) ₂ + Cl ⁻ avec des rapports a. R<0,4, b. R=0,4 et c. R>0,4 en absence d'inhibiteur et sous contrainte (80% R _m)	92
Figure III- 8: Courbes de polarisation relatives aux armatures non tendues et tendues à 80% R _m immergées dans des solutions 0,2% Ca(OH) ₂ + Cl ⁻ (en absence d'inhibiteur) avec différents rapports R=[Cl ⁻]/[OH ⁻]	93
Figure III- 9: Courbes de polarisation relatives aux armatures tendues à 80% R _m immergées dans des solutions 0,2% Ca(OH) ₂ + Cl ⁻ avec des rapports a. R<5, b. 5 ≤ R<10 et c. R ≥ 10 en présence de 5% Na ₃ PO ₄	94
Figure III- 10: Observations au microscope optique de l'état de surface des échantillons sous contrainte (80% R _m), après polarisation dans des solutions: 0,2% Ca(OH) ₂ + Cl ⁻ +inhibiteur, avec des rapports a. R<5, b. 5 ≤ R<10 et c. R ≥ 10	95
Figure III- 11: Les différentes phases de la corrosion sous contrainte des armatures tendues (80% R _m) déterminées à partir de l'évolution de l'activité acoustique au cours du temps (courbe type)	96
Figure III- 12: Faciès de rupture observé pour un rapport R=0,4 en absence d'inhibiteur, a. Vue générale, b. Modes de propagation des fissures, c. Profil 2D	99
Figure III- 13: Faciès de rupture observés pour un rapport R=0,6 en absence d'inhibiteur a. Vue générale, b. Modes de propagation des fissures c. Piqûres denses et ramification de fissures	100
Figure III- 14: Mécanisme de propagation des fissures en absence d'inhibiteur et en fonction du rapport R=[Cl ⁻]/[OH ⁻]	101
Figure III- 15: Faciès de rupture (a et b) observés en présence d'inhibiteur	102
Figure III- 16: Images MEB et spectres EDX relatifs aux échantillons métalliques obtenus en absence (a et b) et en présence (c, d, e et f) de Na ₃ PO ₄	103
Figure III- 17: Spectres EDX relatifs aux poudres obtenues a. en absence et b. en présence d'inhibiteur	104
Figure III- 18: Diffractogrammes des poudres obtenues a. en absence et b. en présence d'inhibiteur	105
Figure III- 19: Diagrammes d'impédance électrochimique (plan Nyquist) de l'acier enrobé de mortiers précontraints immergés dans une solution 3% NaCl. a. témoin et b. malaxé avec Na ₃ PO ₄	108
Figure III- 20: Circuit Electrique Equivalent (CEE) utilisé pour la modélisation des spectres d'impédance de la figure III-19 dans le domaine de fréquence 25Hz – 0,01 Hz	109

Figure III- 21: Evolution des paramètres Q_{dl} et R_t issus de la modélisation (domaine 25Hz-0,01Hz) des spectres d'impédance relatifs aux éprouvettes a. témoins et b. adjuvantées lors des différents cycles mesurés en milieu 3% NaCl	109
Figure III- 22: Voltamogrammes de l'acier enrobé de mortier précontraint témoin enregistrés dans le milieu 3% NaCl lors des cycles a. C_0 à C_5 , b. C_6 et c. C_7	111
Figure III- 23: Voltamogrammes de l'acier enrobé de mortier précontraint adjuvanté de phosphates, enregistrés dans le milieu 3% NaCl lors des cycles a. C_0 à C_{10} , b. C_{11} et c. C_{12}	114
Figure III- 24: Courbes chronoampérométriques des mortiers précontraints a. témoin et b. adjuvanté, enregistrées aux différents cycles dans le milieu 3% NaCl.....	115
Figure III- 25: Evolution des activités acoustiques cumulées enregistrées aux différents cycles avec les mortiers précontraints immergés dans le milieu 3% NaCl a. témoin et b. adjuvanté de phosphates	116
Figure III- 26: Photos relatives à l'observation de la surface d'acier enrobé de mortier précontraint témoin a. après le cycle C_3 et b. à la fin de l'essai (cycle C_7)	117
Figure III- 27: Photos relatives à l'observation de la surface d'acier enrobé de mortier précontraint adjuvanté de Na_3PO_4 a. après le cycle C_6 et b. à la fin de l'essai (cycle C_{12})...	118

Chapitre IV : Evaluation de l'efficacité de Na_3PO_4 sur la corrosion de l'acier de précontrainte moyennant la technique de cellule de diffusion.

Figure IV- 1: Profils de concentration $[Cl^-] = f(t)$ obtenus avec les cellules a. $C_{tém}$ ($NaCl/Ca(OH)_2$), b. C_{cur} ($NaCl+Na_3PO_4/Ca(OH)_2$) et c. $C_{prét}$ ($NaCl/Ca(OH)_2+Na_3PO_4$)	125
Figure IV- 2: Evolution du pH au cours du temps dans les compartiments test des cellules de diffusion $C_{tém}$, C_{cur} et $C_{prét}$	129
Figure IV- 3: Variation au cours du temps des rapports $R=[Cl^-]/[OH^-]$ relatifs aux cellules de diffusion $C_{tém}$, C_{cur} et $C_{prét}$	131
Figure IV- 4: Courbes de polarisation "types" enregistrées lors et au delà de la période de passivité, avec le système $E.T_2$ /compartiment test de la cellule de diffusion a. $C_{tém}$, b. C_{cur} et c. $C_{prét}$	132
Figure IV- 5: Observations au microscope optique, des électrodes $E.T_2$, en fin de polarisation. a. ($C_{tém}$) à 160 jours, b. (C_{cur}) à 195 jours et c. ($C_{prét}$) à 250 jours	136
Figure IV- 6: Micrographie MEB (a) et analyses EDX (b et c) réalisées avec l'électrode $E.T_2$ (C_{cur}) à la fin de la dernière polarisation enregistrée à 195 jours d'immersion.....	137
Figure IV- 7: Micrographie MEB (a) et analyses EDX (b) de l'électrode $E.T_2$ ($C_{prét}$) réalisées à la fin de la dernière polarisation à 250 jours d'immersion	138
Figure IV- 8: Courbes OCP = $f(t)$ obtenues avec les électrodes ($E.T_1$, $E.T_2$ et $E.T_3$) immergées dans le compartiment test des cellules de diffusion a. $C_{tém}$, b. C_{cur} et c. $C_{prét}$, $\Delta(OCP) = \pm 5 mV/ECS$	140

Figure IV- 9: Evolution au cours du temps, des diagrammes d'impédance électrochimique (dans le plan Nyquist) relatifs aux E.T immergées dans les compartiments test des cellules $C_{tém}$, C_{cur} et $C_{prét}$	144
Figure IV- 10: Circuits Electriques Equivalents (CEE) utilisés pour la modélisation des diagrammes d'impédance électrochimique de la figure IV-9	145
Figure IV- 11: Evolution au cours du temps, des modules $ Z_{0,01Hz} $ relatifs aux E.T immergées dans les compartiments test des cellules $C_{tém}$, C_{cur} et $C_{prét}$	146
Figure IV- 12: Observations au M.O des électrodes E.T1 des cellules a. $C_{tém}$, b. C_{cur} et c. $C_{prét}$ après 120 jours d'immersion, sans polarisation	147
Figure IV- 13: Observations MEB et analyse EDX des électrodes E.T1 des cellules $C_{tém}$ (a et b), C_{cur} (c et d) et $C_{prét}$ (e et f) retirées après 120 jours d'immersion et sans polarisation	148
Figure IV- 14: Observations au M.O: a. électrode E.T ₃ ($C_{tém}$) après 200 jours d'immersion et des électrodes b. E.T ₃ (C_{cur}) et c. E.T ₃ ($C_{prét}$) après 250 jours d'immersion, sans polarisation	149
Figure IV- 15: Observations MEB et analyse EDX des électrodes E.T ₃ retirées des cellules C_{cur} (a et b) et $C_{prét}$ (c et d) après 250 jours d'essai et sans polarisation.	150
Figure IV- 16: Spectres EDX relatifs aux résidus obtenus du compartiment test de la cellule C_{cur} (a) et le compartiment 3% NaCl de la cellule $C_{prét}$ (b) après 250 jours d'essai.....	152
Figure IV- 17: Les différentes faces analysées d'une éprouvette en mortier	153
Figure IV- 18: Micrographies MEB et spectres EDX relatifs aux faces (A) et (B) de l'éprouvette en mortier ayant séjourné 200 jours dans la cellule $C_{tém}$	154
Figure IV- 19: Micrographies MEB et spectres EDX relatifs aux faces (A) et (B) de l'éprouvette en mortier ayant séjourné 250 jours dans la cellule C_{cur}	155
Figure IV- 20: Micrographies MEB et spectres EDX relatifs aux faces (A) et (B) de l'éprouvette en mortier ayant séjourné 250 jours dans la cellule $C_{prét}$	156
Figure IV- 21: Micrographies MEB et spectres EDX des produits formés dans les mortiers : (a et b) le gel C-S-H, (c et d) des plaquettes de portlandite, (e et f) des aiguilles d'ettringite et (g et h) des feuillettes de chloroaluminates.....	157
Figure IV- 22: Diffractogrammes issus de l'analyse DRX des poudres de mortiers ayant séjournés dans les cellules a. $C_{tém}$, b. C_{cur} et c. $C_{prét}$	160

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

<i>Tableau I- 1: Composants principaux du clinker</i>	7
<i>Tableau I- 2: Les hydrates usuels du ciment</i>	8
<i>Tableau I- 3: Probabilité de corrosion en fonction de la valeur de la résistivité</i>	21
<i>Tableau I- 4: Etat de corrosion des armatures selon la valeur de pH</i>	22
<i>Tableau I- 5: Valeurs du rapport critique $[Cl^-]/[OH^-]$ relatives à des études menées sur l'acier immergé en milieu simulant le béton.....</i>	27
<i>Tableau I- 6: Valeurs du pourcentage critique C_{crit} en chlorures totaux et libres relatives à des études menées sur du mortier/béton conçu au laboratoire et in-situ.....</i>	29
<i>Tableau I- 7: Résultats de quelques études réalisées sur des inhibiteurs de corrosion testés en milieu simulant et dans le mortier/béton durci</i>	31

Chapitre II : Matériaux, conditions expérimentales et techniques d'études

<i>Tableau II- 1: Composition chimique de l'acier de précontrainte (éléments autres que le fer)</i>	49
<i>Tableau II- 2: Caractéristiques mécaniques de l'acier de précontrainte</i>	49
<i>Tableau II- 3: Solutions préparées pour l'étude réalisée en milieu simulant le béton chloruré</i>	53
<i>Tableau II- 4: Composition chimique du ciment portland type CEM I 42.5N</i>	53
<i>Tableau II- 5: Probabilité de corrosion et potentiel de l'électrode des structures en béton armé selon la norme ASTM C876</i>	56
<i>Tableau II- 6: Composition des solutions contenues dans les différentes cellules de diffusion</i>	72

Chapitre III : Comportement à la corrosion des armatures tendues en présence de l'inhibiteur Na_3PO_4 : Etude en milieu simulant le béton et sur mortier précontraint

<i>Tableau III- 1: Paramètres extrapolés à partir de la modélisation des spectres d'impédance électrochimiques de la figure III-3 par le CEE indiqué à la figure III-5</i>	89
<i>Tableau III- 2: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation des armatures tendues à 80% R_m immergées dans des solutions 0,2% $Ca(OH)_2 + Cl^-$ avec différents rapports R compris entre 0,2 et 1</i>	91
<i>Tableau III- 3: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation de la figure III-9</i>	94

Tableau III- 4: Durée et paramètres acoustiques relatifs à la phase I relevés par mesure acoustique, pour différents rapports $R=[Cl]/[OH]$ en absence et en présence de Na_3PO_4 ...	97
Tableau III- 5: Durée et paramètres acoustiques relatifs à la phase II relevés par mesure acoustique, pour différents rapports $R=[Cl]/[OH]$ en absence et en présence de Na_3PO_4 ...	97
Tableau III- 6: Temps et paramètres acoustiques relatifs à la rupture relevés par mesure acoustique, pour différents rapports $R=[Cl]/[OH]$ en absence et en présence de Na_3PO_4 ...	98
Tableau III- 7: Densités de courants déterminées lors de la rupture de l'acier sous contrainte (80% R_m), pour différents rapports $R=[Cl]/[OH]$ en absence et en présence de Na_3PO_4	98
Tableau III- 8: Pourcentages massiques des éléments détectés dans les spectres EDX de la figure III-16	103
Tableau III- 9: Pourcentages massiques des éléments détectés dans les spectres EDX de la figure III-17	104
Tableau III- 10: Valeurs des résistances à la flexion et à la compression à 28 jours de cure des mortiers témoin et adjuvanté de Na_3PO_4	106
Tableau III- 11: Valeurs d'OCP obtenues aux cycles de mesures des éprouvettes témoins	107
Tableau III- 12: Valeurs d'OCP obtenues aux cycles de mesures des éprouvettes adjuvantées de Na_3PO_4	107
Tableau III- 13: Valeurs de la capacité effective $C_{eff (dl)}$ associée à la double couche, calculées aux différents cycles de mesures pour le mortier précontraint témoin	110
Tableau III- 14: Valeurs de la capacité effective $C_{eff (dl)}$ associée à la double couche, calculées aux différents cycles de mesures pour le mortier précontraint adjuvanté	111
Tableau III- 15: Paramètres électrochimiques extrapolés à partir des voltamogrammes enregistrés aux différents cycles avec le mortier précontraint "témoin"	112
Tableau III- 16: Paramètres électrochimiques extrapolés à partir des voltamogrammes enregistrés aux différents cycles avec le mortier adjuvanté de phosphates	114

Chapitre IV : Evaluation de l'efficacité de Na_3PO_4 sur la corrosion de l'acier de précontrainte moyennant la technique de cellule de diffusion

Tableau IV- 1: Valeurs des grandeurs de l'équation IV-1 ainsi que, des coefficients de diffusion apparents. Cas de cellule $C_{tém}$	127
Tableau IV- 2: Valeurs des grandeurs de l'équation IV-1 ainsi que des coefficients de diffusion apparents. Cas de cellule C_{cur}	127
Tableau IV- 3: Valeurs des grandeurs de l'équation IV-1 ainsi que des coefficients de diffusion apparents. Cas de cellule $C_{prét}$	128
Tableau IV- 4: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation enregistrées avec la cellule $C_{tém}$	132
Tableau IV- 5: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation relatives à la cellule C_{cur}	133
Tableau IV- 6: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation relatives à la cellule $C_{prét}$	134

Tableau IV- 7: Durées de passivité (Δt_{pass}) avant l'amorçage de la corrosion localisée de l'acier de précontrainte, estimées par la technique de cellule de diffusion.	135
Tableau IV- 8: Composition chimique déterminée à partir des spectres EDX des figures IV-6a et IV-6b	137
Tableau IV- 9: Composition chimique déterminée à partir du spectre EDX de la figure IV-7b	138
Tableau IV- 10: Composition chimique déterminée à partir des spectres EDX indiqués à la figure IV-13 (b, d, f)	148
Tableau IV- 11: Composition chimique déterminée à partir du spectre EDX de la figure IV-15b	150
Tableau IV- 12: Composition chimique déterminée à partir du spectre EDX de la figure IV-15d	150
Tableau IV- 13: Composition chimique déterminée à partir des spectres EDX indiqués à la figure IV-16 (a et b).....	152
Tableau IV- 14: Composition chimique déterminée par EDX des faces (A) et (B) relatives au mortier ayant séjourné 200 jours dans cellule $C_{tém}$	154
Tableau IV- 15: Composition chimique déterminée à partir des spectres EDX indiqués à la figure IV-19	155
Tableau IV- 16: Composition chimique déterminée à partir des spectres EDX indiqués à la figure IV-20	156

Liste des symboles et des abréviations

Les symboles

Symbole	Signification	unité
A	activité des ions chlorure dans la solution	-
B	côté de la section carré du prisme en mortier	mm
C _{crit}	pourcentage critique en chlorures	% par poids de ciment
C _{eff(dl)}	capacité effective de la double couche	F.cm ⁻²
D _a	coefficient de diffusion apparent	m ² .s ⁻¹
d _{eff}	épaisseur effective du film passif	cm
E	potentiel d'électrode mesuré	V
E _{corr}	potentiel de corrosion	V
E _{corr a/c}	potentiel de corrosion anodique-cathodique	V
E _{crit}	potentiel critique	V
E _{ocp}	potentiel en circuit ouvert	V
E _p	potentiel de passivation	V
E _{piq}	potentiel de piqûre	V
E _{rep}	potentiel de repassivation	V
E _{tp}	potentiel de transpassivation	V
E ₀	potentiel de référence	V
F	constante de Faraday	C.mol ⁻¹
f	fréquence	Hz
F _c	charge maximale à la rupture en essai de compression	N
F _f	charge à la rupture en essai de flexion	N
I	densité de courant globale	A.cm ⁻²
i _{corr}	densité de courant de corrosion	A.cm ⁻²
i _{pass}	densité de courant de passivation	A.cm ⁻²
i _{piq}	densité de courant de piqûre	A.cm ⁻²
L	distance entre les appuis (machine d'essais mécaniques)	mm
N	nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction anodique	-
n'	nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction cathodique	-
p _c	profondeur critique de piqûre	µm
Q _{dl}	pseudo-capacité de la double couche	Ω ⁻¹ .cm ⁻² .s ^a
R	constante des gaz parfaits	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
R _c	résistance à la compression	MPa
R _e	résistance d'électrolyte	Ω.cm ²
R _f	résistance à la flexion	MPa
R _m	résistance à la rupture	MPa
R _p	résistance de polarisation	Ω.cm ²

R_t	résistance de transfère de charge	$\Omega.cm^2$
S	Pente de l'électrode spécifique aux chlorures	V/decade
T	température	K
Z	module de l'impédance	$\Omega.cm^2$
Z_D	impédance de diffusion	$\Omega.cm^2$
$Z_{0,01Hz}$	module d'impédance mesuré en basse fréquence à 10 mHz	$\Omega.cm^2$
ΔE	différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence	V
ΔI	réponse en courant à la perturbation en potentiel	A
Δt_{pass}	durée de passivité précédant l'amorçage de corrosion	jours
A	coefficient de transfert à l'anode	-
α_{dl}	coefficient de dispersion de la double couche	-
β	coefficient de transfert à la cathode	-
E	constante diélectrique du film passif	-
ϵ_0	permittivité du vide	$F.cm^{-1}$
H	polarisation	V
T	constante de temps ou de relaxation	s
Ω	pulsation de perturbation de l'impédance	$rad.s^{-1}$
Φ	déphasage entre la perturbation en potentiel et la réponse en courant	rad

Les abréviations

CEE	Circuit Electrique Equivalent
CH	Portlandite ($Ca(OH)_2$)
CP	Phosphate de calcium ($Ca_3(PO)_4)_2$
CPE	Elément à Phase Constante
CSC	Corrosion Sous Contrainte
C-S-H	Silicate de calcium hydrate ($3CaO.2 SiO_2.3H_2O$)
C_{cur}	Cellule de diffusion contenant l'inhibiteur en mode curatif
$C_{prét}$	Cellule de diffusion contenant l'inhibiteur en mode prétraitement
$C_{tém}$	Cellule de diffusion témoin
C_2S	Bélite ($2CaO.SiO_2$)
C_3S	Alite ($3CaO.SiO_2$)
C_3A	Aluminate tricalcique ($3CaO.Al_2O_3$)
DRX	Diffraction par les rayons X
E	Ettringite
EA	Emission Acoustique
E/C	Rapport eau/ciment
ECS	Electrode au Calomel Saturée
EDX	Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X

ENH	Electrode Normale à Hydrogène
ESS	Electrode au Sulfate Saturée
E.T	Electrode de Travail immergée dans une cellule de diffusion
FPH	Fragilisation Par Hydrogène
HR	Humidité Relative
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MO	Microscopie Optique
OCP	Potentiel à circuit ouvert ou potentiel libre
R	Rapport des concentrations molaires $[Cl^-]/[OH^-]$
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both ending in rounded, curled ends.

Introduction générale

Le béton est le matériau le plus utilisé dans le domaine du génie civil et demeure, malgré son ancienneté relative, l'objet de plusieurs études visant une meilleure connaissance de son comportement et l'optimisation de son utilisation.

Un béton armé classique trouve ses limites lorsqu'il s'agit de réaliser des structures nécessitant des longueurs de travées importantes. Pour remédier à cela, l'ingénieur Eugène Freyssinet [1] a mis en place la technologie du béton précontraint. Ce procédé consiste à comprimer le béton afin qu'il puisse supporter des sollicitations de traction importantes sans subir des endommagements.

La durabilité des constructions en béton armé et précontraint dépend essentiellement de la tenue des armatures à la corrosion. Cette dernière figure parmi les pathologies les plus fréquentes qui touchent les structures bétonnées. Dans le cas du béton précontraint, le phénomène de corrosion entraîne des coûts de maintenance et de réparation très importants pouvant dans certains cas mettre en cause la stabilité de l'ouvrage et la sécurité des usagers. En effet, comme les armatures sont sujettes à des contraintes très élevées (80% de leur résistance à la rupture), toute réduction de leurs sections causée par la corrosion, la plus faible qu'elle soit, peut engendrer leurs ruptures brutales.

Dans des conditions normales d'utilisation de ce composite, la solution interstitielle du béton enrobant les armatures métalliques se caractérise par un pH alcalin. Ce pH compris entre 12 et 13 permet la formation d'un film à base d'oxydes/hydroxydes de fer, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre [2], à la surface de l'acier, le protégeant ainsi contre la corrosion. Toutefois, l'infiltration d'agents agressifs tels que les chlorures et le dioxyde de carbone à travers les porosités du béton peuvent entraîner la destruction de ce film. La corrosion peut alors se manifester avec la formation de la rouille. L'accumulation des produits de corrosion conduit à un gonflement au niveau du béton qui finit par se fissurer ou éclater.

La lutte contre cette corrosion peut être envisagée par plusieurs techniques et l'emploi des inhibiteurs figure parmi les moyens les plus économiques et prometteurs. De nombreuses études [3]–[5] ont traité l'inhibition de la corrosion dans le béton armé classique. Cependant très peu de travaux, à notre connaissance, se sont intéressés à l'inhibition de la corrosion qui affecte les armatures tendues, d'où l'intérêt de notre travail.

Les objectifs principaux de cette thèse consistent à :

- Etudier l'effet d'un composé phosphaté, ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) en tant qu'inhibiteur préventif sur la corrosion des armatures tendues en milieu simulant le béton chloruré et dans le mortier précontraint.
- Evaluer l'efficacité à long terme de ce même composé, utilisé en mode curatif et en tant qu'agent de prétraitement, par le biais de la cellule de diffusion.

Le présent mémoire est subdivisé en quatre chapitres répartis comme suit :

Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique exhaustive et couvrant les grands axes ayant trait au sujet de thèse tels que la technique de précontrainte dans le béton, les mécanismes de corrosion des aciers de précontrainte, les facteurs influençant leur corrosion, la diffusion des chlorures dans le béton et enfin l'utilisation des inhibiteurs comme moyen de protection contre la corrosion. L'accent a été mis particulièrement sur les phosphates et leur rôle dans l'inhibition de la corrosion des armatures de béton.

Le deuxième chapitre présente les différentes méthodes d'étude et techniques d'analyse, ainsi que les conditions et les dispositifs expérimentaux utilisés.

Le troisième chapitre comprend deux grandes parties. La première a été principalement consacrée à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice du triphosphate de sodium ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) dans un milieu simulant le béton chloruré. L'accent est mis d'une part sur l'effet de cet inhibiteur sur le rapport ou seuil critique $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$ d'amorçage de la corrosion localisée et d'autre part sur les durées des phases d'endommagement du matériau. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de l'effet de l'adjuvant Na_3PO_4 sur les propriétés mécaniques du mortier et sur le comportement à la corrosion des armatures enrobées de mortier précontraint.

Le quatrième et dernier chapitre, vise à tester le pouvoir inhibiteur des phosphates contre la corrosion des aciers de précontrainte à long terme par mesure curative et par prétraitement de l'acier. Pour cela une étude moyennant la technique de la cellule de diffusion a été envisagée.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale et des annexes.

[1] E. Bouchon, « Béton précontraint - Généralités – Matériaux – Pertes de précontrainte », *Ref: TIP253WEB - « Les superstructures du bâtiment »*, 10-févr-2017. .

- [2] R. R. Hussain, « Passive Layer Development and Corrosion of Steel in Concrete at the Nano-scale », *Journal of Civil & Environmental Engineering*, vol. 4, n° 3, p. 1-4, avr. 2014.
- [3] A. Peek, M. G. Ali, et W. Green, « A review of concrete corrosion inhibitors », présenté à Australasian Corrosion Association Conference, Sidney, New South Wales, Australia, 1999.
- [4] J. M. Gaidis, « Chemistry of corrosion inhibitors », *Cement and Concrete Composites*, vol. 26, n° 3, p. 181-189, avr. 2004.
- [5] T. A. Söylev et M. G. Richardson, « Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report », *Construction and Building Materials*, vol. 22, n° 4, p. 609-622, 2008.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Introduction.....	6
II. Le béton	6
II.1. Les composants du béton	6
II.1.1. Le ciment.....	6
II.1.2. L'eau de gâchage	7
II.1.3. Les granulats	7
II.2. Produits issus de l'hydratation du ciment	7
II.3. Béton précontraint.....	8
II.3.1. Définition	8
II.3.2. Fils et/ou câbles de précontrainte	9
II.3.3. Principe de la technique de précontrainte.....	9
III. La corrosion de l'acier dans le béton	11
III.1. L'état passif des armatures	11
III.1.1. Généralités	11
III.1.2. Influence du pH sur la stabilité du film passif	12
III.1.3. Composition et épaisseur du film passif	14
III.2. Dépassement des armatures dans le béton	15
III.3. Corrosion des armatures de précontrainte	16
III.3.1. La forme anodique de la corrosion sous contrainte	18
III.3.2. La fragilisation par hydrogène (FPH)	18
IV. Facteurs influents sur la corrosion des armatures dans le béton.....	19
IV.1. La composition du béton	20
IV.2. Le rapport Eau/ Ciment (E/C)	20
IV.3. La température.....	20
IV.4. L'humidité relative	20
IV.5. La résistivité	21
IV.6. Le dioxyde de carbone : phénomène de carbonatation	21
IV.7. Les ions chlorures et le mécanisme de corrosion par piqûre.....	23
V. Diffusion des chlorures dans le béton	25
V.1. Phénomènes de transport dans le béton	25
V.2. Modélisation de la diffusion des chlorures	25

V.3. Rapport critique $[Cl^-]/[OH^-]$ d'amorçage de corrosion de l'acier dans un milieu simulant le béton chloruré	27
V.4. Pourcentage critique d'amorçage de corrosion de l'acier dans le béton durci	28
VI. Inhibition de la corrosion des armatures dans le béton	29
VI.1. Définition et classification des inhibiteurs	29
VI.2. Les inhibiteurs utilisés dans le béton.....	30
VI.3. Inhibition de la corrosion des armatures par les phosphates	32
VI.4. Conclusion.....	34
VII. Références bibliographiques.....	36

I. Introduction

Ce chapitre présente les données bibliographiques nécessaires pour la mise en contexte de cette étude. Il traite principalement, la corrosion des armatures dans le béton, en particulier le cas des armatures tendues, les facteurs qui influencent ce phénomène, la diffusion des chlorures et l'utilisation des inhibiteurs comme moyen de protection contre la corrosion. Notons que, dans la partie inhibition l'accent sera mis sur l'utilisation des phosphates.

II. Le béton

Le béton est un matériau composite obtenu par mélange de sable, de granulats, de ciment, d'eau et éventuellement d'adjuvants. Sa mise en forme se fait par moulage. Il en résulte une roche artificielle dure dont la prise se fait grâce au ciment. Le béton est doté d'une bonne résistance à la compression contrairement à sa résistance à la traction médiocre d'où son association avec des armatures métalliques. Le matériau est appelé ainsi béton armé.

II.1. Les composants du béton

II.1.1. Le ciment

Le ciment est le liant hydraulique le plus utilisé dans la préparation du béton. Actuellement le ciment est fabriqué à partir de calcaire et d'argile. Le broyage et la cuisson de ces éléments à très haute température (1450°C) conduisent à une roche artificielle appelée clinker, à laquelle du gypse ($\sim 5\%$) et d'autres constituants secondaires ($< 5\%$) sont rajoutés (Fig. I-1). La composition du clinker est donnée par le tableau I-1.

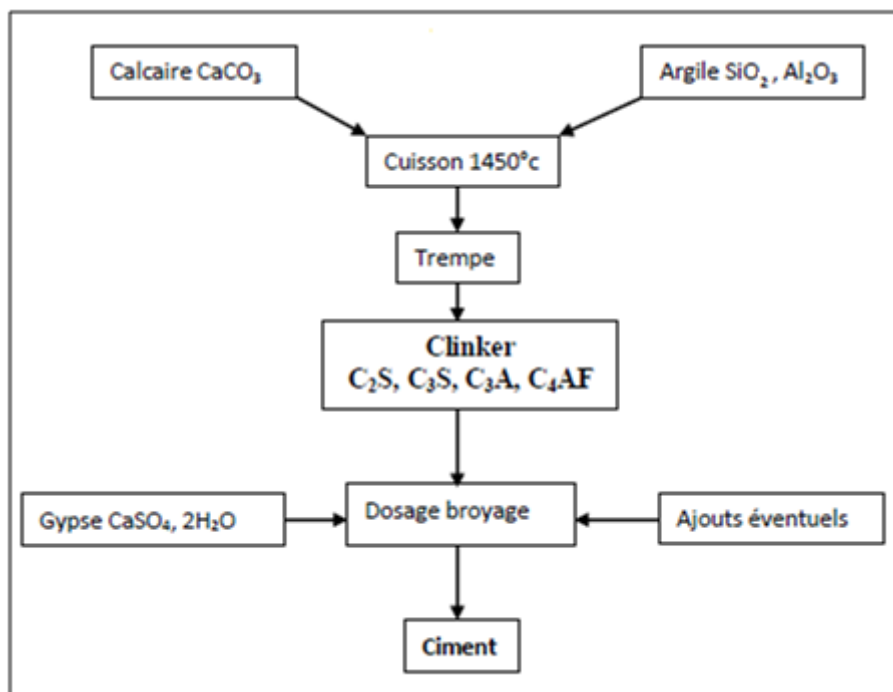


Figure I- 1: Schéma du procédé de fabrication du ciment [1]

Tableau I- 1: Composants principaux du clinker [2]

Nom du composé et formule chimique	Abréviation	Pourcentage (%)
Silicate tricalcique ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	C_3S	60 – 65
Silicate dicalcique ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	C_2S	20 – 25
Aluminate tricalcique ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	C_3A	5 – 10
Ferro-aluminate tétracalcique $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5 – 10

II.1.2. L'eau de gâchage

L'eau de gâchage joue un rôle très important dans la formulation du béton. Elle assure deux fonctions principales : une fonction physique conférant au béton frais les propriétés rhéologiques d'un liquide et une fonction chimique en tant qu'agent responsable du développement des réactions d'hydratation du ciment et de la prise [3].

Quelle que soit la nature du ciment employé, la quantité d'eau de gâchage joue ultérieurement un rôle important sur la qualité, la résistance et la compacité du béton. En effet, elle est liée directement à la porosité de ce matériau [4]. En outre, la quantité de sels dissous dans l'eau de gâchage, ne doit en aucun cas être à l'origine du gonflement du béton ou à la corrosion des armatures. L'eau potable ou celles ayant une composition proche sont les plus indiquées pour le béton armé classique ou précontraint.

II.1.3. Les granulats

Il s'agit de sable et de gros granulats qui font le squelette inerte du béton. Le sable est généralement composé de silice et de silicates ; la taille des grains s'étend de 0,05 à 5 mm environ. Quant aux gros granulats, ils proviennent en générale de roches calcaires (CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Ca}(\text{MgCO}_3)_2$).

II.2. Produits issus de l'hydratation du ciment

Au cours de son hydratation, le ciment réagit chimiquement avec l'eau. Les composés anhydres du ciment, légèrement solubles, passent en solution pour donner différentes espèces ioniques. Ces ions se transforment en hydrates lorsque leur produit de solubilité est dépassé. Le tableau I-2 rassemble les hydrates usuels du ciment [2].

Tableau I- 2: Les hydrates usuels du ciment

Nom de l'hydrate	Abréviation cimentière
Silicate de calcium hydraté	C-S-H
Portlandite	CH
L'hydroxyde d'aluminium	AH ₃
L'acide silicique (ou silice hydraté)	SH ₂
Aluminate bicalcique hydraté	C ₂ AH ₈
Aluminate tricalcique hydraté	C ₃ AH ₆
La géhlénite hydratée ou alumino-silicate de calcium hydraté	C ₂ ASH ₈
Ettringite	C ₃ A.3CS.H ₃₂
Monosulfo-aluminate de calcium hydraté	C ₃ A.CS.H ₁₂

Les produits d'hydratation majeurs sont les silicates de calcium hydratés C-S-H et la portlandite Ca(OH)₂ ou CH [5]–[7]. Les quantités de C-S-H et de Ca(OH)₂ formées dépendent essentiellement du rapport eau/ciment noté E/C et du temps d'hydratation. Une pâte de ciment durcie ordinaire contient 50 à 70% de C-S-H et 25 à 27% de Ca(OH)₂. Les C-S-H constituent la phase hydratée la plus importante dans la pâte de ciment durci dont vont dépendre les principales propriétés mécaniques du matériau. La portlandite, est le composé responsable de la forte alcalinité du béton (12,4 < pH béton < 13,5). Cette basicité va assurer la passivation des armatures en acier du béton armé. Toutefois, la portlandite présente un effet néfaste sur les propriétés physiques de la pâte de ciment, puisqu'elle est plus soluble que le gel C-S-H. La portlandite impose un pH d'environ 12,5 à la solution interstitielle. Lorsque cette phase est totalement solubilisée, ce sont les C-S-H qui fixent le pH (10,5 < pH < 12,5). C'est donc la phase la plus soluble qui impose le pH jusqu'à sa dissolution totale. D'autre part, la composition chimique de la solution dépend également du type de ciment employé et de l'âge du béton [8], [9].

II.3. Béton précontraint

II.3.1. Définition

Le béton précontraint est un matériau de construction composite, figurant parmi les différents types de béton (béton armé, béton aggloméré etc...). Il est préalablement soumis à des contraintes de compression qui s'opposent aux contraintes de traction créées par des charges externes, une fois la structure est en service [10].

II.3.2. Fils et/ou câbles de précontrainte

Les aciers utilisés dans l'élaboration du béton précontraint sont des fils et/ou câbles de précontrainte riches en carbone avec un pourcentage qui est proche de 0,8%. Ceci leur confère une bonne résistance aux sollicitations mécaniques élevées. Les fils de précontrainte sont fabriqués à partir de fils machine dont le diamètre est voisin de 10~11 mm. Ces fils machine sont déformés plastiquement et leur section est réduite soit par un laminage à chaud (Fig. I-2a), soit par un tréfilage à température ambiante (Fig. I-2b). Le laminage est réalisé par compression continue au passage entre deux cylindres tournant dans des sens opposés. Le tréfilage consiste à faire passer le fil machine, sous l'action d'une traction continue, à travers une filière composée d'une monture en acier et d'un noyau dur en carbure de tungstène ou en diamant [11]. Le passage du matériau à travers cette filière a aussi pour effet d'orienter la structure métallique et de maximiser ainsi la résistance à la rupture qui devient comprise entre 1800 et 2100 MPa. Les fils de précontrainte obtenus à la fin du processus d'élaboration ont des diamètres compris entre 3 et 6 mm. Leur microstructure est composée majoritairement de perlite mais aussi de ferrite libre et cémentite primaire.

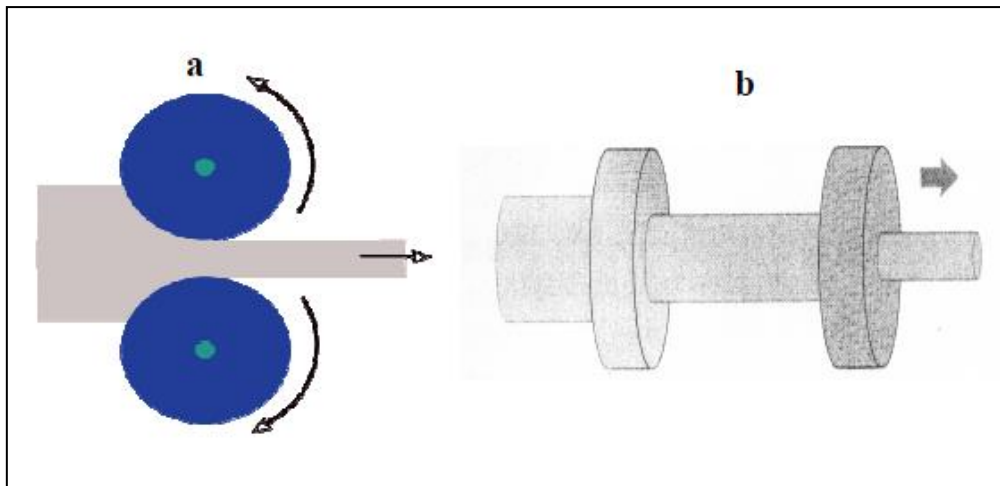


Figure I- 2: Processus d'élaboration des aciers de précontrainte : (a) laminage et (b) tréfilage [12]

II.3.3. Principe de la technique de précontrainte

La précontrainte est une technique qui a pour but de soumettre le béton à des contraintes préalables de compression telles qu'une fois en service, elles s'opposent aux contraintes de traction créées par les charges et maintiennent le béton en état de compression [10]. Le béton, matériau qui présente une faible résistance à la traction, se trouve ainsi utilisé au mieux de ses possibilités en ne travaillant qu'en état de compression.

La précontrainte peut être appliquée au béton soit par pré-tension, soit par post-tension des armatures.

- **Principe de la pré-tension** : Les fils ou les torons sont tendus avant le bétonnage (figure I-3). Le béton est ensuite mis en place au contact de ces câbles « pré-tendus » auxquels il va se trouver lié. Lorsque le béton est suffisamment durci (résistance à la compression d'au moins 25 MPa), la tension exercée sur les câbles est libérée. Celle-ci se transmet au béton par adhérence, engendrant ainsi sa compression. La destination essentielle de la pré-tension est le bâtiment (poutres, poutrelles,...)

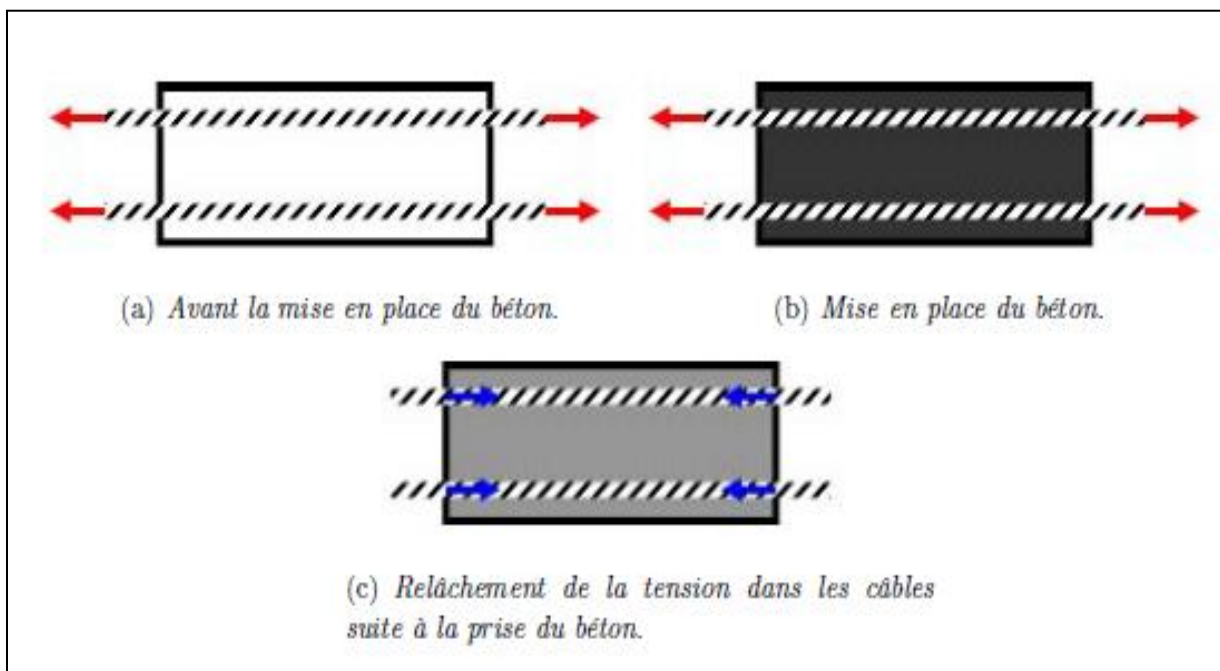


Figure I- 3: Technique de précontrainte par pré-tension [13]

- **Principe de la post-tension** : La précontrainte est appliquée après le coulage du béton (Fig. I-4). Les armatures, qui doivent coulisser librement dans le béton, sont disposées dans des conduits et s'appuient sur les extrémités de la pièce à pré-contraindre par l'intermédiaire de systèmes d'ancrage. La mise en tension des câbles est réalisée une fois le béton a acquis une résistance suffisante lui permettant de supporter les efforts de compression auxquelles il est alors soumis. La précontrainte par post-tension est souvent associée aux ouvrages d'art, particulièrement les ponts à grande portée.

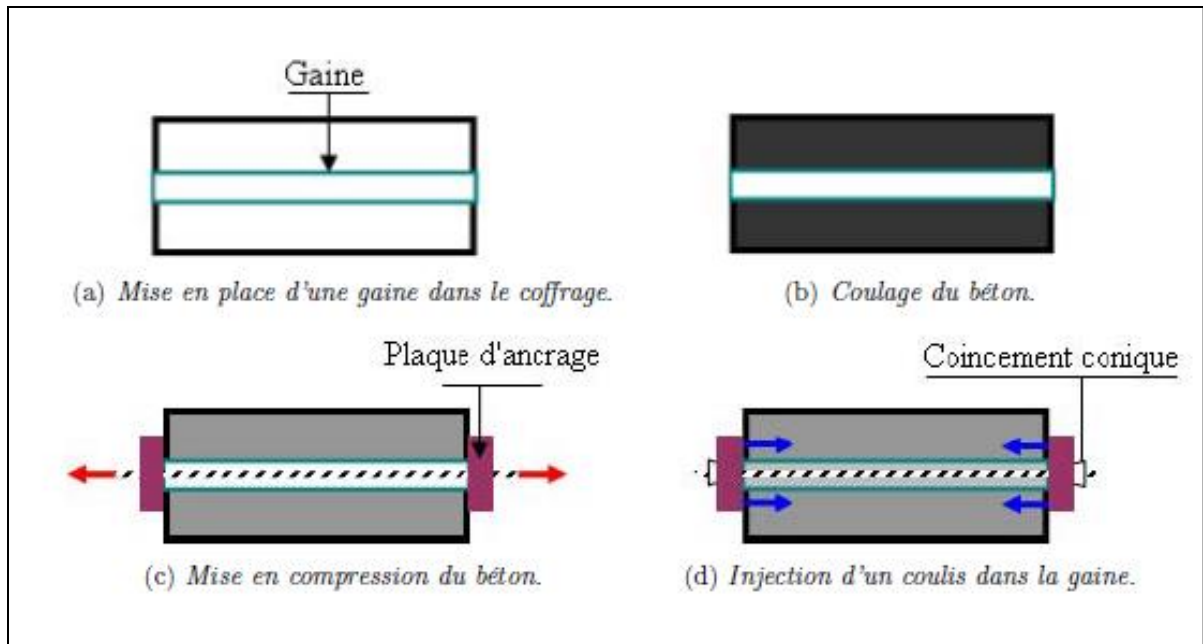


Figure I- 4: Technique de précontrainte par post-tension [13]

III. La corrosion de l'acier dans le béton

III.1. L'état passif des armatures

III.1.1. Généralités

Un métal est dit dans un état passif lorsque sa surface est recouverte d'une fine couche d'oxydes adhérente capable de le protéger contre la corrosion.

Dans le cas des alliages métalliques passivables, le tracé de la courbe de polarisation anodique (Fig. I-5) montre que, la zone de passivité est située entre une zone d'activité et une zone de transpassivité. Dans le domaine d'activité, la densité de courant anodique, appelé aussi de dissolution, augmente avec le potentiel pour atteindre un maximum au niveau d'un potentiel dit critique E_{crit} . Au delà de ce potentiel, une chute de la densité de courant est observée. Un potentiel de passivation E_p marque la fin de ce premier domaine et le début du domaine de la passivation. Ce dernier se caractérise par une très faible variation du courant anodique avec le potentiel et il s'étend jusqu'au potentiel de transpassivation E_{tp} . À partir d' E_{tp} la densité de courant augmente ce qui traduit la rupture du film passif, devenu instable et le début de la zone de transpassivité.

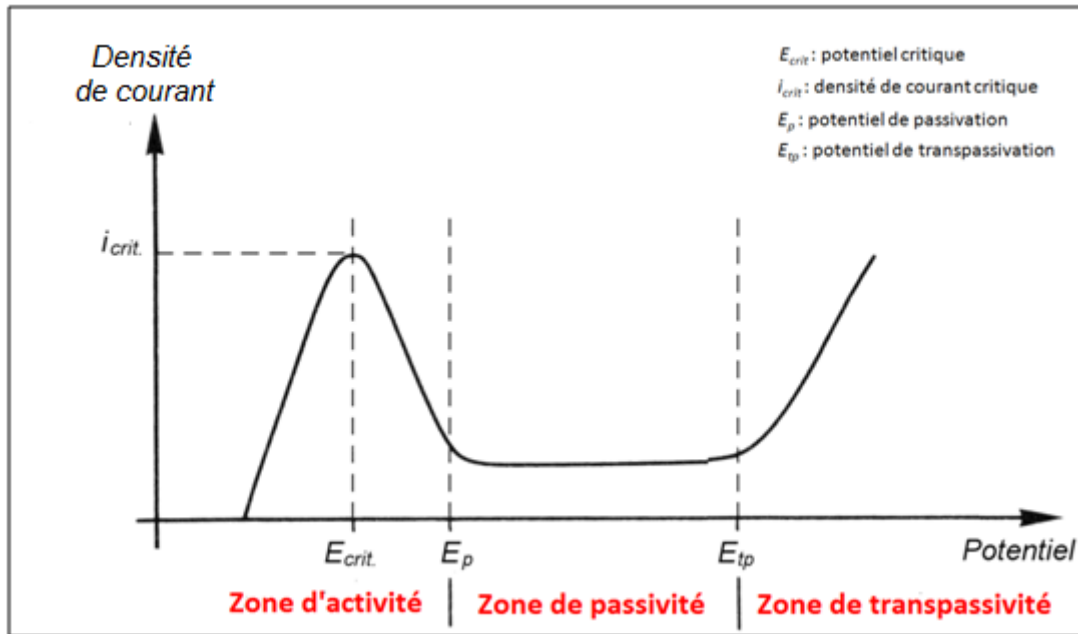


Figure I- 5: Courbe de polarisation anodique type d'un alliage métallique passivable

[14]

Il existe deux modes selon les lesquels un métal peut devenir à l'état passif [15] :

- La passivation anodique : par augmentation du potentiel de l'électrode métallique vers des valeurs plus élevées.
- La passivation chimique ou spontanée : en présence d'une concentration relativement importante d'un agent oxydant dans la solution adjacente au métal.

III.1.2. Influence du pH sur la stabilité du film passif

Le diagramme de Pourbaix du fer à $T=25^{\circ}\text{C}$, présenté par la figure I-6, permet de définir le domaine de passivité du fer en fonction du potentiel du métal et le pH du milieu.

La passivité du fer est assurée dans un large intervalle de potentiel et pour des valeurs de pH supérieures à 8. Elle est très aisée pour des pH basiques situés entre 10 et 12.

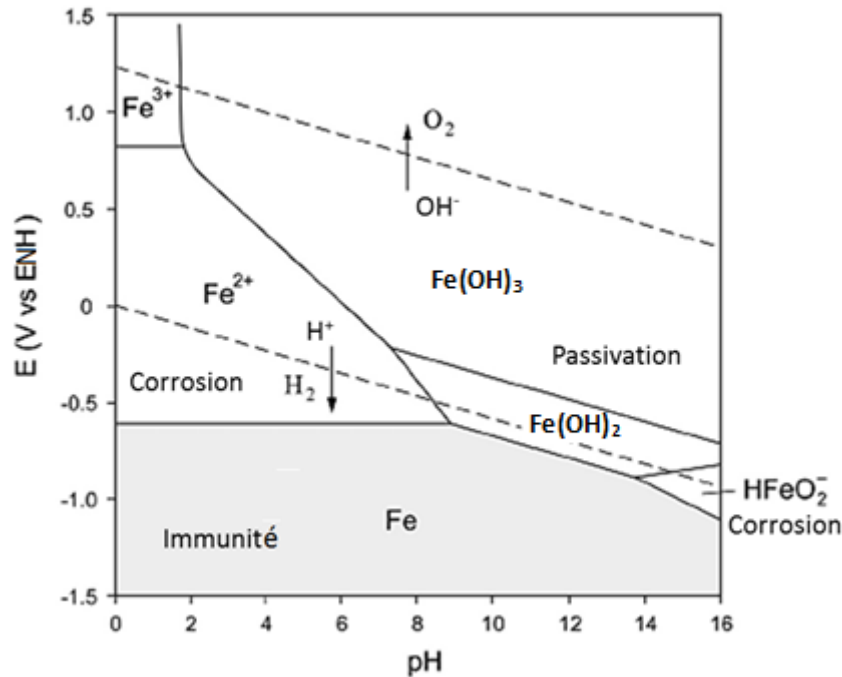


Figure I- 6: Diagramme E-pH simplifié du système Fe-H₂O à T=25°C

[16]

La passivation résulte de la formation d'oxyde et/ou d'hydroxyde de fer tels que Fe(OH)₂ et Fe(OH)₃. Ces composés protègent le métal de la corrosion et réduisent considérablement la vitesse de dissolution métallique. Pour pH < 8, la corrosion du fer entraîne l'apparition des espèces ioniques Fe²⁺ et Fe³⁺.

La densité de courant anodique de dissolution du métal est fortement liée au pH de la solution dans laquelle le matériau est immergé. Un exemple de cette dépendance est illustré par la figure I-7. En effet, cette figure montre que la densité de courant anodique de fer immergé dans une solution 0,5M de phosphates diminue avec l'augmentation du pH. Parallèlement à cette chute de la densité de courant de dissolution, le plateau de passivation devient de plus en plus large. Selon N.Sato [17] ce comportement est expliqué par la diminution de la solubilité des hydroxydes de fer qui donc deviennent plus stables et précipitent à la surface métallique. Ainsi dans le cas des structures en béton, la passivité des armatures est assurée grâce à la forte basicité de la solution interstitielle présente à leur voisinage. La présence de l'oxygène dissous dans la phase alcaline du béton est également importante pour l'entretien du film passif [18].

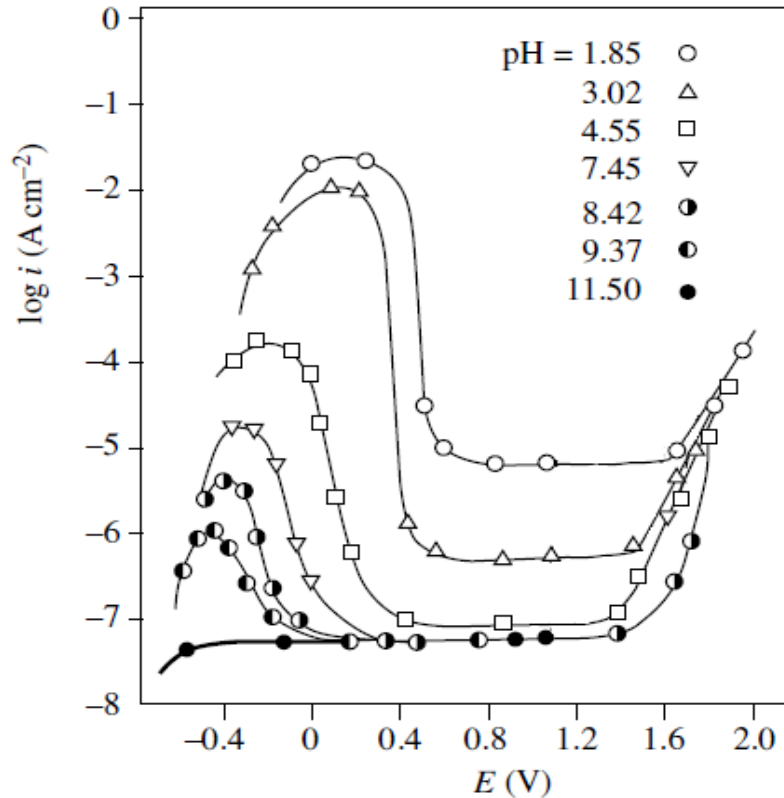


Figure I- 7: Evolution des courbes de polarisations anodiques d'une électrode de fer immergée dans une solution 0,5M de phosphates à différents pH

[17]

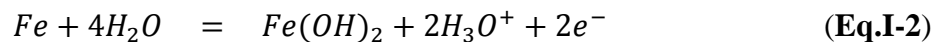
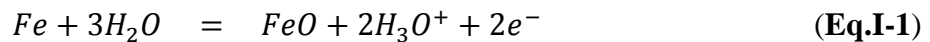
III.1.3. Composition et épaisseur du film passif

Les caractéristiques physico-chimiques de la couche passive sont étroitement liées aux différents facteurs tels que, le substrat métallique, les traitements subis par le métal et le milieu dans lequel le matériau est immergé [19]. Par conséquent, la structure et la composition de cette couche n'ont pas un caractère définitif mais sont susceptibles d'évoluer lors de toute modification du milieu.

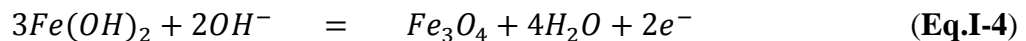
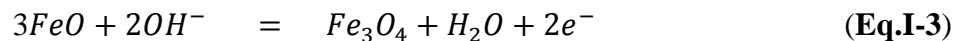
Afin de caractériser la couche passive établie à la surface de l'acier, de nombreux auteurs ont travaillé dans un milieu aqueux simulant la solution interstitielle du béton [20]–[25] tout en utilisant aussi bien des techniques électrochimiques que des techniques d'analyse de l'état de surface. Les résultats obtenus de la plupart des études ont montré que les films formés étaient de très faibles épaisseurs ne dépassant pas une dizaine de nm [22], [24], [25].

Malgré les nombreuses études qui ont été menées sur les films passifs, leur composition exacte demeure mal connue et fait encore objet de discussions [26]. Selon certains auteurs [21], [24], [25] le film passif a une structure tridimensionnelle et il est constitué de deux couches dans lesquelles l'élément fer se présente avec différents degrés d'oxydation. La

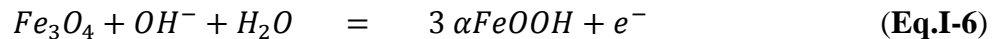
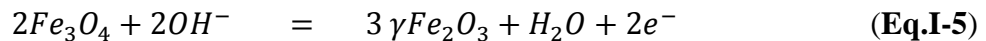
couche interne est riche en oxydes de fer (II) et en magnétite qui est un oxyde de fer (II, III) de formule Fe_3O_4 . Tandis que, la couche externe est formée principalement d'oxydes de fer (III) tels que la maghémite ($\gamma-Fe_2O_3$), la goethite ($\alpha-FeOOH$) et la lépidocrocite ($\gamma-FeOOH$). Dans leur étude réalisée en milieu basique (1M NaOH), Joiret [21] et al ont montré que, l'existence d'une phase ou d'une autre dans le film passif dépend du potentiel appliqué à l'électrode en acier. Ainsi pour des valeurs de potentiel comprises entre -1,2V/ECS et -0,7/ECS, les espèces FeO et $Fe(OH)_2$ se forment respectivement selon les équations I-1 et I-2 :



Pour des valeurs de potentiels situées entre -0,9V/ECS et -0,5V/ECS la magnétite est obtenue par oxydation des espèces riches en fer II selon les équations I-3 et I-4 :



La magnétite s'oxyde à des potentiels plus anodiques ($E > -0,5V/ECS$) pour donner la maghémite et/ou la lépidocrocite respectivement selon les équations I-5 et I-6 :



D'autres auteurs [27] stipulent que lorsque le béton frais est coulé autour d'un acier initialement rouillé (par exposition naturelle à l'atmosphère), une réaction aurait lieu entre l'oxyde de fer et la Portlandite $Ca(OH)_2$, lors de l'hydratation du ciment, pour former une couche protectrice de ferrite de calcium ($4CaO, Fe_2O_3, 13H_2O$).

III.2. Dépassivation des armatures dans le béton

La dépassivation ou la rupture du film passif se produit suite à la diminution de l'alcalinité de la solution interstitielle du béton [28], [29]. Ainsi, les oxydes et/ou les hydroxydes protecteurs initialement formés à la surface de l'acier deviennent moins stables, ce qui le rend susceptible à la corrosion [30]. Souvent la dépassivation des armatures se produit par l'action de deux agents : le dioxyde de carbone CO_2 (carbonatation) et les ions chlorure. Par ailleurs, des études récentes [31], [32] ont montré l'influence non négligeable des ions sulfate sur la passivation des armatures métalliques.

Selon Tuutti [33], la corrosion des armatures dans le béton se déroule en deux phases (Fig. I-8) :

- La première phase est caractérisée par un état passif de l'armature métallique. Lors de cette période, la solution alcaline dans les pores du béton, produit une oxydation rapide en surface de l'acier pour former une couche protectrice stable appelée film passif [34], [35]. Par conséquent la vitesse de corrosion devient faible et se limite à quelques microns par an. La fin de cette première phase est marquée par la dépassivation de l'acier, survenant à un temps t_d et engendrée par la pénétration d'espèces agressives dans le béton.
- La deuxième phase où la corrosion est dite « à l'état actif » a lieu suite à la modification de la composition de la solution interstitielle au voisinage de l'armature. Les oxydes et hydroxydes produits par des réactions d'oxydation à la surface de l'acier, commencent à s'accumuler. La formation de ces produits d'oxydation expansifs va alors entraîner un gonflement qui finira par provoquer la fissuration de l'enrobage de béton à un temps t_{f1} . Un tel comportement conduit à une accélération de la corrosion par la création de nouveaux chemins préférentiels pour les agents agressifs [36].

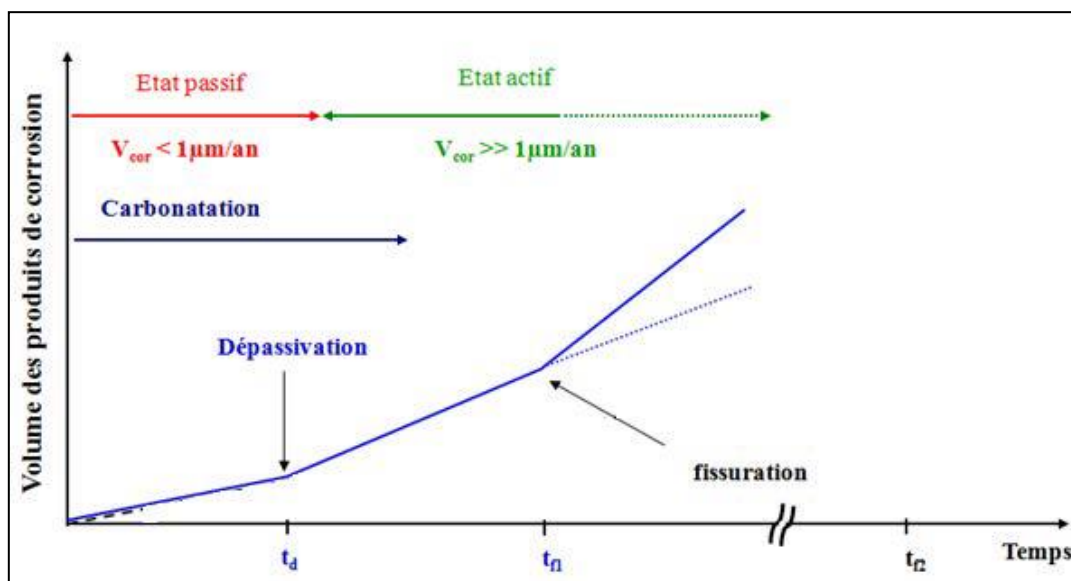


Figure I- 8: Diagramme de Tutti présentant les étapes de dégradation d'une armature de béton armé, t_d date de dépassivation, t_{f1} date d'apparition de la première fissure

III.3. Corrosion des armatures de précontrainte

Les armatures de précontrainte sont généralement sujettes à deux types de corrosion. La corrosion généralisée et la corrosion sous contrainte. Le premier type de corrosion n'a pas

souvent d'impact majeur sur la tenue du câble tant que, sa section utile demeure supérieure à la section minimale supportant la contrainte appliquée [37]. Cependant, le deuxième mode de corrosion est le plus dangereux, puisqu'il provoque la rupture brutale et inattendue des armatures.

La corrosion sous contrainte (CSC), encore appelée fissuration sous contrainte, est un phénomène qui se manifeste par l'amorçage et la propagation de fissures sous l'action conjointe d'un environnement corrosif et d'une contrainte mécanique (statique ou lentement variable) appliquée au matériau.

Il est admis depuis les années 60-70 que le phénomène de CSC suit trois phases :

- Amorçage des fissures ;
- Fissuration lente et discontinue ;
- Propagation brutale et rupture fragile ou semi-fragile après avoir dépassé le coefficient de contrainte critique du matériau

L'amorçage de fissures résulte d'une attaque initiale de corrosion localisée pouvant se produire au niveau de certaines imperfections de surface du métal et engendrer la création d'une piqûre.

Lorsque celle-ci atteint une profondeur critique, la fissure est amorcée.

Pour les aciers riches en carbone, les valeurs critiques des fissures reportées dans la littérature dépendent des conditions expérimentales. S. Ramadan [12] a rapporté une valeur critique de fissure entre 0,3 et 0,9 mm en présence de 200 ppm de Cl^- et à $\text{pH}=12$. D'autres chercheurs [38], [39] indiquent que la valeur critique de fissure varie entre 0,14 et 0,7 mm en milieu hydrogénocarbonate de sodium à $\text{pH} 8,3$.

Plusieurs types de mécanismes sont proposés pour rendre compte de la propagation d'une fissure de CSC et ils sont communément classés en deux types :

- Les mécanismes anodiques dans lesquels la réaction anodique de la dissolution du matériau est à l'origine de la propagation de la fissure.
- Les mécanismes cathodiques dont la forme la plus connue est la fragilisation par hydrogène.

Pour une armature de précontrainte, la propagation d'une fissure de CSC se fait par synergie entre les mécanismes de dissolution et la fragilisation par l'hydrogène du métal [27]. La vitesse de propagation de la fissure est donc gouvernée à la fois par la vitesse de dissolution ainsi que par la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans l'acier.

III.3.1. La forme anodique de la corrosion sous contrainte

Différents modèles ont été proposés pour décrire les mécanismes anodiques de la CSC. Le modèle le plus connu est celui de la dissolution électrochimique adopté par Logan [40] et Ford [41]. Il s'agit d'un processus itératif où il y a une compétition entre les phénomènes de dissolution et de repassivation. L'ensemble des étapes de ce mécanisme est illustré par la figure I-9.

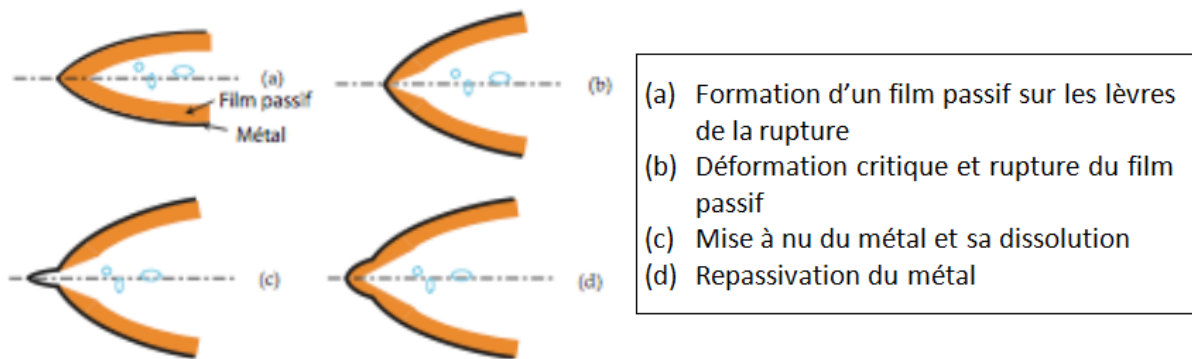


Figure I- 9: Schéma descriptif du mécanisme anodique par "dissolution électrochimique" de la CSC [13]

Ces itérations sont donc gouvernées par les vitesses de dissolution et de passivation. Trois cas sont possibles :

- La repassivation du métal mis à nu est plus rapide que la dissolution et le phénomène de corrosion n'a pas le temps d'être créé.
- La cinétique de dissolution du métal est plus grande que la cinétique de repassivation. La corrosion n'est plus localisée et elle atteint le matériau à plus grande échelle.
- La vitesse de repassivation et de corrosion sont sensiblement les mêmes, par conséquent la dissolution localisée est moins importante.

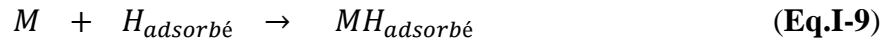
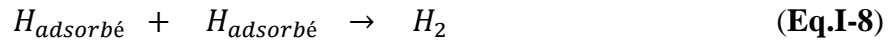
III.3.2. La fragilisation par hydrogène (FPH)

La fragilisation par hydrogène (FPH), compte parmi les causes les plus importantes derrière la rupture des matériaux. Grâce à sa taille sensiblement identique à celle des sites interstitiels du fer, l'atome d'hydrogène a la capacité, de diffuser et de migrer à l'intérieur du métal. L'absorption de cet atome par le réseau métallique se fait en deux étapes [15] :

- Adsorption chimique de l'atome d'hydrogène selon l'équation I-7 :



- Recombinaison et dégagement de $H_2(g)$ sur la surface du matériau (Eq. I-8) ou pénétration dans le métal (Eq. I-9) :



La FPH des aciers eutectoïdes utilisés dans la fabrication des armatures de précontrainte a fait l'objet de nombreuses études. Toribio et ses collaborateurs [42] ont étudié la diffusion de l'hydrogène à travers des défauts présents dans la microstructure de l'acier formé essentiellement de perlite. Ils ont montré que, les atomes d'hydrogène se recombinent entre les lamelles de perlite et conduisent, sous l'influence de la contrainte, à la rupture du matériau (Fig. I-10). Dans une autre étude Toribio [43] indique que l'hydrogène diffuse directement entre les lamelles de perlite, provoquant le délaminage du matériau.

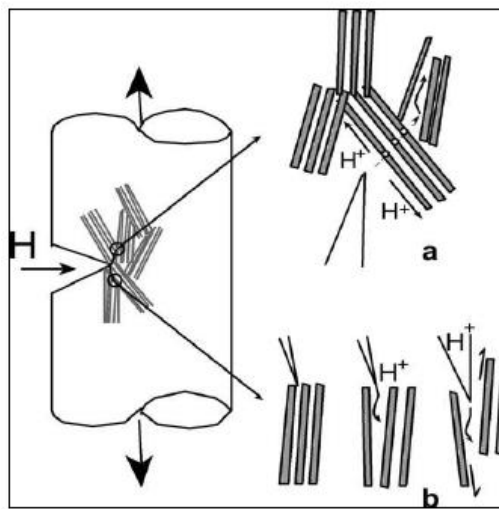


Figure I- 10: Modélisation de la FPH d'un acier à microstructure perlitique, (a) pénétration de l'hydrogène à travers les défauts présents dans la microstructure, (b) délaminage de l'acier [12]

IV. Facteurs influents sur la corrosion des armatures dans le béton.

La corrosion des armatures dans le béton dépend aussi bien des paramètres propres à l'acier et au béton que des propriétés existantes à leur interface. Les facteurs environnementaux (humidité, température, dioxyde de carbone, ions chlorure) ne peuvent pas affecter directement le processus de corrosion mais ils peuvent causer des dégradations du béton et accélérer l'entrée d'espèces agressives. Ces dernières rendent corrosive la solution interstitielle entourant l'acier. D'autres facteurs comme la composition du béton, l'entrée des polluants gazeux acides, les additions minérales et le rapport E/C sont également responsables de la corrosion des armatures.

IV.1. La composition du béton

La protection que le béton confère aux armatures métalliques est due, d'une part, au pH élevé de sa solution interstitielle (12~13,5) et d'autre part à son rôle de barrière contre la pénétration des agents agressifs. Le choix de la formulation du béton et de la nature de ses principaux constituants forment une approche pour augmenter sa résistance à la dégradation. Ainsi toutes modifications de la formulation d'un béton produisant une augmentation de sa compacité ou une réduction de sa perméabilité ont généralement un effet favorable sur la résistance à la corrosion. La présence d'additifs tels que les cendres volantes, la fumée de silice ou encore le laitier de haut fourneau dans la formulation du béton a généralement un effet bénéfique sur le matériau [44]. Ces additifs produisent une très nette diminution de la perméabilité, du coefficient de diffusion et de la conductivité du béton. L'augmentation de la compacité provoquée par les ajouts minéraux, utilisés en quantité suffisante, peut annuler les effets néfastes aussi bien de la diminution du pH interne du béton que de l'accroissement de la teneur de C_3A .

IV.2. Le rapport Eau/ Ciment (E/C)

Le rapport E/C a une très grande influence sur la porosité du béton : plus il est important, plus la porosité du béton est grande, facilitant ainsi la pénétration des espèces agressives et par suite la corrosion de l'armature. L'influence du rapport E/C est bien plus importante que le type de liants utilisés. Dans leur étude, Kobayashi et al [45] ont montré que, le coefficient de diffusion d'oxygène devient plus important avec l'augmentation du rapport E/C. Goto et al [46] ont révélé que la perméabilité est sensiblement réduite pour un taux E/C inférieur à 0,45.

IV.3. La température

Selon la littérature, la variation de la température a une influence sur la vitesse de corrosion dans le béton. Uhlig [47] a rapporté que, la vitesse de corrosion, en situation de corrosion active, est doublée lorsque la température augmente de 10 à 20°C. Par ailleurs, L'augmentation de la température de 20 à 70 C° conduit à une réduction du seuil de chlorure nécessaire pour amorcer la corrosion [47]. Le changement de température influence également le degré de saturation (humidité relative) et la résistivité du béton [48]. Ainsi l'effet couplé de ces paramètres doit être considéré.

IV.4. L'humidité relative

L'effet du taux d'humidité ou degré de saturation en eau dans le béton est un élément important car la vitesse de corrosion de l'acier en dépend fortement. Ce paramètre a une

influence directe sur la conductivité et la résistivité du béton ainsi que, sur la diffusion d'oxygène dans le matériau. La corrosion des armatures en milieu insaturé a fait l'objet de nombreuses études [33], [49]–[51]. Celles-ci ont montré l'existence d'un degré d'humidité relative critique voisin de 60%, au-dessous duquel aucune corrosion notable ne se produit. L'humidité relative la plus favorable à l'apparition de la corrosion varie entre 70% à 80% [52]. Plus le taux d'humidité augmente, plus la conductivité du béton devient importante. Cependant, dans ces conditions, la diffusion de l'oxygène vers les armatures devient de plus en plus difficile.

Dans le cas des structures ou parties des structures immergées, la corrosion des aciers ne constitue généralement pas un problème majeur puisque l'oxygène ne parvient que très difficilement à atteindre les armatures.

IV.5. La résistivité

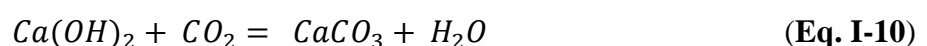
La résistivité affecte d'une manière significative la corrosion des armatures dans le béton. Ce paramètre dépend de la composition de la solution interstitielle, de la microstructure du béton (taille et distribution des pores), de l'humidité, de la teneur en sels ainsi que, de la température. La valeur de résistivité dans le béton se situe le plus souvent entre 10^3 et 10^7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Le tableau I-3 présente la corrélation entre la résistivité mesurée du béton et la probabilité de corrosion des armatures [53].

Tableau I- 3: Probabilité de corrosion en fonction de la valeur de la résistivité [53]

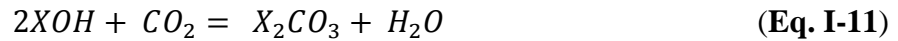
Résistivité du béton ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Probabilité de corrosion
< 5	Corrosion quasi-certaine
5 – 12	Corrosion probable
> 12	Corrosion improbable

IV.6. Le dioxyde de carbone : phénomène de carbonatation

La carbonatation est une réaction chimique entre le dioxyde de carbone CO_2 atmosphérique et des constituants de la pâte de ciment hydratée. Le gaz carbonique pénètre par diffusion dans le réseau poreux du béton et réagit avec la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour donner la calcite CaCO_3 selon l'équation I-10 :

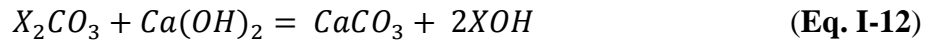


En présence de bases alcalines, telles que NaOH ou KOH, la solubilité de la chaux est relativement faible et la réaction peut se ralentir. Cependant ces bases alcalines se carbonatent elles aussi suivant l'équation I-11 :



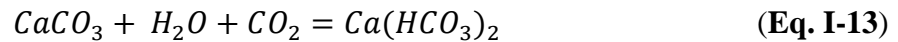
Avec X = Na ou K

La carbonatation des bases alcalines augmente la solubilité de la chaux. Celle-ci peut alors se carbonater en plus grande quantité selon l'équation I-12 :



Avec X = Na ou K

Un excès à la fois de CO₂ et d'eau dans la solution interstitielle engendre une carbonatation totale du béton par dissolution de CaCO₃ et la formation de bicarbonate de calcium selon l'équation I-13 :



L'ensemble des réactions précédentes entraîne une baisse progressive du pH de la solution interstitielle du béton jusqu'à un niveau qui ne permet plus la protection de l'acier. Le tableau I-4 indique l'évolution de l'état de corrosion des armatures en fonction des valeurs de pH atteintes [54].

Tableau I- 4: Etat de corrosion des armatures selon la valeur de pH [54]

pH dans le béton	Etat de corrosion de l'armature
< 9,5	Commencement de corrosion
8	Disparition du film passif formé à la surface d'acier
< 7	Corrosion rapide

La vitesse de carbonatation est fonction de nombreux paramètres dont les plus importants sont la perméabilité et le taux d'humidité relative du milieu ambiant. La vitesse de carbonatation est maximale pour une humidité relative (RH) comprise entre 40% et 80%. La valeur de RH considérée comme la valeur la plus critique est de 60% [55]. Dans les environnements secs, la quantité d'eau est insuffisante pour dissoudre le CO₂, tandis que dans les environnements très humides, la diffusion de CO₂ est considérablement ralentie car le béton est saturé [56].

L'enrichissement du béton en cendres volantes (>30%) et en laitier (>50%) peut augmenter significativement sa vitesse de carbonatation [55].

IV.7. Les ions chlorures et le mécanisme de corrosion par piqûre

La corrosion des armatures engendrée par les ions chlorure est réputée pour être la principale cause de dégradation des structures en béton armée.

Les chlorures présents dans le béton peuvent provenir soit des constituants de béton (eau de gâchage ou agrégats contaminés) [57] soit de l'environnement extérieur (atmosphère marine, sels de déverglaçage, produits chimiques, etc..) [58]. La figure I-11 illustre les différentes formes sous lesquelles ces ions peuvent exister dans la matrice cimentaire.

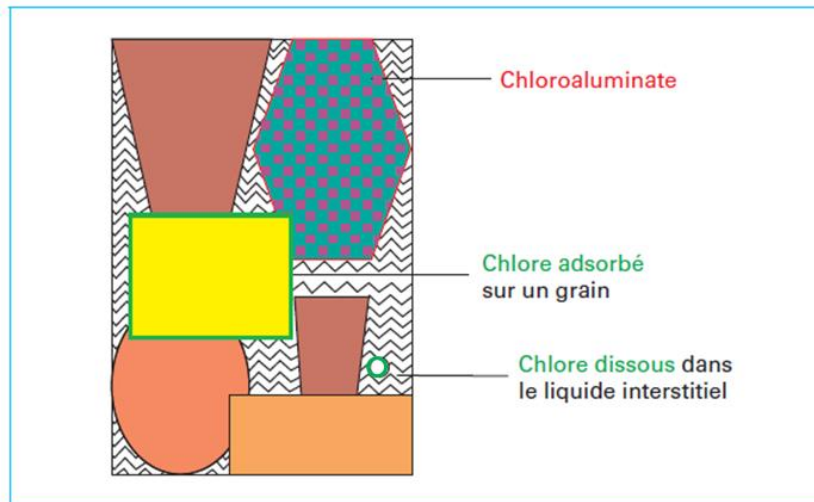
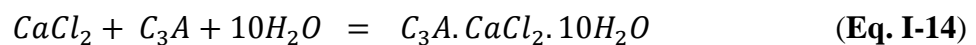


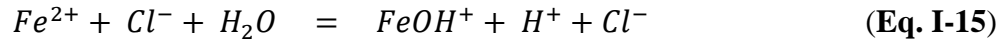
Figure I- 11: Interactions des chlorures avec les constituants du béton [59]

Les chlorures qui pénètrent dans le béton et qui ne sont pas concernés par les phénomènes de corrosion sont appelés chlorures liés. Ces ions peuvent s'adsorber physiquement sur les hydrates de ciment (gel de C-S-H) ou réagir chimiquement avec l'aluminate tricalcique (C_3A) pour former le trichloro-aluminate, composé relativement stable dans le béton, selon la réaction de l'équation I-14 :



Les chlorures libres dissous dans la solution interstitielle du béton sont les seuls responsables de la corrosion des armatures. En effet, lorsqu'ils se retrouvent au voisinage immédiat de l'armature, ces ions provoquent une attaque localisée. La couche passive initialement formée grâce à l'alcalinité du milieu est alors détruite localement et laisse apparaître des zones anodiques. Le reste de la surface qui est encore passivé correspond aux zones cathodiques. Comme celles-ci sont plus étendues que les zones anodiques, la dissolution métallique croît en profondeur plutôt qu'en surface ce qui donne naissance à des piqûres et/ou cavernes. La composition de la solution à l'intérieur de la piqûre est modifiée par rapport à celle de la solution interstitielle qui l'entoure. En effet, les ions chlorures s'associent avec l'ion hydrogène

de l'eau au sein de la piqûre pour former l'acide chlorhydrique selon les équations I-15 et I-16 :

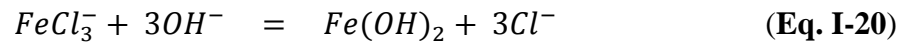
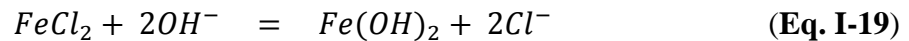


Ces réactions entraînent une acidification du fond de la piqûre et le pH diminue pour atteindre des valeurs entre 3,8 et 5. Les ions chlorure régénérés continuent d'être actifs pendant tout le processus de corrosion qui est ainsi auto-catalysé [60].

Le mécanisme de corrosion des armatures en présence des chlorures est schématisé par la figure I-12. Il implique également la formation de complexes solubles comme le montre les équations I-17 et I-18:



Les ions ferreux Fe^{2+} complexés par les chlorures diffusent hors de la piqûre pour ensuite s'associer avec les ions hydroxydes de la solution interstitielle environnante et donner l'hydroxyde de fer (II) selon les équations I-19 et I-20 :



Tant que la solution à l'intérieur de la piqûre est acide, la dissolution de l'acier reste active et les piqûres croissent en profondeur. Ces dernières continuent de croître si la concentration locale en ions chlorure est suffisante. Si ce n'est pas le cas, la repassivation de l'acier est possible.

Ainsi, il existe une teneur critique en ions chlorure au-delà de laquelle l'attaque localisée est amorcée.

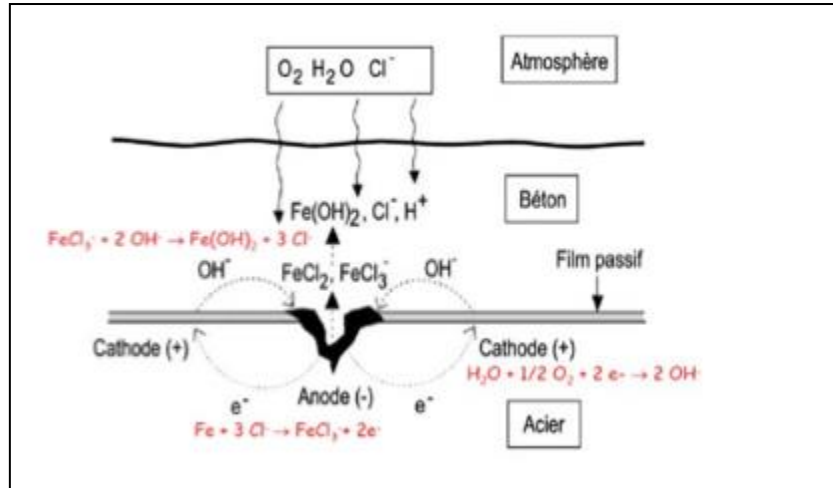


Figure I- 12: Mécanisme de corrosion des armatures dans le béton en présence des chlorures [61]

V. Diffusion des chlorures dans le béton

V.1. Phénomènes de transport dans le béton

Les propriétés de transport dans le béton figurent parmi les critères de sa durabilité. Plus la résistance du béton aux phénomènes de transport est grande, plus sa durabilité est importante.

Il existe trois modes de transport de fluide dans le béton [62]:

- La perméation due à un gradient de pression
- La diffusion sous l'action d'un gradient de concentration
- L'absorption résultant d'une différence de tension de surface dans les capillaires.

Dans le cas des ions chlorures, la pénétration de ces espèces dans le béton se fait essentiellement soit via un entraînement mécanique par l'eau (processus de dessiccation – réhumidification) soit par la diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration [63]. Dans ce dernier cas, la structure en béton est constamment humide.

V.2. Modélisation de la diffusion des chlorures

La vitesse de pénétration des chlorures libres dans les pores du béton varie suivant les conditions d'exposition. De nombreux modèles utilisés pour décrire le processus de diffusion reposent sur la deuxième loi de Fick où la concentration $C(x, t)$ en chlorures, à une profondeur x au bout du temps t , vérifie l'équation I-21 :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad \text{(Eq. I-21)}$$

Avec :

C : La teneur en chlorure (mole/m³)

t : temps (s)

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

x: La profondeur de pénétration (m)

Différentes solutions de l'équation de Fick ont été proposées impliquant une fonction d'erreur [55], [64]–[72]. Dans un milieu semi infini, nous avons l'équation I-22 :

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (\text{Eq.I-22})$$

La solution suivante (Eq. I-23) peut être utilisée avec une bonne approximation pour déterminer le coefficient de diffusion des chlorures dans le béton.

$$\ln C(x, t) = \ln C_0 - \frac{x^2}{4Dt} \quad (\text{Eq.I-23})$$

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

A l'échelle pratique, le coefficient de diffusion est déterminé soit par la technique de cellule de diffusion (sans ou avec application d'un champ électrique), soit par la méthode de profil de concentration (Fig. I-13). Dans les deux cas, la teneur des chlorures libres est mesurée au cours du temps et pour différentes épaisseurs d'enrobage. Le profil de concentration des chlorures obtenus permet d'évaluer leur teneur et d'en déduire leur coefficient de diffusion.

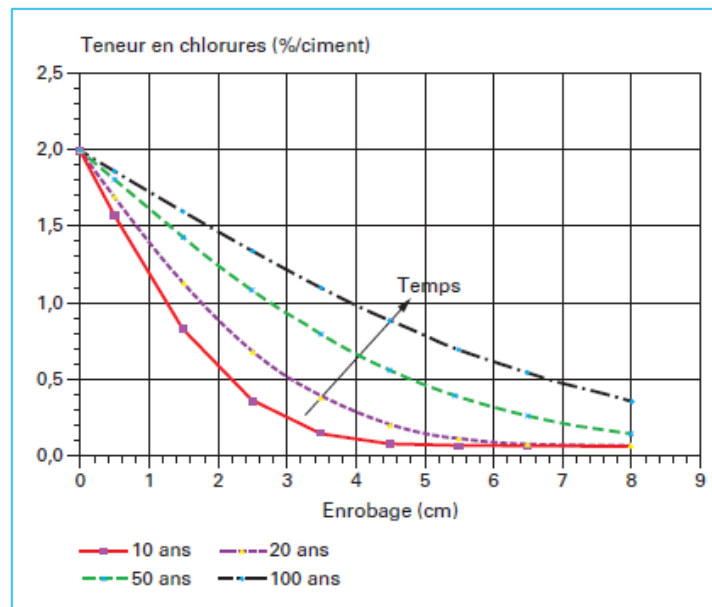


Figure I- 13: Évolution des profils en chlorures dans le béton au fil des années [59]

V.3. Rapport critique $[Cl^-]/[OH^-]$ d'amorçage de corrosion de l'acier dans un milieu simulant le béton chloruré

Malgré la multitude des travaux menés, de nombreux aspects de la corrosion des armatures induites par les chlorures sont encore mal compris et aucun accord général sur le seuil critique en chlorure n'a été obtenu. Les résultats rapportés dans la littérature se dispersent sur une large gamme [73]–[75]. Ceci est non seulement dû à la diversité des techniques de mesure et des conditions d'essai adoptées, mais aussi à la nature stochastique et complexe du phénomène d'amorçage de la corrosion par piqûres [73].

Le paramètre le plus connu pour désigner le seuil critique d'amorçage de corrosion en milieu simulant la solution interstitielle du béton est le rapport des concentrations molaires en ions chlorure et hydroxyde. Il est noté R tel que $R = [Cl^-]/[OH^-]$.

Hausmann [76] figure parmi les premiers chercheurs qui ont considéré ce rapport pour détecter le début de corrosion et il a rapporté une valeur égale 0,6. Dans une étude ultérieure, Gouda [77] a montré l'existence d'une linéarité entre le pH et le logarithme de la concentration des chlorures pour $11,5 < \text{pH} < 13,5$ avec une pente égale à 0,83. Ceci implique que le rapport $[Cl^-]^{0,83}/[OH^-]$ est constant et que l'effet inhibiteur des ions hydroxydes devient plus important avec l'augmentation du pH. Cette influence du pH sur le seuil critique en chlorures a été confirmée par d'autres travaux plus récents [78], [79] qui ont trouvé que, le rapport chlorures/hydroxydes augmente avec le pH.

Le tableau I-5 rassemble différentes valeurs du rapport critique R issues de plusieurs études réalisées en milieu simulant le béton.

Tableau I- 5: Valeurs du rapport critique $[Cl^-]/[OH^-]$ relatives à des études menées sur l'acier immergé en milieu simulant le béton

$[Cl^-]/[OH^-]$	pH du milieu / remarques	Référence	Année
0,02 – 0,13	pH=12,6 ; solution aérée	Rajagopalan et al [80]	1962
1	pH=13 ; solution agitée en présence d'azote	Venu et al [81]	1965
0,6	pH = 11,6 – 13,2 ; solution aérée	Hausmann [76]	1967
0,57	pH = 11,8	Gouda [77]	1970
0,48	pH = 12,1	“	“
0,29	pH= 12,6	“	“
0,27	pH= 13,0	“	“
0,30	pH= 13,3	“	“
4,9	pH = 13,8 ; solution aérée	Yonezawa et al [82]	1988
0,25 – 0,8	pH=11,64 – 13,22	Goñi et Andrade [83]	1990

0,26	pH = 13,8	Breit [84]	1998
0,7 – 1,7	pH = 13,2 – 13,5 ; solution aérée	Zimmermann et al [85]	2000
0,01 – 0,04	pH = 12,6	Li et al [78]	2001
0,2 – 0,8	pH = 13,3	“	“
1,0 – 2,5	pH = 13,6	“	“
0,178	pH = 12,5	Moreno et al [79]	2004
0,313	pH = 13,9	“	“

V.4. Pourcentage critique d’amorçage de corrosion de l’acier dans le béton durci

La difficulté de mesurer la teneur en ions OH⁻ dans le béton au contact de l'acier, a conduit les chercheurs à utiliser un autre type d'indication. Il s'agit du pourcentage en ions chlorure libres et/ou totaux par rapport au poids de ciment ou de béton. Tout comme le rapport chlorures/hydroxydes, cette teneur critique varie d'une étude à une autre. Elle dépend de différents paramètres tels que, la nature du ciment (dosage, présence d'additifs, etc.), le rapport E/C, la température, la teneur en oxygène, l'humidité du béton ainsi que les techniques mises en place pour déterminer cette valeur.

D'après les essais réalisés par Schiessl et Breit [86] sur du béton à base de ciment Portland et exposé à l'air, la teneur critique en chlorure totaux varie entre 0,5 et 1% par poids de ciment. Cette valeur devient comprise entre 1 et 1,5% par poids de ciment avec les mêmes conditions d'exposition mais en présence d'additifs (cendres volants et du laitier de haut fourneau).

Alonso et al [87] ont montré que, pour une RH égale à 100%, la teneur critique en chlorure totaux se situe entre 1,24% et 3,08% par poids de ciment ce qui correspond à l'intervalle [0,39% - 1,16%] lorsqu'ils considèrent les chlorures libres. D'autres auteurs [88], [89] ont rapporté que le pourcentage critique en chlorures totaux varie entre 0,4 et 1,3% que ce soit pour du béton immergé ou exposé à l'air. Une étude plus récente [90] indique que, les pourcentages critiques en chlorures libres et totaux dépassent respectivement 2,2% et 0,7% par poids de ciment.

Les valeurs des pourcentages critiques en chlorures déterminés par différents chercheurs durant les vingt dernières années sont regroupés dans le tableau I-6 . Ces travaux ont été menés aussi bien à l'échelle laboratoire que sur des structures réelles en béton.

Tableau I- 6: Valeurs du pourcentage critique C_{crit} en chlorures totaux et libres relatives à des études menées sur du mortier/béton conçu au laboratoire et in-situ

C_{crit} par poids de ciment (%)		Matériau	Type d'exposition	Référence	Année
Cl- totaux	Cl- libres				
0,4 – 1,5	-----	Structure réelle	Extérieur	Sandberg [91]	1998
1,24 – 3,08	0,39 – 1,16	Mortier	Laboratoire	Alonso et al [87]	2000
0,2 – 0,4	-----	Structure réelle	Extérieur	Zimmermann [85]	2000
0,72	-----	Structure réelle	Extérieur	Fluge [92]	2001
-----	0,4	Mortier	Laboratoire	De Rincòn et al [93]	2004
0,68 – 0,97	0,07 – 0,13	béton	Laboratoire	Oh et al [94]	2003
0,4 – 1,3	-----	Structure réelle	Extérieur	Morris et al [89]	2004
0,05 – 0,15	-----	Béton	Laboratoire	Trejo et Monteiro [95]	2005
-----	0,4 – 0,8	Béton	Laboratoire	Mohammed et Hamada [96]	2006
1,1 – 2,0	-----	Béton	Laboratoire	Manera et al [97]	2008
0,11 – 0,94	-----	Béton	Laboratoire	Lu et Ba [98]	2011
0,46 – 1,12	0,12 – 0,61	Béton	Laboratoire	Xu et al [99]	2011
> 2,2	> 0,7	Béton	Laboratoire	Bouteiller et al [90]	2013

VI. Inhibition de la corrosion des armatures dans le béton

VI.1. Définition et classification des inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion est une substance qui, ajoutée en faible quantité dans un milieu corrosif, ralentit de façon significative les phénomènes de corrosion sans modifier les caractéristiques physico-chimique du matériau [100]. L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal, de la température et des concentrations utilisées.

D'une manière générale, l'inhibiteur doit répondre à l'ensemble de critères résumés dans la figure I-14.

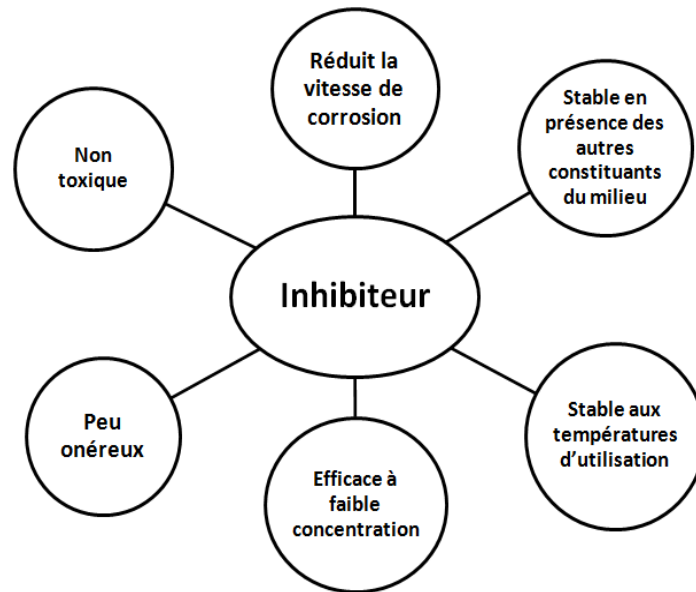


Figure I- 14: Caractéristiques d'un inhibiteur [100]

Il n'existe pas de critères uniques pour classer les inhibiteurs. Les classements possibles différencient les inhibiteurs selon :

- Leur nature chimique : minérale ou organique.
- Leur mode d'action : adsorption chimique ou électrostatique, formation de composés insolubles, formation d'une couche protectrice à la surface du métal.
- Leur influence sur les réactions de corrosion : inhibiteurs anodiques, inhibiteurs cathodiques ou inhibiteurs mixtes.

VI.2. Les inhibiteurs utilisés dans le béton

Pendant ces dernières années, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion en vue d'améliorer la performance des structures en béton a considérablement augmenté [101]. En effet cette méthode est de plus en plus préférée aux autres moyens de protection car elle présente un bon compromis entre efficacité et coût modéré. Les inhibiteurs de corrosion peuvent être employés soit par mesure préventive, soit par mesure curative. Parmi les inhibiteurs utilisés en tant qu'adjuvants et ajoutés lors du malaxage du béton frais (mode préventif) il y a les nitrites, les chromates, les phosphates, les amines et les esters d'acides gras. Quant aux aminoalcools et monofluorophosphate, ils sont connus pour leur emploi en tant qu'inhibiteurs migrants en les appliquant à la surface du béton (mode curatif). Les inhibiteurs de corrosion peuvent être également utilisés comme un moyen de prétraitement des armatures.

Dans un état d'art établi par Soylev et al [102] sur les inhibiteurs minéraux et organiques les plus utilisés depuis les années 90 et leur influence sur les propriétés mécaniques du béton, il a été montré que :

- Les aminoalcools ne modifient pratiquement pas les résistances à la compression et à la traction du béton ainsi que son module d'élasticité. Ces composés diminuent la conductivité du matériau ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion des chlorures.
- Le monofluorophosphate diminue la perméabilité du béton et légèrement sa résistance à la traction.
- Le nitrite de calcium augmente la résistance à la compression du béton mais n'a pas d'effet significatif sur sa résistance à la traction et sur son module d'élasticité.

Le tableau I-7 présente un récapitulatif de quelques études établies au cours de ces vingt dernières années sur différents inhibiteurs de corrosion.

Tableau I- 7: Résultats de quelques études réalisées sur des inhibiteurs de corrosion testés en milieu simulant et dans le mortier/béton durci

Inhibiteurs	Milieu d'étude	Effet sur la corrosion des armatures / Autres remarques	Référence	Année
Nitrite de Sodium ; 5-hexyl-benzotriazole ; β -glycerophosphate de sodium	Solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + $0,1\text{M Cl}^-$	Prévention de la corrosion par piquûre	Monticelli et al [103]	2000
NaNO_2 ; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + $0,5\text{M Cl}^-$	Amélioration de la résistance à la corrosion pour $[\text{NO}_2^-] > [\text{Cl}^-]$; Efficacité maximale des phosphate lorsque $[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{Cl}^-]$	Dhouibi et al [104]	2000
Aminoalcool ; inhibiteur Inorganique	Béton contaminé par 1,5% NaCl ; solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + NaCl	Obtention d'une meilleure résistance à la corrosion avec l'inhibiteur inorganique dans les différents milieux étudiés	Saricimen et al [105]	2002
Inhibiteurs commerciaux	Béton exposé à un milieu marin naturel	Efficacité limitée contre la corrosion localisée dans le cas de béton fissuré	Kondratova et al [106]	2003
Nitrite de calcium	Béton exposé à un milieu chloruré (cycles immersion-	Pas d'effet significatif sur la résistance à la corrosion sauf en	Montes et al [107]	2004

	séchage)	présence de 20% de cendres volants		
Ethanolamine ; Guanidine	Béton carbonaté	Résistance à la corrosion non testée ; Pouvoir migrateur important au sein du béton carbonaté	Sawada et al [108]	2005
Monofluorophosphate	Béton carbonaté	Amélioration de la résistance à la corrosion ; interaction avec la portlandite pour former la fluoroapatite	Chaussadent et al [109]	2006
Aminoalcool	Solution saturée en Ca(OH)_2 + 0,5M Cl^- ; Mortier exposé à 0,5M NaCl (cycles immersion-séchage)	Bonne efficacité en milieu simulant après 24h de prétraitement de l'acier ; Pouvoir migrateur remarquable dans le mortier et amélioration de la résistance à la corrosion	Benzina Mechmech et al [110]	2008
Na_2CrO_4 ; Na_2HPO_4 ; NaNO_2 ; Na_2WO_4 ; Na_2MoO_4	Solutions de Ca(OH)_2 (10^{-3}M et 10^{-2}M) en présence de Cl^- et SO_4^{2-}	Efficacité contre la corrosion par piqûres dans l'ordre : $\text{CrO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{NO}_2^- < \text{WO}_4^{2-} < \text{MoO}_4^{2-}$	Abd El Haleem et al [111]	2009
Na_2WO_4 ; Na_2MoO_4 ; Phytate de sodium	Solution de Ca(OH)_2 acidifiée (pH=8)	Efficacité de Na_2MoO_4 à 0,013% ; de Na_2WO_4 à 0,045% et du phytate de sodium à 0,5%	Tang et al [28]	2012
Imidazoline d'ammonium	Milieu simulant le béton + 3,5% NaCl	Amélioration de la résistance à la corrosion	Fei et al [112]	2014
Acide phenylphosphonique	Solution saturée en Ca(OH)_2 + 0,5M Cl^- ; Mortier exposé à 0,5M NaCl	Bonne efficacité en milieu simulant et en mortier après 72h de prétraitement de l'acier	Etteyeb et al.[113], [114]	2015-2016

VI.3. Inhibition de la corrosion des armatures par les phosphates

Les avantages liés aux inhibiteurs à bases de phosphates, tels que leur non-toxicité et leur coût faible, ont fait que ces composés sont largement utilisés pour inhiber la corrosion des aciers à béton. Les inhibiteurs phosphatés ont été utilisés aussi bien en mode préventif qu'en mode curatif. Ils ont été également testés pour le prétraitement des armatures. Dans ce qui suit, nous

allons présenter une synthèse non exhaustive des travaux qui ont été réalisés sur ces inhibiteurs durant les vingt dernières années.

Parmi les inhibiteurs phosphatés, le triphosphate de sodium Na_3PO_4 demeure le plus connu et a fait l'objet de nombreuses études. Dhouibi et al [104] ont montré que, cet inhibiteur empêche la corrosion par piqûre de l'acier en milieu alcalin chloruré lorsque sa concentration est supérieure à celle des chlorures. Son efficacité est maximale pour un rapport de concentrations molaires $R = [\text{PO}_4^{3-}]/[\text{Cl}^-]$ égal à 1 ce qui est en accord avec les résultats d'une étude plus récente [115].

Selon les travaux d'Etteyeb [116]–[118] et al le prétraitement de l'acier au carbone par immersion dans une solution 0,5M de Na_3PO_4 conduit à la formation d'une couche passive à la surface métallique. Cette couche augmente remarquablement la résistance à la corrosion dans un milieu simulant le béton chloruré. Cependant l'efficacité de la méthode de prétraitement est limitée lorsque les armatures sont incorporées dans le mortier [118]. Une étude réalisée par Nahali et al [119] indique que, le prétraitement par les phosphates (dans une solution 5% Na_3PO_4) augmente considérablement la valeur du rapport critique $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ jusqu'à 15 au lieu de 0,6. La même équipe de chercheurs a pu identifier par des techniques d'analyses la nature de la couche passive qui se présente sous forme de « bâtonnets aléatoires » à la surface de l'acier. Cette morphologie est typique de la vivianite, un phosphate de fer ayant la formule $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

D'après Génin [120] et al, les phosphates stabilisent les oxyhydroxydes de fer III et favorisent la formation du $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cet oxyde est plus protecteur, en présence de quantité suffisante d'oxygène et lorsque les concentrations molaires de PO_4^{3-} et Cl^- sont égales. D'autres auteurs [121] rapportent que, le rôle des phosphates est limité à leur effet tampon, exercé au fond des piqûres, en maintenant une valeur de pH élevée et constante.

Dans une autre étude [115], [122] il a été montré par analyse XPS que, le triphosphate de sodium agit par la formation de deux couches. La couche externe est formée de phosphates de fer (II) et (III) qui retardent la diffusion de l'oxygène et empêche une éventuelle oxydation à l'interface métal-film, tandis que la couche interne est formée de Fe_3O_4 .

Concernant l'action de Na_3PO_4 sur les réactions électrochimiques du processus de corrosion, il existe une divergence de points de vue dans la littérature. En effet, certains chercheurs l'ont classé comme inhibiteur cathodique [123], [124], alors que d'autres ont trouvé qu'il est plutôt anodique [117], [120], [125] ou encore mixte [115], [126].

Le triphosphate de sodium a été prouvé efficace contre la corrosion induite par les chlorures lorsqu'il est employé comme adjuvants dans le mortier [126], [127]. Cet inhibiteur agit par double action [125]–[127]. D'une part il protège l'armature par la formation de phosphates de fer tels que $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 et $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à l'interface acier-mortier. D'autre part, il réagit avec les produits d'hydratation du ciment pour former le phosphate de calcium et d'autres composés qui bloquent les pores du mortier, limitant ainsi la diffusion de l'oxygène et des chlorures vers l'armature.

Malgré l'efficacité de Na_3PO_4 contre la corrosion des armatures, des travaux rapportent que, cet inhibiteur affecte légèrement les propriétés mécaniques du béton [124], [128].

Le monofluorophosphate (MFP) de sodium $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ et le monohydrogénophosphate de sodium Na_2HPO_4 font également partie des composés phosphatés qui présentent des propriétés inhibitrices.

Le MFP de sodium a été largement utilisé pour prévenir la corrosion induite par les chlorures et par la carbonatation. Il est plutôt appliqué par imprégnation à la surface du béton car il peut causer un fort retard de prise du ciment en cas de son emploi comme adjuvant [103]. Dans le cadre des travaux réalisés par Nobel Pujol-Lesieur [129] sur cet inhibiteur, des mesures électrochimiques ont montré qu'il est efficace à des concentrations moyennes ou élevés, et stabilise la couche d'oxydes passive. Dans le même contexte, Chaussadent et al [109] ont indiqué la capacité de MFP à pénétrer dans le béton carbonaté jusqu'à une profondeur de 40 mm pour ainsi améliorer la résistance à la corrosion de l'acier. Ils ont également souligné l'interaction entre le MFP et la portlandite qui conduit à la formation de la fluoroapatite.

L'inhibiteur Na_2HPO_4 a été testé par Reffass et al [121] dans un milieu simulant le béton carbonaté en présence de 0,02M NaCl. Les résultats de cette étude montrent une augmentation remarquable du potentiel de piqûre de -15mV/ECS à 180 mV/ECS lorsque $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,02$ mol/l. Une telle concentration des ions HPO_4^{2-} dans le milieu conduit à la formation de la sidérite FeCO_3 et un précurseur amorphe de la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ceci ralentit la vitesse de dissolution du métal. Bastidas et al [125] ont montré l'efficacité de Na_2HPO_4 à inhiber la corrosion dans un mortier exposé à un milieu 3% NaCl aussi bien lorsqu'il est utilisé comme adjuvant que lorsqu'il est introduit par imprégnation dans le matériau.

VI.4. Conclusion

Les structures en béton précontraint se caractérisent par une bonne résistance mécanique aux sollicitations externes. Cependant, la corrosion qui affecte les armatures tendues compte parmi les formes les plus dangereuses vue la gravité de ses conséquences économiques et

sécuritaires. Durant les dernières décennies, de nombreuses études ont été menées sur l'inhibition de la corrosion au sein du béton armée classique mais très peu de travaux se sont intéressés à l'inhibition de la corrosion des armatures tendues.

Ainsi l'objectif principal de ce travail est l'évaluation de l'efficacité du phosphate trisodique $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, en tant qu'inhibiteur préventif, curatif et de prétraitement, contre la corrosion des armatures tendues dans des milieux simulant le béton contaminé par les chlorures et dans le mortier précontraint. Ce composé a été choisi pour sa non toxicité, son coût faible et son abondance.

VII. Références bibliographiques

- [1] H. Nahali, « Evaluation de l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 contre la corrosion des armatures du béton. Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion », Thèse, Université de Tunis El-Manar et l'INSA de Lyon, Tunisie, France, 2015.
- [2] « Norme française, Ciment-Partie 1: Compositions, spécifications et critères de conformité des ciments courants, NF EN 197-1 », Normes & Recueils, avr-2012.
- [3] Naceur Etteyeb, « Etude de l'inhibition de la corrosion des armatures du béton par des composés phosphatés », Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, 2007.
- [4] Leila Dhouibi, « Comportement des bétons Tunisiens dans les milieux de diverses salinités: utilisation des méthodes électrochimiques et étude de la diffusion des ions chlorures », Thèse, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, 1992.
- [5] L. Montanaro, A. Negro, et M. Regourd, « Action de CaCO_3 , CaSO_4 et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur l'hydratation de C3S », *Cement and Concrete Research*, vol. 18, n° 3, p. 431-437, 1988.
- [6] S. N. Ghosh et S. K. Handoo, « Infrared and Raman spectral studies in cement and concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 10, n° 6, p. 771-782, 1980.
- [7] L. Struble, J. Skalny, et S. Mindess, « A review of the cement-aggregate bond », *Cement and concrete research*, vol. 10, n° 2, p. 277-286, 1980.
- [8] S. Diamond, « Long-term status of calcium hydroxide saturation of pore solutions in hardened cements », *Cement and Concrete Research*, vol. 5, n° 6, p. 607-616, 1975.
- [9] K. Byfors, C. M. Hansson, et J. Tritthart, « Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding », *Cement and Concrete Research*, vol. 16, n° 5, p. 760-770, 1986.
- [10] E. Bouchon, « Béton précontraint - Généralités - Matériaux - Pertes de précontrainte », Ref: TIP253WEB - « Les superstructures du bâtiment », 10-févr-2017. .
- [11] Lefort André, « Tréfilage de l'acier », *Techniques de l'ingénieur Mise en forme des aciers, aluminium, autres métaux et alliages*, vol. base documentaire: TIB356DUO, n° ref. article: m3125, déc. 2010.
- [12] Salah Ramadan, « Etude et contrôle de la corrosion sous contrainte des câbles tendus utilisés dans les ouvrages d'art en milieu alcalin chloruré. Caractérisation de l'endommagement par émission acoustique et techniques électrochimiques. », Thèse, INSA de Lyon, France, 2008.

- [13] Marianne Perrin, « Étude et caractérisation par émission acoustique et mesures électrochimiques de la fragilisation par l'hydrogène des câbles de précontrainte. Application aux ouvrages d'art. », Thèse, INSA de Lyon, France, 2009.
- [14] Tunahead, *Courbe de polarisation d'un alliage métallique passivant*. 2008.
- [15] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*. CRC Press, 2007.
- [16] Nelson Silva, « Chloride Induced Corrosion of Reinforcement Steel in Concrete. Threshold Values and Ion Distributions at the Concrete-Steel Interface », Chalmers University of Technology, Sweden, 2013.
- [17] N. Sato, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 4. New York: Plenum Press, 1981.
- [18] Leila Dhouibi, « Etude de l'inhibition de la corrosion des armatures du béton par application de techniques électrochimiques et analytiques », Thèse d'état, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, 2004.
- [19] Rapport de la Direction de la Formation Continue du Département de Génie Civil et Transport, « La durabilité des structures en béton », Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC), Paris, 1988.
- [20] M. F. Montemor, A. M. P. Simões, et M. G. S. Ferreira, « Analytical Characterization of the Passive Film Formed on Steel in Solutions Simulating the Concrete Interstitial Electrolyte », *Corrosion*, vol. 54, n° 5, p. 347-353, mai 1998.
- [21] S. Joiret, M. Keddou, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez, C. Rangel, et H. Takenouti, « Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1 M NaOH », *Cement and Concrete Composites*, vol. 24, n° 1, p. 7-15, 2002.
- [22] B. Huet, V. L'Hostis, F. Miserque, et H. Idrissi, « Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 1, p. 172-180, 2005.
- [23] Miserque F., Huet B., Bendjaballah D., Azou G., et L'hostis V., « X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical studies of mild steel FeE500 passivation in concrete simulated water. », in *Journal de Physique IV*, Cadarache, France, 2006, vol. 136, p. 89-98.
- [24] P. Ghods, O. B. Isgor, J. R. Brown, F. Bensebaa, et D. Kingston, « XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 10, p. 4669-4677, mars 2011.

- [25] P. Ghods, O. Burkan Isgor, F. Bensebaa, et D. Kingston, « Angle-resolved XPS study of carbon steel passivity and chloride-induced depassivation in simulated concrete pore solution », *Corrosion Science*, vol. 58, p. 159-167, mai 2012.
- [26] R. R. Hussain, « Passive Layer Development and Corrosion of Steel in Concrete at the Nano-scale », *Journal of Civil & Environmental Engineering*, vol. 4, n° 3, p. 1-4, avr. 2014.
- [27] G. Arligue, T. Chaussadent, G. Grimaldi, V. Pollet, A. Raharinaivo, et G. Taché, *La corrosion et la protection des aciers dans le béton*. Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées, 1998.
- [28] Y. M. Tang, Y. F. Miao, Y. Zuo, G. D. Zhang, et C. L. Wang, « Corrosion behavior of steel in simulated concrete pore solutions treated with calcium silicate hydrates », *Construction and Building Materials*, vol. 30, p. 252-256, 2012.
- [29] P. Garcés, P. Saura, E. Zornoza, et C. Andrade, « Influence of pH on the nitrite corrosion inhibition of reinforcing steel in simulated concrete pore solution », *Corrosion Science*, vol. 53, n° 12, p. 3991-4000, déc. 2011.
- [30] E. Redaelli, L. Bertolini, W. Peelen, et R. Polder, « FEM-models for the propagation period of chloride induced reinforcement corrosion », *Materials and Corrosion*, vol. 57, n° 8, p. 628-635, 2006.
- [31] S. A. El Haleem, S. A. El Wanees, et A. Bahgat, « Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. V. Role of chloride and sulphate ions in the corrosion of reinforcing steel in saturated Ca (OH) 2 solutions », *Corrosion Science*, vol. 75, p. 1-15, 2013.
- [32] M. O. Bragança, K. F. Portella, M. M. Bonato, et C. E. Marino, « Electrochemical impedance behavior of mortar subjected to a sulfate environment—A comparison with chloride exposure models », *Construction and Building Materials*, vol. 68, p. 650-658, 2014.
- [33] K. Tuutti, « Corrosion of steel in concrete », *CBI Forsk/Research*, n° 4, 1982.
- [34] P. Ghods, O. B. Isgor, G. McRae, et T. Miller, « The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement », *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, n° 1, p. 2-11, 2009.
- [35] X. Feng, Y. Tang, et Y. Zuo, « Influence of stress on passive behaviour of steel bars in concrete pore solution », *Corrosion Science*, vol. 53, n° 4, p. 1304-1311, 2011.
- [36] Tovenà I, « Principales origines et natures de la fissuration d'un béton en milieu insaturé ». Note technique CEA, NT SCCME 101, juin-2001.
- [37] Bei, « Corrosion induced failures of prestressing steel », *Otto-Graf-Journal*, vol. 13, p. 9, 2002.

- [38] E. Proverbio et P. Longo, « Failure mechanisms of high strength steels in bicarbonate solutions under anodic polarization », *Corrosion science*, vol. 45, n° 9, p. 2017-2030, 2003.
- [39] J. Sanchez, J. Fulla, C. Andrade, et C. Alonso, « Stress corrosion cracking mechanism of prestressing steels in bicarbonate solutions », *Corrosion science*, vol. 49, n° 11, p. 4069-4080, 2007.
- [40] H. L. Logan, « Film-rupture mechanism of stress corrosion », *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 48, n° 2, p. 99-105, 1952.
- [41] F. P. Ford, « Mechanisms of environmental cracking in systems peculiar to the power generation industry », *EPRI Contract RP1332-1, EPRI Report NP2589*, 1982.
- [42] J. Toribio et E. Ovejero, « Hydrogen Assisted Cracking Paths in Oriented Pearlitic Microstructures », *Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures*, p. 999-1000, 2006.
- [43] J. Toribio, « Delamination fracture of prestressing steel: An engineering approach », *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 75, n° 9, p. 2683-2694, juin 2008.
- [44] M. C. Juenger et R. Siddique, « Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 78, p. 71-80, 2015.
- [45] K. Kobayashi et K. Shuttoh, « Oxygen diffusivity of various cementitious materials », *Cement and concrete research*, vol. 21, n° 2-3, p. 273-284, 1991.
- [46] S. Goto et D. M. Roy, « The effect of w/c ratio and curing temperature on the permeability of hardened cement paste », *Cement and Concrete Research*, vol. 11, n° 4, p. 575-579, 1981.
- [47] H.H. Uhlig, *Corrosion and corrosion control*. New York: John Wiley and Sons, 1983.
- [48] W. Lopez et J. A. Gonzalez, « Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement », *Cement and concrete research*, vol. 23, n° 2, p. 368-376, 1993.
- [49] S. Goñi, C. Alonso, et C. Andrade, « Relationship between resistivity, porosity and corrosion rate of rebars in concrete », in *European Symposium: Corrosion and Deterioration of buildings. CSTB-CEFRACOR*, 1990, p. 13-16.
- [50] W. López, J. A. González, et C. Andrade, « Influence of temperature on the service life of rebars », *Cement and Concrete Research*, vol. 23, n° 5, p. 1130-1140, 1993.

- [51] F. Hunkeler, « Monitoring of repaired reinforced concrete structures by means of resistivity measurements », in *Materials Science Forum*, 1997, vol. 247, p. 93-106.
- [52] A. Blankwoll, « History of the gimsoystaumen bridge repair project », in *International conference-repair of concrete structures, From theory to practice in a marine environment, Norway*, 1997.
- [53] P. R. Vassie, « A survey of site tests for the assessment of corrosion in reinforced concrete », 1980.
- [54] K. G. C. Berkeley et S. Pathmanaban, *Cathodic protection of reinforcement steel in concrete*. Butterworths, 1990.
- [55] J.J Capreo Perez, *Etude de la dépassivation et de la repassivation des armatures métalliques dans les bétons*. Paris: Laboratoire centrale des Ponts et chaussés, 1991.
- [56] C. H. Malami, V. Kaloidas, G. Batis, et N. Kouloumbi, « Carbonation and porosity of mortar specimens with pozzolanic and hydraulic cement admixtures », *Cement and concrete research*, vol. 24, n° 8, p. 1444-1454, 1994.
- [57] A. Leemann, B. Lothenbach, et C. Thalmann, « Influence of superplasticizers on pore solution composition and on expansion of concrete due to alkali-silica reaction », *Construction and Building Materials*, vol. 25, n° 1, p. 344-350, 2011.
- [58] M. Saremi et E. Mahallati, « A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution », *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n° 12, p. 1915-1921, 2002.
- [59] V. L'Hostis, A. RAHARINAIVO, et G. TACHÉ, « Corrosion des armatures dans les bétons - Mécanisme », *Ref: TIP570WEB - « Corrosion Vieillissement »*, 10-déc-2016. .
- [60] C. L. Page, P. Lambert, et P. R. W. Vassie, « Investigations of reinforcement corrosion. 1. The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete », *Materials and Structures*, vol. 24, n° 4, p. 243-252, 1991.
- [61] Soumaya Amina Bensafir, « Mécanismes d'altérations des matériaux cimentaires soumis aux milieux fortement agressifs », Université de Mascara- Algérie, 2010.
- [62] L. Basheer, J. Kropp, et D. J. Cleland, « Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review », *Construction and Building Materials*, vol. 15, n° 2-3, 2001.
- [63] Lobna Benzina Mechmech, « Effet d'aminoalcools sur la durabilité du mortier et sur la résistance de l'acier à la corrosion par les chlorures », Thèse, Université de Tunis El-Manar, Tunisie, 2009.

- [64] Y. F. Houst, « Carbonatation du béton et corrosion des armatures », *Chantiers (Suisse)*, vol. 15, n° LTP-ARTICLE-2008-031, p. 569-574, 1984.
- [65] J. H. Cahyadi et T. Uomoto, « Influence of environmental relative humidity on carbonation of concrete (mathematical modeling) », *Durability of building materials and components*, vol. 6, p. 1142-1151, 1993.
- [66] J. Chang, X. Cheng, L. Lu, F. Liu, et J. Zhu, « Study on the composition and hydration of alinite and calcium chloroaluminate minerals », *Cement and concrete research*, vol. 35, n° 2, p. 248-255, 2005.
- [67] A. Raharinaivo, « Sur la corrosion des armatures du béton en présence de chlorures », *Bulletin de Liaison, Laboratoire Ponts et Chaussées*, n° 144, 1986.
- [68] I. Medgyesi, J. Berecz, A. Jantai, et M. Kelemen, « Contrôle de la corrosion des armatures dans les structures en béton armé-Tracé de “carte de potentiel”, Potentiel après polarisation, Impédance électrochimique », *Bulletin de Liaison des laboratoires des ponts et chaussées*, n° 158, 1988.
- [69] O. M. Jensen, P. F. Hansen, A. M. Coats, et F. P. Glasser, « Chloride ingress in cement paste and mortar », *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n° 9, p. 1497-1504, 1999.
- [70] M.-T. Liang et J.-J. Lan, « Reliability analysis for the existing reinforced concrete pile corrosion of bridge substructure », *Cement and Concrete research*, vol. 35, n° 3, p. 540-550, 2005.
- [71] C. C. Yang et S. W. Cho, « An electrochemical method for accelerated chloride migration test of diffusion coefficient in cement-based materials », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 81, n° 1, p. 116-125, 2003.
- [72] Y. Wang, L. Li, et C. L. Page, « Modelling of chloride ingress into concrete from a saline environment », *Building and environment*, vol. 40, n° 12, p. 1573-1582, 2005.
- [73] U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen, et Ø. Vennesland, « Critical chloride content in reinforced concrete—a review », *Cement and concrete research*, vol. 39, n° 12, p. 1122-1138, 2009.
- [74] K. Y. Ann et H.-W. Song, « Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete », *Corrosion Science*, vol. 49, n° 11, p. 4113-4133, nov. 2007.
- [75] Søren L. Poulsen et Henrik E. Sørensen, « Chloride Threshold Values – State of the art », Danish Expert Centre for Infrastructure Constructions, Danemark, 1, déc. 2012.
- [76] D. A. Hausmann, « Steel corrosion in concrete--How does it occur? », *Materials protection*, 1967.

- [77] V. K. Gouda, « Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel: I. Immersed in alkaline solutions », *British Corrosion Journal*, vol. 5, n° 5, p. 198-203, 1970.
- [78] L. Li et A. A. Sagues, « Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions—open-circuit immersion tests », *Corrosion*, vol. 57, n° 1, p. 19-28, 2001.
- [79] M. Moreno, W. Morris, M. G. Alvarez, et G. S. Duffó, « Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: effect of carbonation and chloride content », *Corrosion Science*, vol. 46, n° 11, p. 2681-2699, 2004.
- [80] K. S. Rajagopalan, K. Venu, et K. Balakrishnan, « Anodic Polarization Studies in Neutral and Alkaline Solutions Containing Corrosion Inhibitors I. System », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 109, n° 2, p. 81-87, 1962.
- [81] K. Venu, K. Balakrishnan, et K. S. Rajagopalan, « A potentiokinetic polarization study of the behaviour of steel in NaOH-NaCl system », *Corrosion Science*, vol. 5, n° 1, p. 59-69, 1965.
- [82] T. Yonezawa, V. Ashworth, et R. P. M. Procter, « Pore solution composition and chloride effects on the corrosion of steel in concrete », *Corrosion*, vol. 44, n° 7, p. 489-499, 1988.
- [83] S. Goni et C. Andrade, « Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides », *Cement and Concrete Research*, vol. 20, n° 4, p. 525-539, 1990.
- [84] W. Breit, « Critical chloride content-Investigations of steel in alkaline chloride solutions », *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, vol. 49, n° 8, p. 539-550, 1998.
- [85] L. Zimmermann, « Korrosionsinitiiierender Chloridgehalt von Stahl in Beton », ETH Zurich, 2000.
- [86] P. Schiessl et W. Breit, « Local repair measures at concrete structures damaged by reinforcement corrosion-aspect of durability », in *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 1996, p. 525-534.
- [87] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, et P. Castro, « Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar », *Cement and Concrete research*, vol. 30, n° 7, p. 1047-1055, 2000.
- [88] W. Morris, A. Vico, M. Vazquez, et S. R. De Sánchez, « Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements », *Corrosion Science*, vol. 44, n° 1, p. 81-99, 2002.

- [89] W. Morris, A. Vico, et M. Vázquez, « Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 25, p. 4447-4453, 2004.
- [90] V. Bouteiller, C. Cremona, V. Baroghel-Bouny, et A. Maloula, « Corrosion initiation of reinforced concretes based on Portland or GGBS cements: Chloride contents and electrochemical characterizations versus time », *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n° 11, p. 1456-1467, 2012.
- [91] P. Sandberg, « Chloride initiated reinforcement corrosion in marine concrete », 1998.
- [92] F. Fluge, « Marine chlorides. A probabilistic approach to derive provisions for EN206-1 », in *3rd DuraNet Workshop, Tromso, Norway, 10-12-July., 2001*, 2001.
- [93] O. de Rincón, « Comparison between chloride ion threshold and electrochemical measurements for reinforcement corrosion », in *Third International RILEM Workshop on Testing and Modelling Chloride Ingress into Concrete*, 2004, p. 361-380.
- [94] B. H. Oh, S. Y. Jang, et Y. S. Shin, « Experimental investigation of the threshold chloride concentration for corrosion initiation in reinforced concrete structures », *Magazine of Concrete Research*, vol. 55, n° 2, p. 117-124, 2003.
- [95] D. Trejo et P. J. Monteiro, « Corrosion performance of conventional (ASTM A615) and low-alloy (ASTM A706) reinforcing bars embedded in concrete and exposed to chloride environments », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 3, p. 562-571, 2005.
- [96] T. U. Mohammed et H. Hamada, « Corrosion of steel bars in concrete with various steel surface conditions », *ACI Materials Journal*, vol. 103, n° 4, p. 233, 2006.
- [97] M. Manera, Ø. Vennesland, et L. Bertolini, « Chloride threshold for rebar corrosion in concrete with addition of silica fume », *Corrosion Science*, vol. 50, n° 2, p. 554-560, 2008.
- [98] S. Lu et H. Ba, « Corrosion risk assessment of chloride-contaminated concrete structures using embeddable multi-cell sensor system », *Journal of Central South University of Technology*, vol. 18, n° 1, p. 230-237, févr. 2011.
- [99] J. Xu, L. Jiang, W. Wang, et Y. Jiang, « Influence of CaCl₂ and NaCl from different sources on chloride threshold value for the corrosion of steel reinforcement in concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 25, n° 2, p. 663-669, févr. 2011.
- [100] Fiaud Christian, « Inhibiteurs de corrosion », *Techniques de l'ingénieur Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion*, vol. base documentaire : TIB374DUO, n° ref. article : cor1005, juill. 1990.

- [101] A. S. Abdulrahman, M. Ismail, et M. S. Hussain, « Corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete: A review », *Scientific Research and Essays*, vol. 6, n° 20, p. 4152-4162, 2011.
- [102] T. A. Söylev et M. G. Richardson, « Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report », *Construction and Building Materials*, vol. 22, n° 4, p. 609-622, 2008.
- [103] C. Monticelli, A. Frignani, et G. Trabanelli, « A study on corrosion inhibitors for concrete application », *Cement and concrete research*, vol. 30, n° 4, p. 635-642, 2000.
- [104] L. Dhouibi, E. Triki, A. Raharinaivo, G. Trabanelli, et F. Zucchi, « Electrochemical methods for evaluating inhibitors of steel corrosion in concrete », *British Corrosion Journal*, vol. 35, n° 2, p. 145-149, 2000.
- [105] H. Saricimen, M. Mohammad, A. Quddus, M. Shameem, et M. S. Barry, « Effectiveness of concrete inhibitors in retarding rebar corrosion », *Cement and Concrete Composites*, vol. 24, n° 1, p. 89-100, 2002.
- [106] I. L. Kondratova, P. Montes, et T. W. Bremner, « Natural marine exposure results for reinforced concrete slabs with corrosion inhibitors », *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, n° 4-5, p. 483-490, 2003.
- [107] P. Montes, T. W. Bremner, et D. H. Lister, « Influence of calcium nitrite inhibitor and crack width on corrosion of steel in high performance concrete subjected to a simulated marine environment », *Cement and Concrete Composites*, vol. 26, n° 3, p. 243-253, 2004.
- [108] S. Sawada, C. L. Page, et M. M. Page, « Electrochemical injection of organic corrosion inhibitors into concrete », *Corrosion Science*, vol. 47, n° 8, p. 2063-2078, 2005.
- [109] T. Chaussadent, V. Nobel-Pujol, F. Farcas, I. Mabile, et C. Fiaud, « Effectiveness conditions of sodium monofluorophosphate as a corrosion inhibitor for concrete reinforcements », *Cement and concrete research*, vol. 36, n° 3, p. 556-561, 2006.
- [110] L. B. Mechmeche, L. Dhouibi, M. B. Ouezdou, E. Triki, et F. Zucchi, « Investigation of the early effectiveness of an amino-alcohol based corrosion inhibitor using simulated pore solutions and mortar specimens », *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, n° 3, p. 167-173, 2008.
- [111] S. M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E. E. Abd El Aal, et A. Diab, « Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in Ca(OH)₂ solutions », *Corrosion Science*, vol. 52, n° 2, p. 292-302, févr. 2010.
- [112] F. Fei, J. Hu, J. Wei, Q. Yu, et Z. Chen, « Corrosion performance of steel reinforcement in simulated concrete pore solutions in the presence of imidazoline quaternary

ammonium salt corrosion inhibitor », *Construction and Building Materials*, vol. 70, p. 43-53, 2014.

[113] N. Etteyeb, L. Dhouibi, H. Takenouti, et E. Triki, « Protection of reinforcement steel corrosion by phenyl phosphonic acid pre-treatment PART I: Tests in solutions simulating the electrolyte in the pores of fresh concrete », *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, p. 241-249, 2015.

[114] N. Etteyeb, L. Dhouibi, H. Takenouti, et E. Triki, « Protection of reinforcement steel corrosion by phenylphosphonic acid pre-treatment PART II: Tests in mortar medium », *Cement and Concrete Composites*, vol. 65, p. 94-100, 2016.

[115] L. Yohai, M. Vázquez, et M. B. Valcarce, « Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments », *Electrochimica Acta*, vol. 102, p. 88-96, 2013.

[116] N. Etteyeb, L. Dhouibi, H. Takenouti, M. C. Alonso, et E. Triki, « Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na₃PO₄ », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 27, p. 7506-7512, 2007.

[117] N. Etteyeb, L. Dhouibi, M. Sanchez, C. Alonso, C. Andrade, et E. Triki, « Electrochemical study of corrosion inhibition of steel reinforcement in alkaline solutions containing phosphates based components », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 13, p. 4721-4730, 2007.

[118] N. Etteyeb, M. Sanchez, L. Dhouibi, M. C. Alonso, H. Takenouti, et E. Triki, « Effectiveness of pretreatment method to hinder rebar corrosion in concrete », *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 45, n° 6, p. 435-441, 2010.

[119] H. Nahali, L. Dhouibi, et H. Idrissi, « Effect of phosphate based inhibitor on the threshold chloride to initiate steel corrosion in saturated hydroxide solution », *Construction and Building Materials*, vol. 50, p. 87-94, 2014.

[120] J. R. Génin, L. Dhouibi, P. Refait, M. Abdelmoula, et E. Triki, « Influence of phosphate on corrosion products of iron in chloride-polluted-concrete-simulating solutions: ferrihydrite vs green rust », *Corrosion*, vol. 58, n° 6, p. 467-478, 2002.

[121] M. Reffass, R. Sabot, M. Jeannin, C. Berziou, et P. Refait, « Effects of phosphate species on localised corrosion of steel in NaHCO₃+ NaCl electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 18, p. 4389-4396, 2009.

[122] L. Yohai, W. Schreiner, M. Vázquez, et M. B. Valcarce, « Phosphate ions as effective inhibitors for carbon steel in carbonated solutions contaminated with chloride ions », *Electrochimica Acta*, vol. 202, p. 231-242, 2016.

- [123] J. Shi et W. Sun, « Electrochemical and analytical characterization of three corrosion inhibitors of steel in simulated concrete pore solutions », *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 19, n° 1, p. 38-47, 2012.
- [124] J. J. Shi et W. Sun, « Effects of phosphate on the chloride-induced corrosion behavior of reinforcing steel in mortars », *Cement and Concrete Composites*, vol. 45, p. 166-175, 2014.
- [125] D. M. Bastidas, M. Criado, S. Fajardo, A. La Iglesia, et J. M. Bastidas, « Corrosion inhibition mechanism of phosphates for early-age reinforced mortar in the presence of chlorides », *Cement and Concrete Composites*, vol. 61, p. 1-6, 2015.
- [126] L. Yohai, M. B. Valcarce, et M. Vázquez, « Testing phosphate ions as corrosion inhibitors for construction steel in mortars », *Electrochimica Acta*, vol. 202, p. 316-324, 2016.
- [127] H. Nahali, L. Dhouibi, et H. Idrissi, « Effect of Na₃PO₄ addition in mortar on steel reinforcement corrosion behavior in 3% NaCl solution », *Construction and Building Materials*, vol. 78, p. 92-101, 2015.
- [128] L. Dhouibi, E. Triki, M. Salta, P. Rodrigues, et A. Raharinaivo, « Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite », *Mat. Struct.*, vol. 36, n° 8, p. 530-540, 2003.
- [129] V. Nobel Pujol-Lesueur, « Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton », Paris 6, 2004.

Chapitre II : Matériaux, conditions expérimentales et techniques d'études

I. Introduction.....	49
II. Matériaux étudiés et conditions expérimentales.....	49
II.1. Acier de précontrainte et électrodes de travail.....	49
II.2. Milieu simulant le béton chloruré.....	51
II.2.1. Anneau de contrainte et cellule électrochimique.....	51
II.2.2. Milieux étudiés.....	52
II.3. Mortier précontraint.....	53
II.3.1. Ciment et sable utilisés.....	53
II.3.2. Réalisation des éprouvettes en mortier.....	53
II.3.3. Cellule électrochimique.....	54
III. Techniques d'études.....	55
III.1. Méthodes électrochimiques.....	55
III.1.1. Mesure du potentiel en circuit ouvert E_{OCP} au cours du temps.....	55
III.1.2. Courbes de polarisation aller-retour.....	56
III.1.3. Courbes chronoampérométriques $i = f(t)$	60
III.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	60
III.2. L'émission acoustique.....	67
III.2.1. Domaine d'application.....	67
III.2.2. Sources d'émissions acoustiques associées à l'endommagement des métaux.....	67
III.2.3. Chaîne d'acquisition acoustique.....	68
III.2.4. Paramètres d'acquisition.....	69
III.2.5. Paramètres caractéristiques d'un signal.....	70
III.3. Cellule de diffusion.....	71
III.3.1. Description.....	71
III.3.2. Dosage des chlorures diffusés dans le compartiment test.....	72
III.4. Mesure des résistances à la flexion et à la compression du mortier.....	73
III.4.1. Résistance à la flexion.....	74
III.4.2. Résistance à la compression.....	75
III.5. Techniques d'analyse et de caractérisation de surfaces.....	75
III.5.1. La microscopie optique (MO).....	75

III.5.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	76
III.5.3. La diffraction des rayons X (DRX)	76
IV. Conclusion	78
V. Références bibliographiques	79

I. Introduction

Le but de ce chapitre est de décrire les matériaux étudiés, les conditions expérimentales établies et les techniques d'études mises en œuvre. La complexité des mécanismes intervenant dans la corrosion de l'acier de précontrainte et de l'action inhibitrice des phosphates a nécessité l'emploi de différentes méthodes expérimentales. Les techniques électrochimiques, présentent une précision et une sensibilité remarquables pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion et l'inhibition. Les observations de l'état de surface accompagnées d'autres techniques analytiques permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats obtenus à partir des méthodes électrochimiques. Quant à l'émission acoustique, elle constitue un outil puissant pour la détection des défauts évolutifs au sein des matériaux et s'avère particulièrement adaptée à l'étude de la corrosion sous contrainte.

II. Matériaux étudiés et conditions expérimentales

II.1. Acier de précontrainte et électrodes de travail

Les échantillons utilisés dans cette étude se présentent sous forme de fils d'acier tréfilé de 4mm de diamètre et sont employés pour la réalisation des poutrelles en béton précontraint. Les tableaux II-1 et II-2 présentent respectivement la composition chimique de cet acier et ses caractéristiques mécaniques. Ces données nous ont été fournies par la société MAKLADA (El Jem-Tunisie)

Tableau II- 1: Composition chimique de l'acier de précontrainte (éléments autres que le fer)

Elements	C	Si	Mn	P	S	Cr
%	0,79 – 0,84	0,15 – 0,30	0,60 – 0,80	≤ 0,020	≤ 0,025	0,12 – 0,27

Cu	Ni	Mo	Al	N	V
≤ 0,15	≤ 0,10	≤ 0,020	0,005	≤ 0,007	≤ 0,06

Tableau II- 2: Caractéristiques mécaniques de l'acier de précontrainte

Résistance à la rupture (R_m) (MPa)	2014
Limite élastique à 0,1% (MPa)	1859
Allongement à la rupture (%)	5
Striction (%)	52

Ayant un pourcentage en carbone supérieure à 0,7% (Tableau II-1) l'acier de précontrainte est considéré comme acier hypereutectoïde. Le schéma de la figure II-1 indique que, ce matériau est doté d'une structure perlitique lamellaire et les grains de perlites sont orientés dans le sens de tréfilage [1]. Le fort pourcentage en carbone confère une bonne résistance mécanique aux aciers de précontrainte d'où l'intérêt de leur utilisation dans des ouvrages sujets à des sollicitations mécaniques importantes.

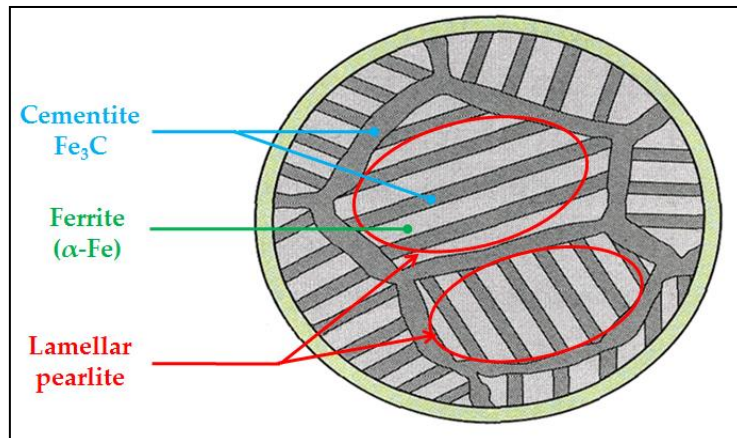


Figure II- 1: Microstructure d'un acier de précontrainte [2]

Les échantillons en acier de précontrainte ont été découpés dans différentes dimensions en fonction du montage expérimental considéré. Pour les essais en milieu simulant ainsi que pour la confection du mortier précontraint, les échantillons consistent en des tiges de 30 cm de longueur avec une surface active égale à 6,28 cm². Des tiges plus courtes (environ 10 cm de longueur) avec la même surface active ont été utilisées pour quelques essais en milieu simulant et sans contrainte mécanique (Fig. II-2). La surface active de ces échantillons a été délimitée avec du vernis de blocage rouge Bloc'ront KF2070.

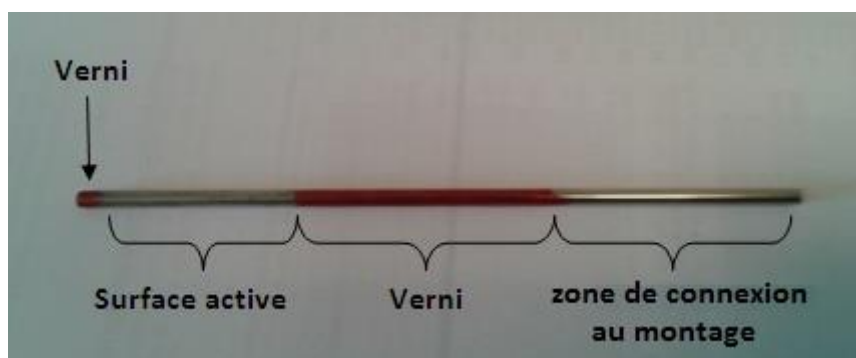


Figure II- 2: Electrode de travail en acier utilisée pour les essais en milieu simulant et en absence de contrainte mécanique

Pour l'étude menée avec les cellules de diffusion, l'acier a été découpé puis enrobé dans une résine inerte de manière à laisser une surface active égale à $0,12 \text{ cm}^2$. La connexion de chaque échantillon au montage a été assurée par un fil de cuivre protégé par une gaine en plastique (Fig. II-3).

Tous les échantillons à l'exception des tiges destinées à la réalisation du mortier, ont été polis aux papiers abrasifs à base de SiC et de granulation variant de 120 à 1200. Après leur polissage les électrodes de travail ont été rincées à l'eau puis introduites dans le milieu d'étude. L'acier utilisé pour la fabrication du mortier précontraint a été seulement nettoyé à l'éthanol. Le polissage a été évité dans ce cas pour se rapprocher des conditions réelles d'utilisation et donc garantir une bonne adhésion entre l'armature tendue et son enrobage en mortier.

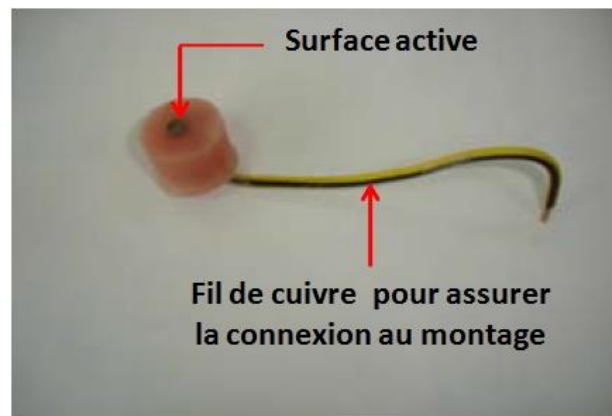


Figure II- 3: Electrode de travail en acier utilisée pour les essais de diffusion

II.2. Milieu simulant le béton chloruré

II.2.1. Anneau de contrainte et cellule électrochimique

L'anneau de mise en contrainte est un dispositif normalisé (CORREX) qui permet de réaliser des essais de traction, sous charge constante, en milieu corrosif. Après polissage manuel, la tige en acier de 30 cm de longueur est introduite dans une cellule puis maintenue par des mors serrés à ses extrémités (Fig. II-4). La contrainte appliquée dans notre cas représente 80% de la charge à la rupture du matériau. Cette valeur est équivalente à la contrainte appliquée sur une armature métallique placée dans du béton.

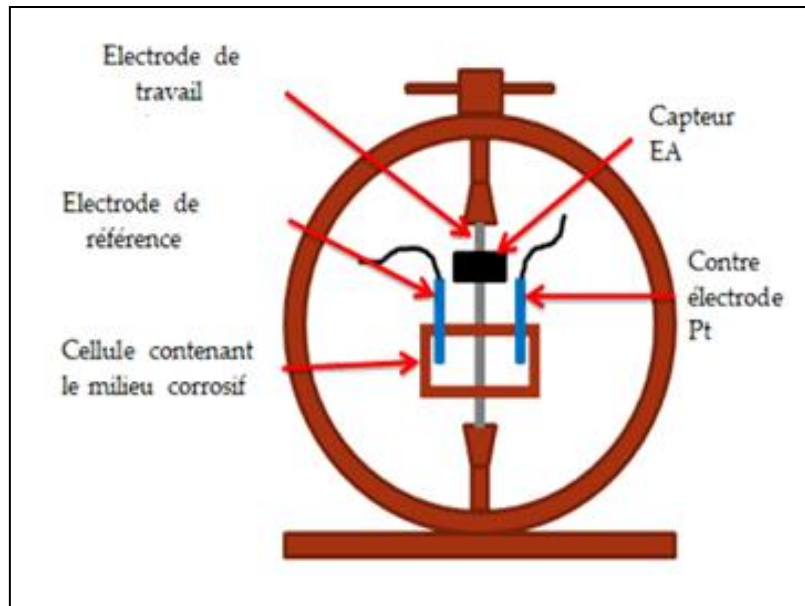


Figure II- 4: Anneau de contrainte employé pour l'étude en milieu simulant le béton

La cellule électrochimique comporte trois électrodes : l'électrode de travail qui est l'acier de précontrainte, une électrode de référence aux sulfates saturée ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturé) ($E_{\text{ESS}} = 0,651 \text{ V/ENH}$) et une contre-électrode en platine. Il est à noter que l'utilisation d'une électrode de référence au calomel saturée ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé) ($E_{\text{ECS}} = 0,241 \text{ V/ENH}$) ne conviendrait pas dans cette étude pour certains électrolytes à faible concentration en Cl^- . En effet, la diffusion des ions chlorure provenant du KCl pourrait avoir lieu dans ces solutions et fausser les résultats. Toutefois, tous les résultats des essais électrochimiques ont été rapportés à l'électrode au calomel saturée.

Afin d'éviter les fuites des solutions étudiées, de la silicone a été appliquée en bas de la cellule, au niveau de la zone d'émergence du fil d'acier.

II.2.2. Milieux étudiés

Pour simuler la solution interstitielle du béton, nous avons préparé des solutions saturées en chaux ($0,2\% \text{ Ca}(\text{OH})_2$). Les chlorures ont été rajoutés sous forme de NaCl dans des rapports $R = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ variant entre 0,2 et 15, R étant le rapport des concentrations molaires chlorures/hydroxydes. L'inhibiteur triphosphate de sodium ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$) a été testé avec une concentration de 5% et le pH des solutions fixé à $12,7 \pm 0,1$. Tous les essais ont été faits à température ambiante et sans agitation. Le tableau II-3 décrit les différentes solutions préparées pour l'étude réalisée en milieu simulant.

Tableau II- 3: Solutions préparées pour l'étude réalisée en milieu simulant le béton chloruré

Composition Chimique	Valeurs des rapports $R = [Cl^-]/[OH^-]$
0,2% $Ca(OH)_2 + Cl^-$	0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,6 ; 1 ; 5 ; 10
0,2% $Ca(OH)_2 + 5\% Na_3PO_4 + Cl^-$	0,4 ; 1 ; 4 ; 5 ; 6 ; 10 ; 15

II.3. Mortier précontraint

II.3.1. Ciment et sable utilisés

Le ciment utilisé est un ciment portland de type CEM I 42.5N, fourni par la cimenterie de Carthage (Jbel Ressas-Tunisie) et dont la composition chimique est présentée dans le tableau II-4. Le sable, à base de silice, est normalisé.

Tableau II- 4: Composition chimique du ciment portland type CEM I 42.5N

	Clinker									Calcaire
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	CaO _{libre}	K ₂ O	Cl	
% massique	63,35	19,13	4,51	3,47	1,13	2,62	1,17	1,03	0,02	3,57

II.3.2. Réalisation des éprouvettes en mortier

Les éprouvettes en mortier ont été réalisées à partir de la formulation d'un mortier standard tel que, le rapport eau/ciment = 0,5 et le rapport ciment/sable = 0,3. Avant de commencer le malaxage et la coulée du mortier, le fil d'acier de 30 cm de longueur et servant d'armature a été d'abord mis en tension (80% R_m) par le biais de l'anneau de contrainte (Fig. II-5). Un moule cylindrique permettant d'avoir un enrobage en mortier d'environ 1,5 cm d'épaisseur a été placé au préalable sur la tige d'acier. Pour les éprouvettes adjuvantées, l'inhibiteur Na_3PO_4 , a été rajouté à l'eau de gâchage avec une teneur égale à 0,3 mol/kg de ciment.

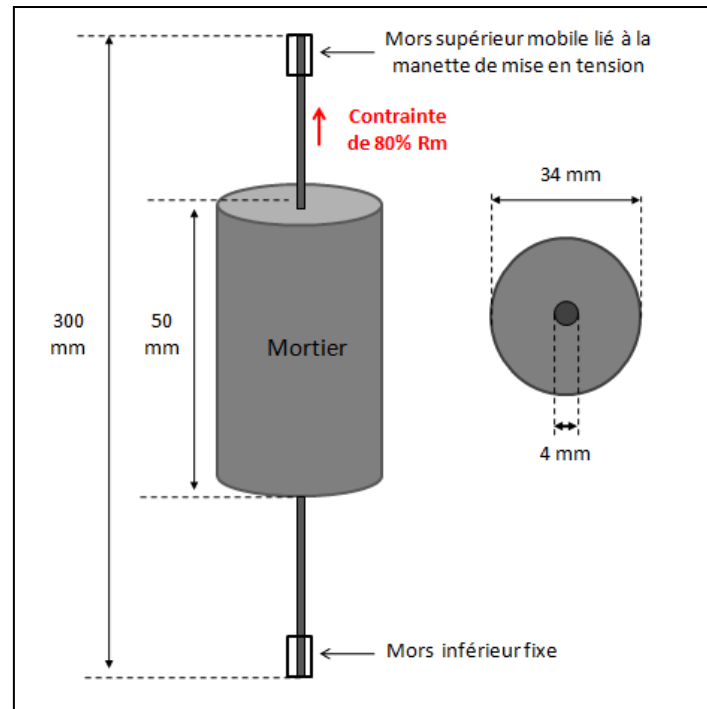


Figure II- 5: Schéma d'une éprouvette en mortier précontraint

Le démoulage des éprouvettes a été effectué après 48h du début de la coulée pour permettre à l'échantillon d'avoir plus de contact avec l'air et accélérer ainsi son séchage. La contrainte mécanique a été maintenue durant 20 jours après la coulée. Au bout de cette période, nous avons relâché l'armature puis coupé à raz l'une de ses extrémités qui dépassent le mortier. Une résine époxy a été appliquée sur les deux sections du mortier avant de lui faire subir une cure dans de l'eau distillée pendant 7 jours. L'application de la résine permet de délimiter la surface active et minimiser ainsi le risque de corrosion au niveau des zones où l'acier émerge du mortier.

Pour les essais mécaniques, deux types de mortiers : témoin et adjuvanté de Na_3PO_4 (0,3 mol/kg de ciment) ont été préparés selon la norme EN 196-1 (2005) [3]. Les éprouvettes confectionnés étaient prismatiques de dimensions $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$. Celles-ci ont été d'abord séchées dans une chambre humide ($\text{HR} \geq 95\%$) pendant 24 heures, ensuite démoulées et stockées dans l'eau à une température voisine de 20°C pendant 28 jours.

II.3.3. Cellule électrochimique

Le comportement à la corrosion des éprouvettes en mortier a été évalué en milieu 3% NaCl moyennant une cellule électrochimique classique à trois électrodes (Fig. II-6). L'armature en acier étant l'électrode de travail, une électrode au calomel saturée a été utilisée comme

référence et une grille en platine recouvrant l'éprouvette en mortier a été employée comme contre électrode. Cette dernière était d'une surface égale à environ 14,7 cm².

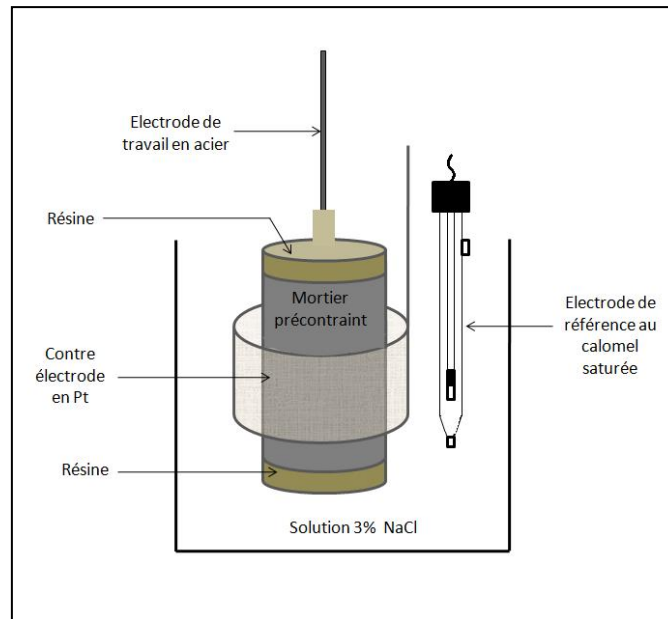


Figure II- 6: Cellule électrochimique utilisée pour l'étude sur le mortier précontraint

III. Techniques d'études

Pour mener cette étude, diverses techniques électrochimiques ainsi que l'émission acoustique et la cellule de diffusion ont été employées. Ces techniques ont été accompagnées par des techniques analytiques et de caractérisation de l'état de surface telles que la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) et la diffraction des rayons X (DRX)

III.1. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont classées en deux catégories. D'une part, il y a les méthodes stationnaires telles que, le suivi du potentiel libre au cours du temps, l'enregistrement des courbes de polarisation et la chronoampérométrie. D'autre part, les méthodes transitoires telles que, la spectroscopie d'impédance électrochimique. Un potentiostat-galvanostat de type PGZ 100, piloté par le logiciel Voltmaster 4, a été utilisé pour toutes les mesures électrochimiques.

III.1.1. Mesure du potentiel en circuit ouvert E_{ocp} au cours du temps

III.1.1.1. Généralités

Le potentiel en circuit ouvert E_{ocp} , appelé aussi potentiel d'abandon, potentiel libre ou potentiel de corrosion, est celui pris par un métal plongeant dans une solution corrosive

quelconque. Ce potentiel est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Il permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique et les courbes de polarisation. Cependant, la valeur du potentiel libre ne renseigne pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

III.1.1.2. Potentiel de corrosion des éprouvettes en béton/mortier

La mesure du potentiel de corrosion est une technique non destructive. Ceci fait d'elle une technique convenable pour évaluer l'état de corrosion dans les structures en béton (in situ) et prédire ainsi leurs durées de vie. D'après la norme ASTM C876 [4], le potentiel de l'armature en acier change avec les réactions électrochimiques qui ont lieu à l'interface du système étudié. Le tableau II-5 présente, selon la norme indiquée précédemment, la probabilité de corrosion suivant la valeur du potentiel de corrosion mesurée, pour les armatures encastrées dans le béton [4].

Tableau II- 5: Probabilité de corrosion et potentiel de l'électrode des structures en béton armé selon la norme ASTM C876 [4]

Potentiel (mV/ECS)	Probabilité de corrosion (%)
$E_{\text{corr}} > -130$	<10
$-280 < E_{\text{corr}} < -130$	50
$-280 > E_{\text{corr}}$	> 90

Dans notre étude l'évolution du potentiel à circuit ouvert a été suivie :

- Pendant 2 heures dans le milieu simulant le béton chloruré (0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-$) en absence et en présence de l'inhibiteur (5% $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
- Dans les compartiments test des cellules de diffusion.
- Pendant 2 heures dans la solution 3% NaCl pour les essais effectués sur le mortier armé précontraint.

III.1.2. Courbes de polarisation aller-retour

Ces courbes sont appelées aussi courbes potentiodynamiques. La technique consiste à faire varier la différence de potentiel imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (ΔE) puis mesurer la réponse en courant I qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le courant est rapporté à la surface active de l'électrode de travail et par conséquent une densité de courant i est obtenue. La figure II-7 illustre une courbe de

polarisation cyclique type d'un acier exposé à un environnement marin avec les paramètres électrochimiques caractéristiques de cette courbe [5].

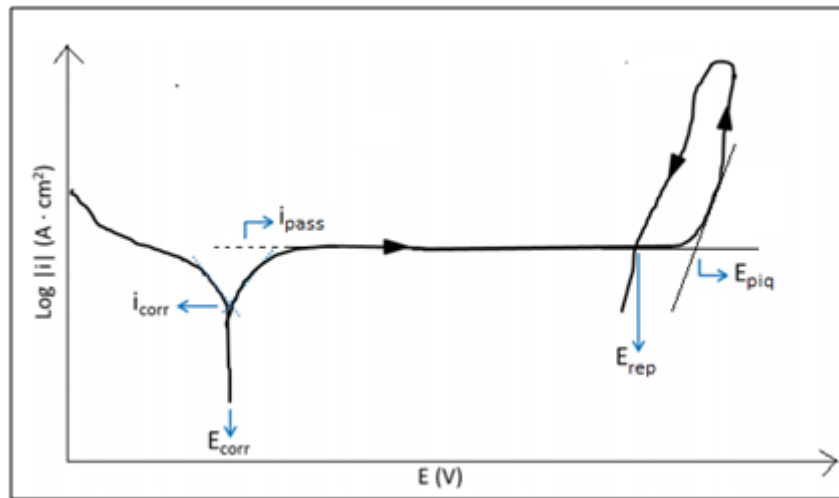


Figure II- 7: Représentation schématique d'une courbe de polarisation aller-retour d'un système dit passif

Avec: E_{corr} est le potentiel de corrosion ; E_{piq} est le potentiel de piqûre ; E_{rep} est le potentiel de repassivation ; i_{pass} est la densité de courant de passivation ; i_{corr} est la densité de courant de corrosion.

Pour tracer ces courbes, le balayage en potentiel commence dans le domaine cathodique à partir d'une valeur de potentiel inférieure à celle du potentiel de corrosion (E_{corr}) puis se poursuit en direction du domaine anodique jusqu'à une forte augmentation de la densité de courant. Le potentiel pour lequel la densité de courant augmente fortement est défini comme le potentiel de piqûre (E_{piq}). Une fois que la densité de courant atteint une certaine valeur d'environ ($1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), le sens de balayage est inversé et deux comportements sont possibles. Si la densité de courant marque une diminution et que l'intersection entre les deux courbes aller et retour se fait avant E_{corr} , un potentiel de repassivation (E_{rep}) est obtenu. Le comportement est alors dit passif. Les piqûres se repassivent ou ne sont pas amorcées. Si une boucle d'hystérésis apparaît et se ferme à un potentiel inférieur à E_{corr} , le potentiel obtenu est un potentiel de corrosion anodique-cathodique noté ($E_{\text{corr a/c}}$). Ce dernier est estimé par extrapolation de la polarisation inverse à courant nul. Le comportement, dans ce cas, devient actif et la propagation des piqûres se manifeste.

La densité de courant de corrosion (i_{corr}) est déterminée à partir de l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion (Fig. II-8).

En appliquant le logarithme à cette expression (Eq.II-2), l'équation II-3 est obtenue:

$$\ln(i) = \ln(i_{\text{corr}}) + \frac{\alpha n F}{RT} \eta \quad (\text{Eq.II-3})$$

Donc $\eta = a \cdot \log\left(\frac{i}{i_{\text{corr}}}\right)$ (Eq.II-4)

Avec $a = 2,303 \frac{RT}{\alpha n F}$ (Eq.II-5)

Nous obtenons ainsi la relation de Tafel qui montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité. Le coefficient a est appelé la pente de Tafel. La densité du courant de corrosion i_{corr} est obtenue par extrapolation de la droite de Tafel vers $\eta = 0$ soit $E = E_{\text{corr}}$. Si la réaction cathodique est dominante, la densité du courant peut être déterminée par la branche cathodique.

L'examen des courbes de polarisation peut renseigner sur l'efficacité de l'inhibiteur et son mode d'action. La figure II-9 [6], présente les différentes influences d'un inhibiteur sur les réactions anodique et cathodique se déroulant à l'interface métal-électrolyte d'un système.

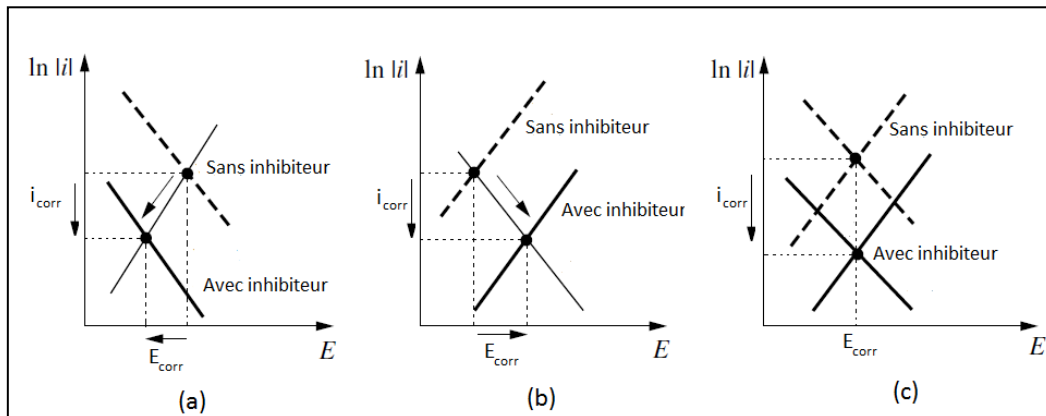


Figure II- 9: Effet des inhibiteurs (a) cathodiques, (b) anodiques et (c) mixtes sur les paramètres électrochimiques E_{corr} et i_{corr} d'un système

[6]

Dans notre étude, les courbes de polarisation ont été tracées après l'établissement d'un état stationnaire. La vitesse de balayage a été fixée à 25 mV/min et le potentiel de départ était inférieur au potentiel E_{ocp} ($E_{\text{départ}} = -150 \text{ mV} / E_{\text{ocp}}$). Le balayage de potentiel se fait en direction du domaine anodique jusqu'au potentiel de piqûres E_{piq} puis s'inverse lorsque la densité de courant atteint la valeur 1 mA.cm^{-2} .

III.1.3. Courbes chronoampérométriques $i = f(t)$

Ces courbes donnent la variation de la densité de courant i au cours du temps en réponse à la polarisation anodique qui a été appliquée pour accélérer le processus de corrosion. Un potentiel $E = 200$ mV/ECS appartenant au domaine de passivation a été imposé après le tracé des courbes $i = f(E)$ en milieu simulant jusqu'à la rupture du fil d'acier. Ce même potentiel a été également imposé durant des périodes de 12h dans l'étude réalisée sur le mortier précontraint (cf. § III.2, chapitre III).

III.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est, de nos jours, la technique la plus utilisée dans le domaine d'étude de la corrosion et des études d'interfaces [7]. Dès les années 1978, elle a été exploitée dans la recherche fondamentale, essentiellement l'électrocristallisation et les réactions d'oxydo-réduction [8], [9]. H. Takenouti ajoute que, depuis un peu plus de 40 ans, l'application de la méthode d'impédance à l'étude de la corrosion a diversifié son champ d'utilisation du métal immergé dans un milieu acide à la protection du bronze archéologique par un inhibiteur organique en passant par l'effet d'inhibiteur de corrosion [10]. Cette technique est, en outre, exploitée dans le domaine des mécanismes biologiques [11]. Dans le domaine des métaux et des alliages, la technique EIS constitue un outil puissant pour l'étude des processus de corrosion, de contrôle de la qualité des revêtements, des traitements industriels d'oxydation anodique des métaux ainsi que pour l'auscultation de l'état des armatures des ouvrages en Génie Civil [12].

III.1.4.1. Principe de la technique

En mode potentiostatique, il s'agit d'imposer une légère perturbation sinusoïdale en potentiel $\Delta E(t)$ au système étudié. La réponse à cette excitation est une variation de courant $\Delta I(t)$, aussi de type sinusoïdal, déphasée de φ par rapport à $\Delta E(t)$. Les variations de potentiel et de courant sont données respectivement par les équations II-6 et II-7 [13] :

$$\Delta E(t) = \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{Eq. II-6})$$

$$\Delta I(t) = \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{Eq. II-7})$$

Avec φ est le déphasage entre le potentiel et le courant et ω est la pulsation qui vaut $2\pi f$ (où f est la fréquence)

La relation entre la sollicitation imposée au système et la réponse de celui-ci est analysée à travers l'étude de la fonction complexe impédance Z dont le module est le rapport :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (\text{Eq.II-8})$$

La composante réelle de l'impédance Z est : $\text{Re}(Z) = Z \cos(\varphi)$ (Eq.II-9)

La composante imaginaire de l'impédance Z est : $\text{Im}(Z) = Z \sin(\varphi)$ (Eq.II-10)

Il y a deux modes de représentation des diagrammes d'impédance :

- Les diagrammes de Nyquist correspondent à la représentation, dans le plan complexe, de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle ce qui permet une bonne visualisation des phénomènes se déroulant à l'interface [14]. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée.
- Les diagrammes de Bode représentent le logarithme du module de l'impédance ainsi que la phase en fonction du logarithme de la fréquence. Ce type de représentation, étant moins précis pour la visualisation des phénomènes permet, toutefois, de connaître l'évolution de l'impédance en fonction de la fréquence.

Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition et elles sont plutôt complémentaires; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.

III.1.4.2. Exploitation des diagrammes d'impédance électrochimique

Afin d'interpréter les résultats d'impédance, l'approche fondée sur l'exploitation du modèle du « circuit électrique équivalent » est généralement adoptée. Cette méthode fait abstraction de l'origine électrochimique de la réponse du système testé et ne prend en compte que son comportement électrique. Ce dernier est simulé à l'aide d'un circuit électrique comprenant différents éléments tels que: résistance, capacité, inductance... Dans le but de modéliser les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus expérimentalement, il est nécessaire de définir au préalable le schéma du circuit électrique équivalent et de fixer les valeurs de ses éléments.

Le modèle le plus simple de la réponse d'une interface est celui de Randles (Fig. II-10) où l'impédance faradique est due à un transfert de charge pur. L'impédance globale Z s'écrit :

$$Z = R_e + \frac{R_t}{1+j\omega R_t C_d} \quad (\text{Eq.II-11})$$

Avec R_e : résistance de l'électrolyte.

R_t : résistance de transfert de charge

C_d : capacité de double couche

ω : est la pulsation et elle vaut $2\pi f$ (f est la fréquence)

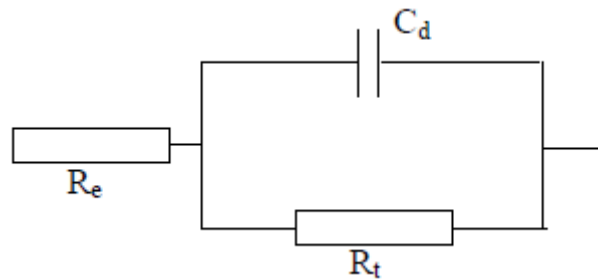


Figure II- 10: Circuit électrique de Randles

Ce modèle présente une seule constante de temps : $\tau = R_t C_d = 1/\omega$ **(Eq.II-12)**

Dans ce cas, l'impédance faradique liée à la production du courant est égale à la résistance de transfert de charge. Ainsi, cette dernière s'identifie à la résistance de polarisation et elle est donc proportionnelle à l'intensité de corrosion.

Néanmoins, l'impédance d'un système corrodé ne peut pas être toujours modélisée par le circuit simple de Randles. La contribution d'autres processus tels que: la diffusion ou l'adsorption introduit d'autres éléments à ce circuit. Dans certains cas, le même diagramme d'impédance peut être représenté par plusieurs circuits électriques équivalents.

La simulation des diagrammes d'impédance électrochimique par le modèle du circuit électrique équivalent, associe dans le plan de Nyquist un ou plusieurs arcs élémentaires dont chacun résulte généralement d'un seul processus de relaxation caractérisé par une seule constante de temps ou de relaxation notée τ (Fig. II-11).

Les arcs dus aux relaxations de recouvrement (adsorption) ou à la double couche (transfert de charge) sont des demi cercles centrés sur l'axe des réels et situés dans les fréquences les plus élevées. Par contre, la relaxation de concentration (transport de matière ou diffusion), est généralement traduite par un segment de droite incliné de 45° par rapport à l'axe des réels. Ce processus est situé dans les plus basses fréquences. Il résulte d'un gradient de concentration d'une espèce au voisinage de la surface de l'électrode. Dans ces conditions, la vitesse de réaction est sous contrôle mixte transfert-diffusion [15].

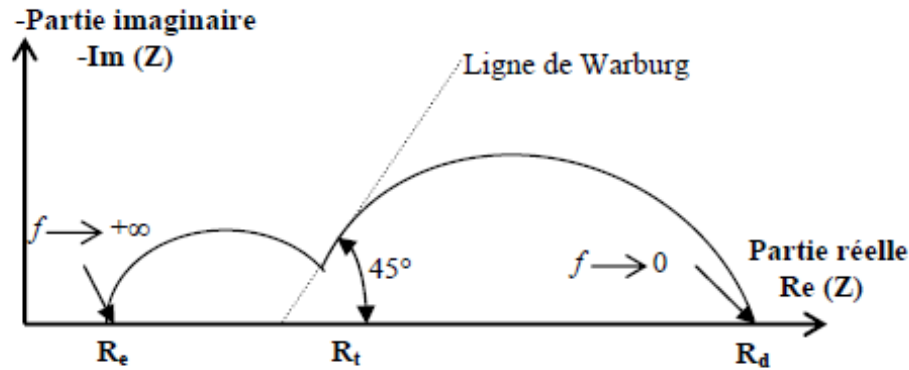


Figure II- 11: Diagramme d'impédance théorique avec deux constantes de temps séparées [16]

III.1.4.3. Méthode graphique utilisée pour déterminer les paramètres d'un CPE

Dans le cas de surfaces hétérogènes et rugueuses, un élément à phase constante (CPE) traduisant une capacité non idéale est utilisé dans le circuit. L'impédance d'un CPE est donnée par l'équation II-13 :

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{Eq. II-13})$$

Où Q est une constante ayant pour unité $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$ et α le coefficient dispersion tel que $0 < \alpha < 1$. Plus α se rapproche de l'unité ($\alpha = 1$), plus un comportement capacitif pur (idéal) est observé.

Les paramètres Q et α du CPE sont faciles à déterminer en utilisant la méthode graphique présentée par Orazem et al [17] et illustrée dans les exemples de la figure II-12. Le coefficient α s'obtient en traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence (Fig. II-12a). Il est défini dans le domaine de fréquence associé au comportement CPE par l'équation II-14 :

$$\alpha = (-\log Z_j) / \log f \quad (\text{Eq. II-14})$$

Le paramètre Q est lié au coefficient de dispersion α par l'équation II-15 et il est noté Q_{eff} .

$$Q_{\text{eff}} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \left(\frac{-1}{Z_j(2\pi f)^\alpha}\right) \quad (\text{Eq. II-15})$$

Avec Z_j , la partie imaginaire de l'impédance et f , la fréquence.

En traçant le logarithme de Q_{eff} en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur de Q_{eff} est directement déterminée sur le plateau dans le domaine de fréquence associé au comportement CPE (Fig. II-12b).

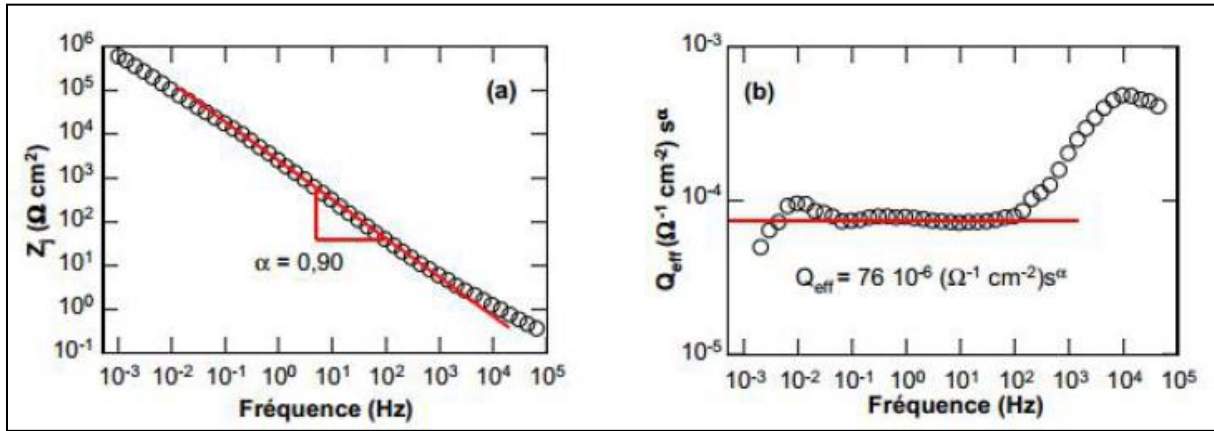


Figure II- 12: Méthode graphique utilisée pour déterminer les paramètres (a) α et (b) Q_{eff} d'un CPE [17]

Les éléments CPE sont généralement convertis en une capacité pure effective ou apparente notée C_{eff} au moyen de l'équation II-16 [18], [19] :

$$C_{\text{eff}} = \frac{(QR_t)^{\frac{1}{n}}}{R_t} \quad (\text{Eq.II-16})$$

En supposant une distribution de surface constante au cours du temps, la capacité effective peut être calculée par l'équation II-16 et l'épaisseur de la couche correspondante peut être estimée à partir de l'équation II-17 [18], [19].

$$d_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{C_{\text{eff}}} \quad (\text{Eq.II-17})$$

Où $\varepsilon = 15,6$ est la constante diélectrique du film de surface supposée de Cr_2O_3 et de Fe_2O_3 dans le cas des aciers inoxydables [20], [21], $\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$ la permittivité du vide, d : épaisseur du film (cm).

III.1.4.4. Modèles et interprétation des diagrammes d'impédance du système acier-béton

A part le circuit simple de Randles, plusieurs autres circuits ont été proposés dans la littérature afin de décrire l'interface acier-béton. Dawson et al ont proposé le circuit de la figure II-13 qui tient compte des phénomènes de diffusion [22].

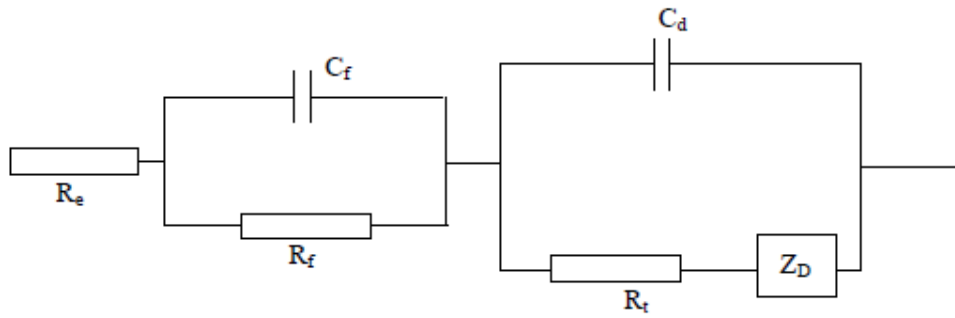


Figure II- 13: Circuit électrique considéré par Dawson et al [22]

Avec R_e : résistance d'électrolyte, C_f et R_f capacité et résistance d'un film d'oxydes de fer ou de calcium, C_d , R_t et Z_D sont respectivement la capacité de double couche, la résistance de transfert de charge et l'impédance de diffusion.

Wegner suppose que les capacités ne sont pas pures, raison pour laquelle il a introduit le coefficient de dispersion α dans le calcul. Le circuit proposé est reproduit dans la figure II-14 [23].

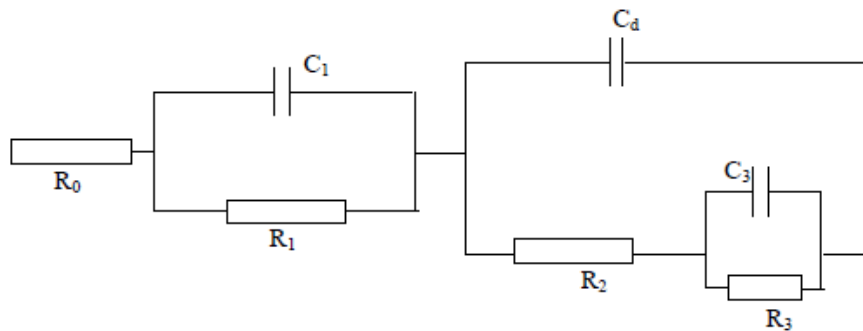


Figure II- 14: Circuit électrique équivalent proposé par Wegner et al [23]

Andrade et al [24] considèrent que, le meilleur circuit électrique est celui qui fournit une valeur de la résistance de transfert de charge et qui tient compte des phénomènes de diffusion. A cet effet, ils proposent le circuit de la figure II-15 qui comporte un CPE. Hachani et al. ont toujours supposé que le meilleur circuit est celui qui permet de corréliser l'observation visuelle de l'interface acier-béton et ses paramètres caractéristiques [25]. Pour modéliser l'interface acier-béton, ils ont proposé le circuit électrique de la figure II-16 où R_{di} et C_i correspondent à l'hétérogénéité du béton d'interface et au non uniformité de la corrosion. Ces paramètres dépendent de la fréquence ω .

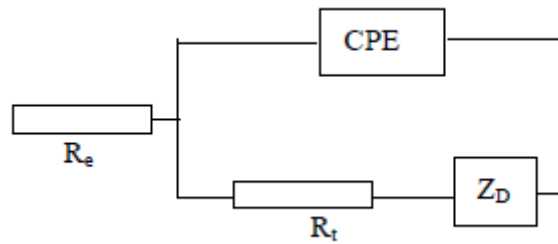


Figure II- 15: Circuit électrique équivalent proposé par Andrade et al [24]

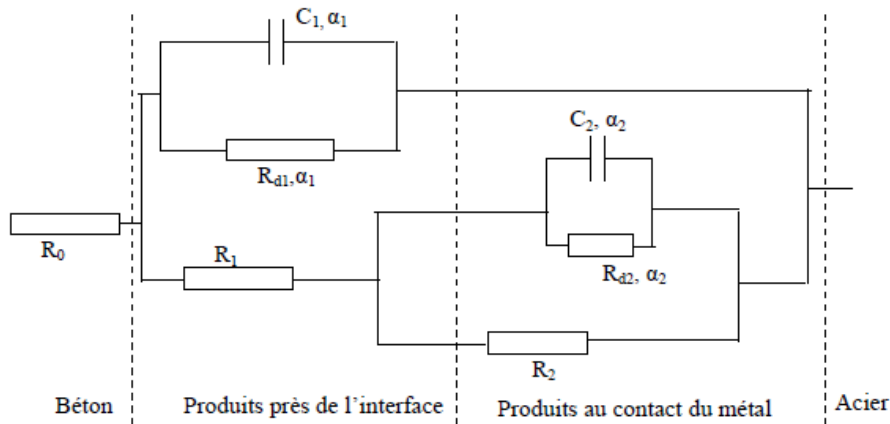


Figure II- 16: Circuit électrique équivalent proposé par Hachani et al [25]

Dans une étude plus récente, Vedalakshmi et al [26] ont utilisé le circuit électrique équivalent présenté par la figure II-17a pour décrire l'interface acier-béton dans le cas d'une corrosion uniforme. Le même circuit mais en tenant compte de la diffusion a été adopté par ces auteurs dans le cas d'un amorçage de corrosion de l'acier (Fig. II-17b).

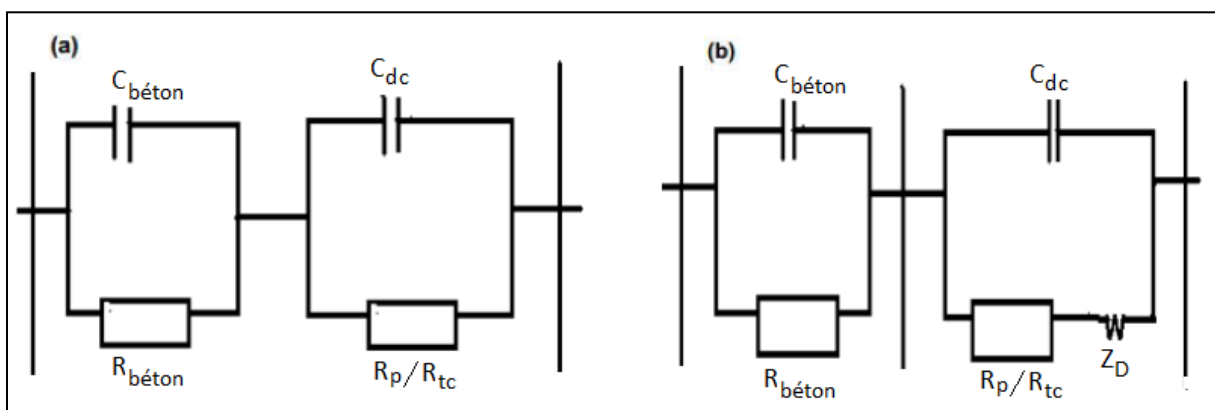


Figure II- 17: Circuit électrique équivalent proposé par Vedalakshmi et al : (a) cas d'une corrosion uniforme, (b) cas d'amorçage de corrosion avec C_{dl} capacité de double couche, R_p résistance de polarisation, R_{tc} résistance de transfert de charge, Z_D impédance de diffusion

Dans notre étude, les spectres d'impédance ont été enregistrés au potentiel de corrosion avec un balayage en fréquences de 100 kHz à 10 mHz à raison de 10 points par décade et en imposant une perturbation sinusoïdale de ± 10 mV. La modélisation des spectres a été réalisée par le logiciel « ZSimpwin » en utilisant la méthode de circuits électriques équivalents (CEE).

III.2. L'émission acoustique

Selon la norme ASTM, l'émission acoustique (EA) se définit comme l'ensemble des phénomènes dans lesquels des ondes élastiques transitoires sont générées par des dissipations d'énergie provenant de sources localisées à l'intérieur d'un matériau, où les ondes transitoires élastiques sont ainsi générées [27]. Par extension l'EA désigne également la discipline scientifique qui étudie et utilise ces phénomènes. L'ensemble des fréquences des ondes concernées s'étend dans le domaine ultrasonore, entre quelques kHz et quelques MHz.

III.2.1. Domaine d'application

Lorsqu'un défaut se développe spontanément dans une structure en service ou par sollicitation artificielle, des ondes mécaniques élastiques sont générées et se propagent au sein du matériau. Ces ondes peuvent être enregistrées par la technique d'émission acoustique en particulier grâce à l'utilisation de capteurs appropriés. Il est alors possible de détecter la présence de défauts évolutifs, de les localiser et d'évaluer également leur gravité grâce à l'analyse des signaux recueillis. Ces caractéristiques de la technique présentent un grand intérêt, en particulier pour le suivi des processus de fabrication et de contrôle non destructif des installations industrielles [28]. Aujourd'hui, l'EA est appliquée dans des domaines variés. Dans le secteur chimique et pétrolier, elle permet de vérifier l'intégrité des réservoirs et réacteurs sous pression, des conduites et réservoirs de stockage. Dans l'industrie nucléaire, elle est utilisée pour signaler la présence de discontinuités dans les structures des générateurs nucléaires ou, par exemple, pour étudier l'endommagement physico-chimique d'alliages nobles (à base nickel, zirconium,...). L'émission acoustique est aussi couramment appliquée dans des domaines tels que, la construction chaudronnée, l'industrie électronique ou encore le génie civil [29], [30, p. 95], [31]–[35].

III.2.2. Sources d'émissions acoustiques associées à l'endommagement des métaux

La figure II-18 montre qu'en corrosion, d'un point de vue microscopique [36], les sources potentielles d'EA sont nombreuses. Selon le phénomène étudié, les sources d'EA peuvent par exemple être le mouvement de dislocation, le phénomène de maclage, des microfractures de clivage, des micro-fractures intergranulaires, des décohésions d'inclusions, des

transformations de phase à l'état solide [37], des dégagements gazeux [38], des impacts mécaniques, du frottement, des fuites (gaz ou liquide), de la cavitation,... [30], [35], [36].

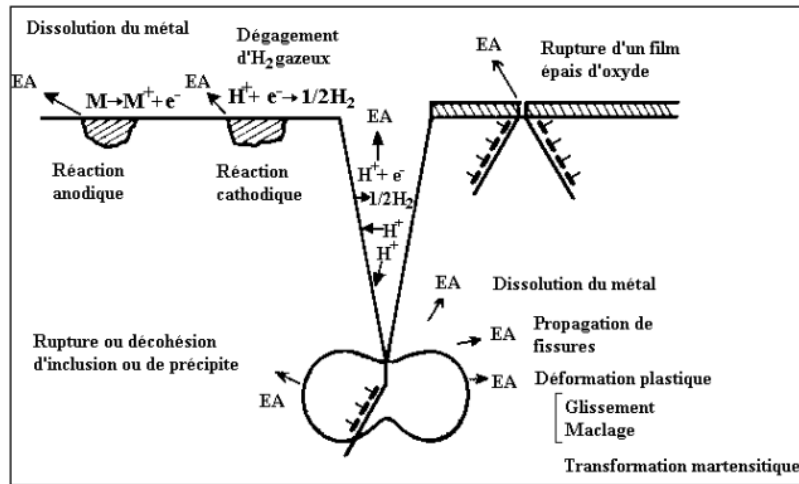


Figure II- 18: Sources potentielles d'EA dans les phénomènes de corrosion [36]

III.2.3. Chaîne d'acquisition acoustique

En principe, l'acquisition des signaux d'EA nécessite simplement l'utilisation d'un capteur et d'un oscilloscope. En réalité, depuis quelques années, du fait du regain d'intérêt pour cette technique, des dispositifs commerciaux d'acquisition et de traitement sont disponibles. Ces appareils, de plus en plus performants, peuvent être utilisés aussi bien en recherche qu'en essai de routine. Pour mesurer des signaux d'EA, il suffit donc de relier un ou plusieurs capteurs au système d'acquisition (Fig. II-19).

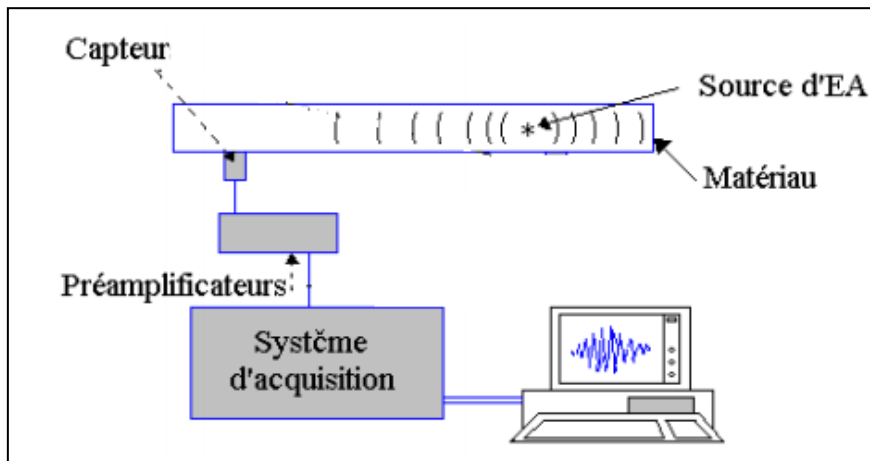


Figure II- 19: Chaîne classique d'acquisition des signaux d'émission acoustique

Les capteurs utilisés pour l'EA sont souvent des capteurs de type piézo-électrique. Ils ont la propriété de convertir des ondes mécaniques qui les excitent en ondes électriques. Dans cette

étude, un capteur type PAC WD différentiel à large bande (100kHz-1200kHz) a été utilisé. Ce type de capteur présente une résolution plus faible que celle du PAC R15b (capteur résonant dont la fréquence caractéristique est de 150kHz), mais il permet de détecter et d'enregistrer les signaux sur une bande de fréquence beaucoup plus large (100kHz-1200kHz).

Le préamplificateur utilisé est le modèle 1220A. Il s'agit d'un préamplificateur large bande (20-1200kHz) de type différentiel et qui amplifie le signal d'un gain 40 ou 60dB.

La carte d'acquisition est pilotée par le logiciel MISTRAS 2001 3.42. Le système d'acquisition enregistre les signaux et les caractéristiques des salves. Ces caractéristiques sont directement liées aux paramètres d'acquisition définis par le manipulateur.

III.2.4. Paramètres d'acquisition

Les paramètres temporels d'acquisition d'émission acoustique sont au nombre de trois : le PDT, le HDT et le HLT. Ces paramètres régissent l'individualisation des salves et le calcul de leurs caractéristiques sur chacune des voies indépendamment.

- PDT (Peak Definition Time) : fenêtre temporelle glissante qui permet de définir le temps de montée et l'amplitude maximale des salves. Le PDT est déclenché par toute alternance supérieure au seuil et il est redéclenchable par toute nouvelle alternance supérieure apparaissant au cours de la valeur de temps choisi. Le PDT est fixé dans notre étude à 200 μ s.

- HDT (Hit Definition Time) : fenêtre temporelle qui permet de définir la durée des salves. C'est grâce à elle qu'une bonne identification est obtenue, ainsi qu'une bonne description des événements. Elle est déclenchée par tout dépassement de seuil du signal et redéclenchable par tout autre dépassement survenant avant son terme. Le HDT choisi ici a été de 800 μ s.

- HLT (Hit Lockout Time) : temps mort qui suit l'acquisition de chaque salve. Ce temps permet l'enregistrement et donc la sauvegarde des données. Le HLT correspond à une plage d'inhibition de l'acquisition permettant d'inhiber les échos secondaires. Il impose d'avoir une démarche statistique dans l'utilisation d'EA. Il est fixé dans ce travail à 1000 μ s.

Un seuil d'acquisition a été fixé à 28dB, ce qui est en parfait accord avec la gamme fréquentielle de sensibilité du capteur WD utilisé (100kHz-1200kHz). La fréquence d'échantillonnage utilisée dans cette étude est de 1MHz.

III.2.5. Paramètres caractéristiques d'un signal

Le système d'acquisition d'EA permet de calculer en temps réel et pour chaque signal détecté l'ensemble de paramètres représentés sur la figure II-20 et qui sont définis de la façon suivante :

- Seuil d'acquisition : défini par un mode fixe ou flottant et par une valeur en dB. La valeur du seuil détermine le niveau minimum pour lequel le système va déclencher et prendre en compte la salve d'EA.
- Durée (en μs) : résultat de la mesure du temps qui sépare le premier et le dernier dépassement du seuil dans chaque salve.
- Temps de montée (μs) : intervalle de temps qui sépare le premier dépassement du seuil de l'instant où l'amplitude maximale est atteinte.
- Nombre de coups (sans dimension) : nombre d'alternances qui dépassent le seuil de détection.
- Amplitude (en dB) : dépassement maximal du seuil pendant toute la durée d'une salve.
- Nombre de coups jusqu'au pic : nombre de franchissements du seuil jusqu'à l'amplitude crête.
- Fréquence initiale : fréquence du signal entre le premier dépassement du seuil et l'amplitude crête.
- Fréquence de réverbération : fréquence du signal en phase amortissement.
- Énergie d'une salve : elle est calculée pour une durée D de la salve en utilisant l'expression suivante (Eq. II-18) où $V_s(t)$ désigne l'amplitude du signal s à l'instant t .

$$E = \int [V_s(t)]^2 dt \quad (\text{Eq. II-18})$$

- Tension efficace moyenne (notée RMS) : en émission acoustique la valeur de la RMS est considérée comme la racine carrée du rapport de l'énergie de la salve (E) sur sa durée (D) :

$$RMS = (E/D)^{1/2} \quad (\text{Eq. II-19})$$

On peut également réaliser une analyse fréquentielle sur les spectres des signaux d'EA obtenue par une transformée de Fourier de la forme d'onde. Deux paramètres peuvent être définis: la fréquence d'amplitude maximum ou pic fréquentiel PFRQ (kHz) et le barycentre fréquentiel FCOG (kHz).

Dans cette étude, la technique d'EA a été enregistrée en parallèle avec les courbes de polarisation ($i=f(E)$), afin d'étudier l'effet inhibiteur de Na_3PO_4 en milieu simulant le béton contaminé par les ions chlorures et dans le mortier.

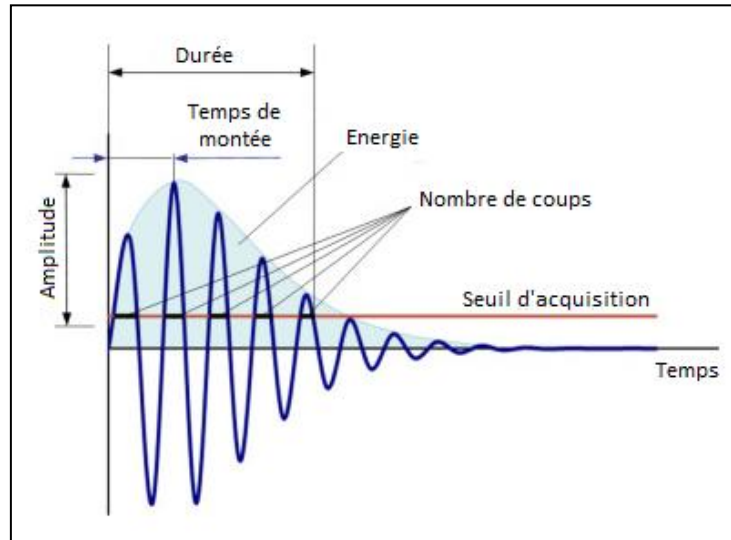


Figure II- 20: Paramètres d'un signal d'émission acoustique [39]

III.3. Cellule de diffusion

III.3.1. Description

La cellule de diffusion est un dispositif expérimental qui permet d'estimer la période critique d'amorçage de corrosion de l'acier et d'évaluer ainsi le pouvoir inhibiteur de Na_3PO_4 à long terme. Cette cellule est composée de deux compartiments cylindriques en plexiglas, placés de part et d'autre de l'éprouvette en mortier testée (Fig. II-21).

Les deux compartiments ont été remplis de solutions différentes. Le premier contient une solution 3% NaCl alors que le deuxième, appelé compartiment test, a été rempli d'une solution saturée en chaux (0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$) pour simuler la solution interstitielle d'un béton sain. Le compartiment test est conçu pour permettre l'emplacement de 3 électrodes de travail en acier de précontrainte (nommées E.T₁, E.T₂ et E.T₃), une électrode auxiliaire en platine et une électrode de référence aux sulfates saturée (ESS)

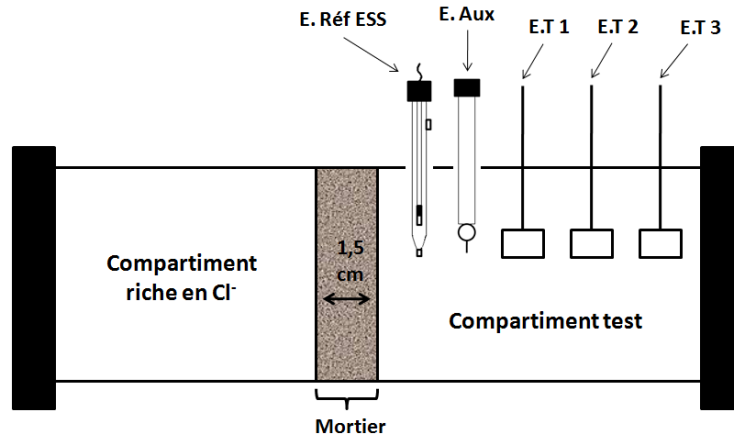


Figure II- 21: Schéma d'une cellule de diffusion

Trois cellules ont été prévues pour cette étude dont une servait de cellule témoin. Les deux autres cellules contenaient l'inhibiteur Na_3PO_4 à différents emplacements. Le tableau II-6 rassemble la composition des solutions remplissant les trois cellules et leurs abréviations.

Tableau II- 6: Composition des solutions contenues dans les différentes cellules de diffusion

Cellule	Compartiment test	Compartiment riche en Cl^-
C_{tém}	0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	3% NaCl
C_{cur}	0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	3% NaCl + 5% Na_3PO_4
C_{prét}	0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 5% Na_3PO_4	3% NaCl

Les éprouvettes en mortier placées entre les deux compartiments de chaque cellule sont cylindriques de 6 cm de diamètre et de 1,5 cm d'épaisseur. Elles ont été toutes confectionnées à partir du ciment portland type CEM I 42,5N et de sable normalisé tels que, les rapports eau/ciment et ciment/sable soient respectivement égaux à 0,5 et 0,3. Après la coulée du mortier, ce dernier a été séché pendant 24h à l'air puis il a subi une cure dans l'eau distillée pendant 7 jours. De la silicone a été appliquée sur les bords de chaque éprouvette avant de l'encastrent dans la cellule afin d'éliminer le risque de fuite de solutions entre les compartiments. L'ensemble des essais ont été réalisés à température ambiante et sans agitation des solutions.

III.3.2. Dosage des chlorures diffusés dans le compartiment test

La concentration des ions chlorures dans le compartiment test a été périodiquement mesurée à l'aide d'une électrode spécifique aux ions Cl^- type Orion 9617BNWP. Cette électrode est opérationnelle dans une gamme de concentrations allant de 10^{-5} M à 10^{-1} M et dans un intervalle de température de 10 à 100°C . Sa reproductibilité est de l'ordre de $\pm 2\%$.

L'électrode spécifique aux ions chlorures comprend un élément sensible, une fois mis en contact d'une solution chlorurée, un potentiel d'électrode s'établit. Ce potentiel est mesuré par rapport à une référence et sa lecture se fait à l'aide d'un pH/mV mètre ou d'un ionomètre spécifique. La valeur du potentiel mesuré dépend du taux des chlorures libres dans la solution. Cette relation est donnée par l'équation de Nernst (Eq. II-20):

$$E = E_0 + S. \log(a) \quad (\text{Eq. II-20})$$

Où

E est le potentiel d'électrode mesuré (mV).

E_0 est le potentiel de référence (mV).

S est la pente de l'électrode (de l'ordre de 57 à 60 mV/décade).

a est l'activité des ions chlorure dans la solution.

La teneur en ions chlorure a été déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage $\Delta E = f(\log [Cl^-])$ de l'électrode spécifique (Fig. II-22). Cette courbe est établie suite à la mesure de la quantité de chlorures dissous dans des solutions étalons préparées par dilutions successives à partir d'une solution mère (1 mol/L). Les concentrations respectives de ces solutions sont 1, 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} mol/L.

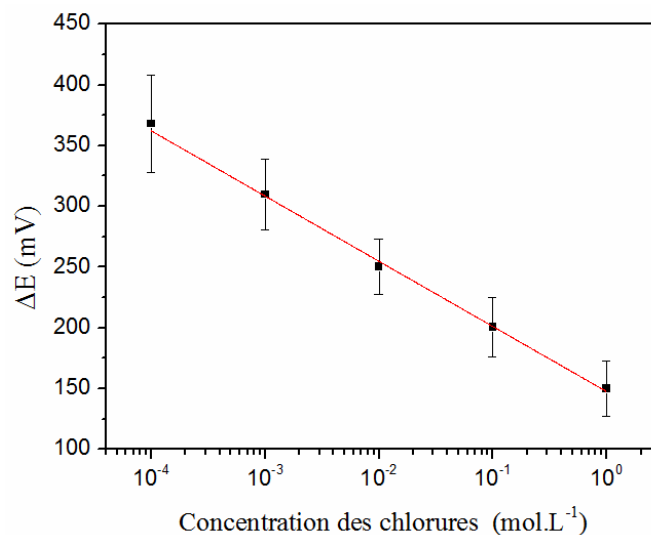


Figure II- 22: Courbe d'étalonnage de l'électrode spécifique aux ions Cl^- [40]

III.4. Mesure des résistances à la flexion et à la compression du mortier

Les essais mécaniques ont été établis sur des éprouvettes en mortier âgées de 28 jours, au sein de la cimenterie de Carthage (Jbal Ressas – Tunisie) et selon la norme EN 196-1 (2005) [3].

La machine utilisée est de type Toni Technik et elle combine les deux essais de résistance à la flexion et à la traction (Fig. II-23).



Figure II- 23: Machine utilisée pour les essais mécaniques sur le mortier a. vue de l'ensemble, b. dispositif employé pour l'essai de flexion c. dispositif employé pour l'essai de compression

III.4.1. Résistance à la flexion

Le dispositif utilisé pour l'essai de flexion (Fig. II-23b) permet la mise en charge de l'éprouvette en trois points. Celle-ci est installée en plaçant une de ses faces latérales sur les rouleaux d'appui puis une force croissante est appliquée verticalement à la face latérale

opposée jusqu'à la rupture du prisme. La valeur de charge atteinte au moment de la rupture est enregistrée par la machine.

La résistance à la flexion R_f est calculée en MPa par la formule suivante :

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b^3} \quad (\text{Eq. II-21})$$

Où F_f est la charge à la rupture (en Newtons), l est la distance entre les appuis (en millimètres) et b est le côté de la section carrée du prisme (en millimètres).

III.4.2. Résistance à la compression

L'essai est effectué sur les demi-prismes obtenus suite à la rupture en flexion. Chaque demi-prisme est placé entre les deux plateaux du dispositif de compression (Fig. II-23c) puis une charge est appliquée avec une vitesse de 2400 ± 200 N/s jusqu'à la rupture.

La résistance à la compression R_c est calculée en MPa par la formule suivante :

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (\text{Eq. II-22})$$

Où F_c est la charge maximale à la rupture (en Newtons) et la valeur 1600 correspond à l'aire des plateaux ou des plaques auxiliaires (40 mm x 40 mm), (en millimètres carrés).

Le résultat de l'essai de résistance à la compression est calculé comme la moyenne arithmétique de six résultats individuels déterminés pour six demi-prismes, chacun exprimé à 0,1 MPa près. Si un résultat parmi les six résultats individuels varie de plus de $\pm 10\%$ par rapport à la moyenne, il est éliminé et la moyenne arithmétique sera calculée sur les cinq résultats restants. Si à nouveau l'un des 5 résultats s'écarte de $\pm 10\%$ de cette nouvelle moyenne, la série des 6 mesures est rejetée. Auquel cas, il convient de chercher les raisons de cette dispersion : malaxage, mise en place, conservation

III.5. Techniques d'analyse et de caractérisation de surfaces

III.5.1. La microscopie optique (MO)

La microscopie optique a été principalement utilisée pour observer l'état de surface des échantillons étudiés en milieu simulant le béton (après le tracé des courbes de polarisation) et également celui des électrodes de travail ayant séjournées dans les cellules de diffusion. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope de marque Hirox.

III.5.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Le principe de la technique repose sur le fait que la surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons qui va interagir avec la matière (Fig. II-24). Cette interaction électrons-matière engendre l'émission de particules et de rayonnement. L'acquisition, par des détecteurs appropriés, des différents signaux émis permet d'étudier la topographie, la microstructure et la composition chimique de la surface.

Le spectromètre à énergie dispersive des rayons X (EDX) est généralement lié au MEB. Il permet d'obtenir des informations relatives à la composition atomique de l'échantillon. Le principe de l'analyse X sur MEB est de recueillir et de classer les rayons X issus des interactions entre l'échantillon observé et les électrons primaires incidents du MEB. Ces rayons sont ensuite collectés à travers un détecteur qui émet un signal proportionnel à l'énergie du photon X incident. Ce signal est ensuite amplifié jusqu'à être incrémenté sur le spectre X par l'intermédiaire d'un système à impulsion de type "analyseur multicanal".

Pour l'ensemble des travaux, nous avons utilisé des microscopes MEB de type Philips XL20 et Tescan équipés de détecteurs EDX Oxford.

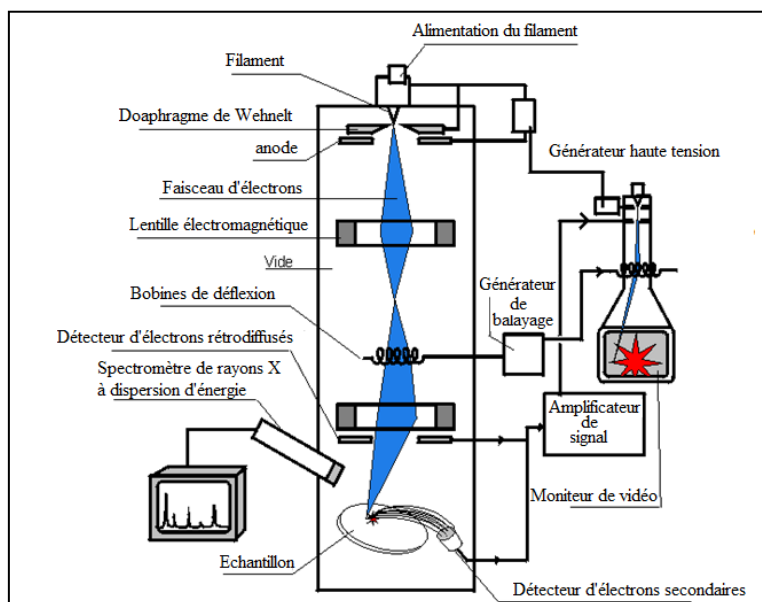


Figure II- 24: Principe de fonctionnement du Microscope Electronique à Balayage (MEB) couplé à l'analyse EDX

III.5.3. La diffraction des rayons X (DRX)

La technique de Diffraction des Rayons X (DRX) a été utilisée afin d'identifier les phases présentes dans les produits de corrosion et aussi les composés formés dans le mortier.

Cette technique renseigne sur des structures cristallines dont les atomes constitutifs sont périodiquement arrangés dans des plans réticulaires tridimensionnels. Ces derniers sont plus ou moins denses et se désignent par leurs indices (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

Le principe de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi frappe le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi et ainsi de suite (Fig. II-25). Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut respecter la loi de Bragg (Eq. II-23)

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{Eq. II-23})$$

Où n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », d est la distance inter-réticulaire et θ est l'angle formé entre la radiation incidente et la famille des plans diffractant.

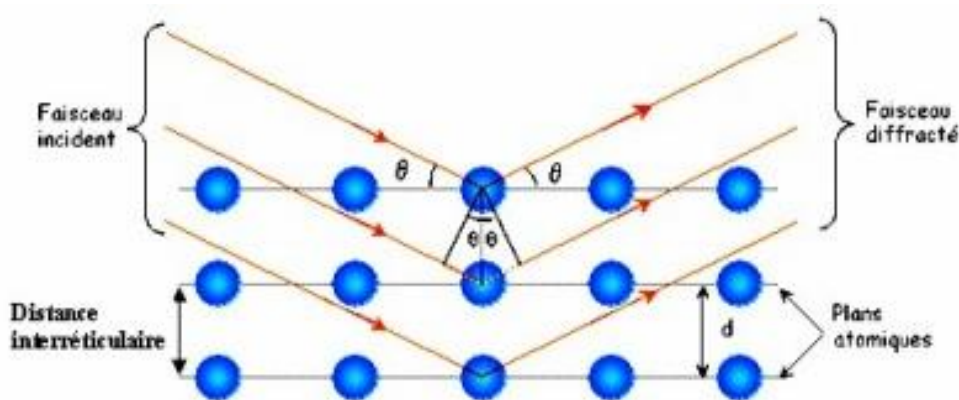


Figure II- 25: Réflexion sélective sur une famille de plan (h, k, l) suivant la loi de Bragg

➤ Diffraction de rayon X sur poudres

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée, va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, suivant un certain angle incident, pour un certain rayonnement incident (rayon X = $0,5 \leq \lambda \leq 2$ Angström), afin de satisfaire la loi de Bragg. Les intensités relatives des pics de diffraction restent à peu près constantes d'une mesure d'échantillon à une autre. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif polyphasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase.

La détermination de cette signature peut se faire soit de manière expérimentale (mesure d'un produit pur dans des conditions idéales), soit par simulation numérique à partir de la structure cristallographique connue. Cette signature est consignée dans une fiche sous la forme d'une liste de pics ; la position en 2θ est convertie en distance inter réticulaire d par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X (et donc du type de source de rayons X utilisée).

Dans cette étude, les mesures DRX ont été conduites avec un diffractomètre, BRÜKER D8 Advance équipé d'une anticathode de Cu (radiation Cu $K\alpha$) ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) et d'un détecteur de type Lynxeye. L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée sous 40 kV, 20 mA, avec une vitesse de balayage de $0,02^\circ$ par pas et un temps de mesure d'une seconde par pas. Les différentes phases cristallines ont été identifiées en comparant les données expérimentales avec les diffractogrammes de référence regroupés dans une base de données établie par l'ICCD (International Center for Diffraction Data).

IV. Conclusion

Comme nous l'avons montré dans ce chapitre, la réalisation des objectifs fixés pour ce projet de thèse, nécessite la complémentarité de plusieurs méthodes et techniques d'étude. Dans les deux chapitres qui vont suivre nous allons exposer les résultats issus de l'ensemble des travaux expérimentaux menés ainsi que leurs discussions.

V. Références bibliographiques

- [1] Marianne Perrin, « Étude et caractérisation par émission acoustique et mesures électrochimiques de la fragilisation par l'hydrogène des câbles de précontrainte. Application aux ouvrages d'art. », Thèse, INSA de Lyon, France, 2009.
- [2] H. Ben Mansour, L. Dhouibi, et H. Idrissi, « Effect of Phosphate-based inhibitor on prestressing tendons corrosion in simulated concrete pore solution contaminated by chloride ions », *Construction and Building Materials*, vol. 171, p. 250-260, 2018.
- [3] « Norme Européenne EN 196-1: 2005. Méthodes d'essai des ciments. Détermination des résistances mécaniques. » AFNOR, 2005.
- [4] « ASTM C876-91. Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. » American Society for Testing and Materials, 1991.
- [5] R. Sánchez-Tovar, R. Fernández-Domene, R. Leiva-García, C. Escrivà-Cerdán, B. Lucas-Granados, et J. García-Antón, « Effect of Volcano-Polluted Seawater on the Corrosion Behaviour of Different Alloys », in *Updates in Volcanology-From Volcano Modelling to Volcano Geology*, InTech, 2016.
- [6] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*. CRC Press, 2007.
- [7] M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, et M. G. S. Ferreira, « Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques », *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, n° 4-5, p. 491-502, 2003.
- [8] Leila Dhouibi, « Comportement des bétons Tunisiens dans les milieux de diverses salinités : utilisation des méthodes électrochimiques et étude de la diffusion des ions chlorures », Thèse, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, 1992.
- [9] F. Henn, « Cours d'électrochimie ». Université de Montpellier II, janv-2006.
- [10] H. Takenouti, « La spectroscopie d'impédance électrochimique », in *1er Colloque International « Corrosion des Matériaux et Protection CMP08 »*, Hammamet - Tunisie, 2008.
- [11] W. Vercoutere et M. Akeson, « Biosensors for DNA sequence detection », *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 6, n° 6, p. 816-822, 2002.
- [12] J. Rhazi, « The case of concrete bridge deck », *NDT in Civil Engineering*, vol. 6, n° 5, 2001.
- [13] C. Gabrielli, « Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances », *Techniques de l'ingénieur Essais et expertise en corrosion et vieillissement*, 1994.

- [14] Leila Dhouibi, « Etude de l'inhibition de la corrosion des armatures du béton par application de techniques électrochimiques et analytiques », Thèse d'état, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, 2004.
- [15] W. Trabelsi, « Recherche de nouveaux prétraitements non toxiques à base de molécules de silane pour la protection de l'acier galvanisé contre la corrosion », Thèse, INSA Tunis, Tunisie, 2006.
- [16] L. Benzina Mechmeche, « On the efficiency of aminoalcohol compounds against steel corrosion in cement based materials », présenté à Advances in Geomaterials and Structures AGS'06, Hammamet - Tunisie, 2006.
- [17] M. E. Orazem, N. Pébère, et B. Tribollet, « Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 4, p. B129-B136, avr. 2006.
- [18] J. R. Macdonald, « Power-law exponents and hidden bulk relation in the impedance spectroscopy of solids », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 378, n° 1-2, p. 17-29, 1994.
- [19] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, et M. Musiani, « Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 21, p. 6218-6227, 2010.
- [20] V. M.-W. Huang, V. Vivier, I. Frateur, M. E. Orazem, et B. Tribollet, « The global and local impedance response of a blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n° 2, p. C89-C98, 2007.
- [21] Z. Feng, X. Cheng, C. Dong, L. Xu, et X. Li, « Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy », *Corrosion Science*, vol. 52, n° 11, p. 3646-3653, 2010.
- [22] J.L. Dawson, D.G. Jhon, et P.C. Searson, « Method for detecting the presence or absence of corrosion of cathodically protected structures », *British Corrosion Journal*, vol. 16, p. 102-105, 1981.
- [23] F. Wenger et J. Galland, « Analysis of local corrosion of large metallic structures or reinforced concrete structures by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) », *Electrochimica Acta*, vol. 35, n° 10, p. 1573-1578, 1990.
- [24] V. Feliu, J. A. González, C. Andrade, et S. Feliu, « Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions », *Corrosion Science*, vol. 40, n° 6, p. 975-993, 1998.

- [25] L. Hachani, C. Fiaud, E. Triki, et A. Raharinaivo, « Characterisation of steel/concrete interface by electrochemical impedance spectroscopy », *British Corrosion Journal*, vol. 29, n° 2, p. 122-127, 1994.
- [26] R. Vedalakshmi et N. Palaniswamy, « Analysis of the electrochemical phenomenon at the rebar–concrete interface using the electrochemical impedance spectroscopic technique », *Magazine of Concrete Research*, vol. 62, n° 3, p. 177-189, 2010.
- [27] « ASTM, E610-82, Standard definitions of terms relating to acoustic emission, American Society for Testing and Materials designation E 610-82, Philadelphia PA », 1982.
- [28] P. Fleischmann, « Emission acoustique et endommagement des matériaux métalliques, In : contrôle non destructif », 1992.
- [29] F. Ferrer, H. Idrissi, H. Mazille, P. Fleischmann, et P. Labeeuw, « On the potential of acoustic emission for the characterization and understanding of mechanical damaging during abrasion–corrosion processes », *Wear*, vol. 231, n° 1, p. 108-115, 1999.
- [30] R. Oltra, B. Chapey, et L. Renaud, « Abrasion-corrosion studies of passive stainless steels in acidic media: combination of acoustic emission and electrochemical techniques », *Wear*, vol. 186, p. 533-541, 1995.
- [31] H. Idrissi, J. Derenne, et H. Mazille, « Detection of pitting corrosion of aluminium alloys by acoustic emission technique », *J. of acoustic emission*, vol. 18, p. 409-416, 2000.
- [32] F. Bellenger, H. Mazille, et H. Idrissi, « Use of acoustic emission technique for the early detection of aluminum alloys exfoliation corrosion », *Ndt & E International*, vol. 35, n° 6, p. 385-392, 2002.
- [33] B. Assouli, « Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin », *Cotutelle Thesis, INSA Lyon University & Kénitra University*, 2002.
- [34] H. Idrissi et A. Limam, « Reliability of acoustic emission technique to assess corrosion of reinforced concrete », *Journal of acoustic emission*, vol. 18, p. 307-313, 2000.
- [35] F. Ferrer, « Etude et contrôle de l'abrasion-corrosion de matériaux métalliques en milieu aqueux: caractérisation de l'endommagement par émission acoustique et techniques électrochimiques », Lyon, INSA, 1998.
- [36] S. Yuyama, T. Kishi, et Y. Hisamatsu, « Fundamental aspects of AE monitoring on corrosion fatigue processes in austenitic stainless steel », *Journal of Materials for Energy Systems*, vol. 5, n° 4, p. 212-221, 1984.

- [37] P. Rosakis et J. K. Knowles, « Unstable kinetic relations and the dynamics of solid-solid phase transitions », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 45, n° 11-12, p. 2055-2081, 1997.
- [38] M. Fregonese, H. Idrissi, H. Mazille, L. Renaud, et Y. Cetre, « Initiation and propagation steps in pitting corrosion of austenitic stainless steels: monitoring by acoustic emission », *Corrosion science*, vol. 43, n° 4, p. 627-641, 2001.
- [39] D. Sánchez-Molina, E. Martínez-González, J. Velázquez-Ameijide, J. Llumà, M. C. R. Soria, et C. Arregui-Dalmases, « A stochastic model for soft tissue failure using acoustic emission data », *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 51, p. 328-336, nov. 2015.
- [40] H. Nahali, H. Ben Mansour, L. Dhouibi, et H. Idrissi, « Effect of Na_3PO_4 inhibitor on chloride diffusion in mortar », *Construction and Building Materials*, vol. 141, p. 589-597, juin 2017.

Chapitre III : Comportement à la corrosion des armatures tendues en présence de l'inhibiteur Na_3PO_4 : Etude en milieu simulant le béton et sur mortier précontraint

I. Introduction.....	84
II. Etude en milieu simulant le béton chloruré.....	84
II.1. Effet de Na_3PO_4 sur le seuil critique d'amorçage des armatures tendues.....	84
II.1.1. Evolution du potentiel libre OCP au cours du temps.....	84
II.1.2. Diagrammes d'impédance électrochimique.....	86
II.1.3. Courbes de polarisation aller-retour et observations microscopiques de l'état de surface.....	90
II.2. Effet de Na_3PO_4 sur le temps de rupture des armatures tendues. Apport de l'Emission Acoustique (EA).....	95
II.3. Analyse des faciès de rupture et des produits de corrosion.....	99
III. Etude sur le mortier précontraint.....	105
III.1. Effet de Na_3PO_4 sur les propriétés mécaniques du mortier : résistances à la flexion et à la compression.....	106
III.2. Effet de Na_3PO_4 sur le comportement à la corrosion des armatures enrobées de mortier précontraint.....	106
III.2.1. Mesure du potentiel libre OCP.....	107
III.2.2. Diagrammes d'impédance électrochimique.....	107
III.2.3. Voltamogrammes $i = f(E)$	111
III.2.4. Courbes chronoampérométriques $i = f(t)$	114
III.2.5. Détection de la corrosion par l'émission acoustique.....	116
III.2.6. Inspection visuelle.....	117
IV. Conclusion.....	118
V. Références bibliographiques.....	120

I. Introduction

Ce chapitre comprend deux parties principales. La première partie est consacrée à l'étude du comportement à la corrosion des armatures tendues en milieu simulant le béton chloruré, en absence et en présence de Na_3PO_4 . L'accent sera mis sur l'effet de la contrainte mécanique et du phosphate ajouté, sur le seuil critique ($R=[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$) d'amorçage de corrosion des armatures tendues. La deuxième partie de ce chapitre est destinée essentiellement à l'évaluation de l'efficacité de Na_3PO_4 en tant qu'inhibiteur de corrosion préventif des armatures enrobées de mortier précontraint. L'étude a été réalisée moyennant diverses techniques électrochimiques en couplage avec l'émission acoustique. Des techniques d'analyses ont été aussi employées pour une meilleure compréhension et interprétation des résultats issus des tests électrochimiques.

II. Etude en milieu simulant le béton chloruré

Le milieu simulant le béton chloruré est une solution saturée en hydroxyde de calcium (0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$) additionnée de chlorures, tel que, le rapport des concentrations molaires $R = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, est variable entre 0,2 et 15. Les solutions obtenues ont été étudiées en absence et en présence de 5 % de phosphate trisodique Na_3PO_4 , 12 H_2O .

II.1. Effet de Na_3PO_4 sur le seuil critique d'amorçage des armatures tendues

L'effet de Na_3PO_4 sur le seuil critique d'amorçage de corrosion des armatures tendues a été étudié moyennant les techniques électrochimiques classiques et transitoires. Pour des fins utiles, l'influence de la contrainte a été également évaluée.

II.1.1. Evolution du potentiel libre OCP au cours du temps

L'évolution du potentiel libre OCP de l'électrode en acier tendu, a été suivie durant 2 heures, dans les différentes solutions simulant le béton chloruré, en absence et en présence de phosphate trisodique. Les courbes obtenues sont illustrées par la figure III-1. Deux comportements différents peuvent être distingués.

En absence de l'inhibiteur (Fig. III-1a) et pour des rapports $R \leq 0,4$, les courbes présentent une allure croissante avant d'atteindre l'état stationnaire. Une telle évolution du potentiel libre montre un rétablissement continu de la couche passive à la surface métallique. En outre, lorsque la valeur de R passe de 0,2 à 0,4, nous notons un léger déplacement des courbes (d'environ 50 mV) vers le domaine cathodique. Néanmoins, le comportement passif de l'acier est toujours maintenu. Pour $R = 0,6$, l'OCP, montre une augmentation durant les premières 30 minutes d'essai. Ensuite il diminue progressivement au cours du temps, pour atteindre une

valeur quasi-constante et inférieure à celles obtenues pour $R=0,2$ ou $0,4$ traduisant le début de dépassivation. En revanche pour des rapports $R > 0,6$, les valeurs d'OCP diminuent au cours du temps dès l'immersion, ce qui marque la dépassivation rapide de l'acier [1].

Lorsque l'inhibiteur est rajouté (Fig. III-1b), les courbes ont la même allure "typique" d'un système passif, pour tous les rapports $R < 10$. La passivité de l'acier dans ces conditions a été attribuée à la formation d'un mélange d'oxydes de fer et de phosphates de fer à la surface métallique [2]. La présence du phosphate de fer renforce la passivité de l'acier. Il s'ensuit, l'accroissement du seuil critique d'amorçage de la corrosion. Par contre, pour des rapports $R \geq 10$, les courbes sont typiques d'un système actif. En effet lorsque R augmente, la proportion phosphate/chlorure au niveau des armatures devient faible et la passivité totale de l'acier, dans ces conditions, devient impossible [3].

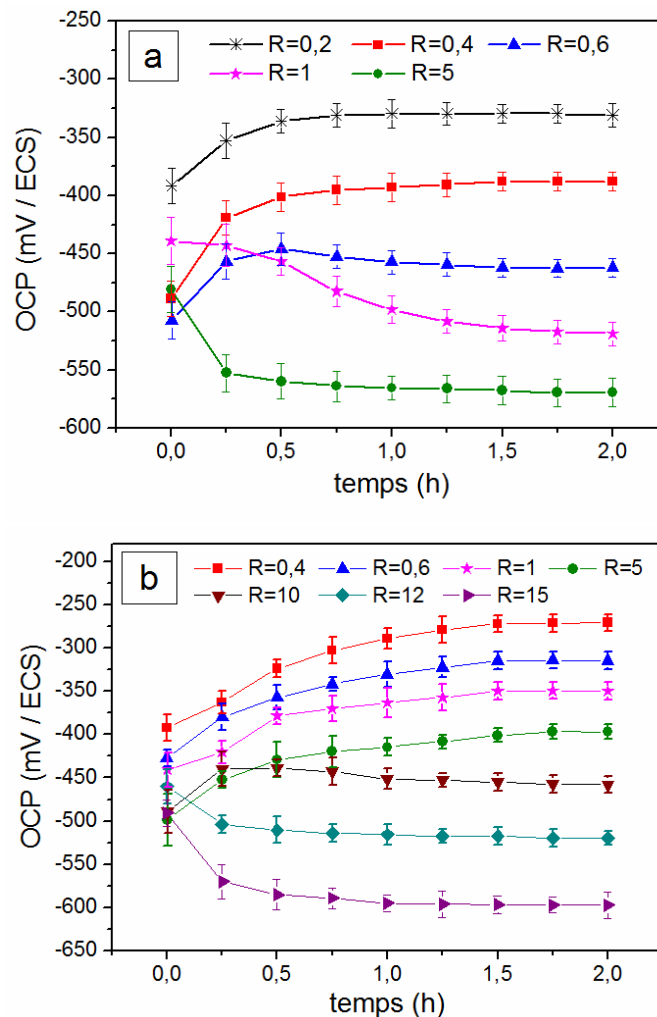


Figure III- 1: Evolution du potentiel libre OCP des armatures tendues à 80% R_m et immergées pendant 2 heures dans des solutions 0,2% $Ca(OH)_2 + Cl^-$ avec différents rapports $R=[Cl^-]/[OH^-]$ **a.** en absence et **b.** en présence de 5% Na_3PO_4

Pour des fins de comparaison, nous avons également tracé l'évolution de l'OCP de l'acier non tendu, immergé dans le même milieu simulant le béton chloruré, pour les rapports $R=0,4$ et $R=0,6$. Les courbes obtenues sont superposées à celles de l'acier tendu (Fig. III-2).

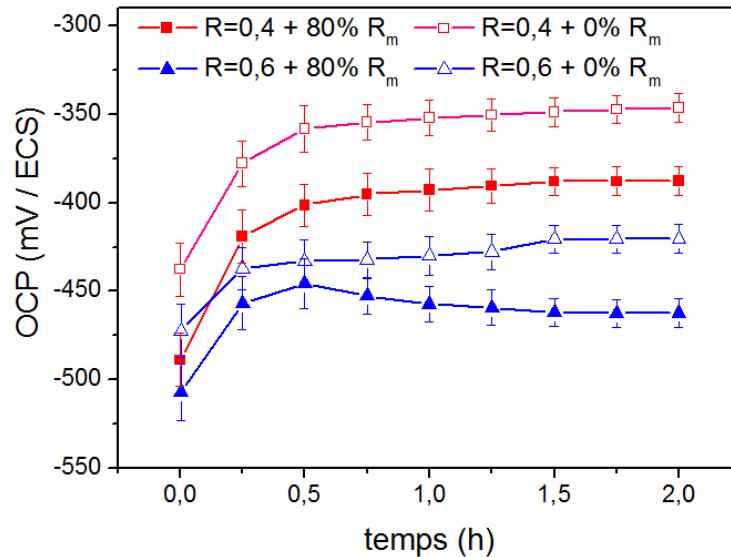


Figure III- 2: Evolution du potentiel libre OCP des armatures non tendues et tendues à 80% R_m immergées pendant 2 heures dans des solutions 0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-$ avec des rapports $R=0,4$ et $R=0,6$

Nous remarquons dans ce cas que l'acier tendu est moins noble que son homologue non tendu. Par conséquent, la contrainte entraîne une diminution de la valeur du seuil critique d'initiation à la corrosion R . Ce dernier étant inférieur à 0,4, pour l'acier tendu, atteint 0,6 pour l'acier non tendu ce qui corrobore les résultats de travaux antérieurs [4]. La couche passive formée en présence d'une contrainte mécanique n'est pas bien entretenue, car elle est affectée par des microfissures qui s'amorcent perpendiculairement à la surface de l'acier [5].

II.1.2. Diagrammes d'impédance électrochimique

Pour confirmer les évolutions de l'OCP, les diagrammes d'impédance électrochimique des armatures maintenues sous tension (80% R_m), ont été enregistrés, à la fin de ces mesures électrochimiques. Les figures III-3 et III-4 présentent respectivement les diagrammes dans le plan Nyquist et les tracés de la partie imaginaire en fonction de la fréquence en échelle logarithmique, obtenus avec les différents systèmes.

Pour tous les rapports $R=[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ étudiés, que ce soit en absence ou en présence de Na_3PO_4 , la figure III-4 montre un seul comportement CPE dans le domaine de fréquence choisi. De ce fait, un circuit électrique équivalent (CEE) à une seule constante de temps (Fig. III-5) a été utilisé pour la modélisation de ces spectres. Ce circuit a été adopté par divers

chercheurs ayant mené des études en milieu alcalin contaminé par des chlorures [6]–[8]. Il comporte un élément CPE associé en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_t et qui sont placés en série avec la résistance d'électrolyte R_e (Fig.III-5).

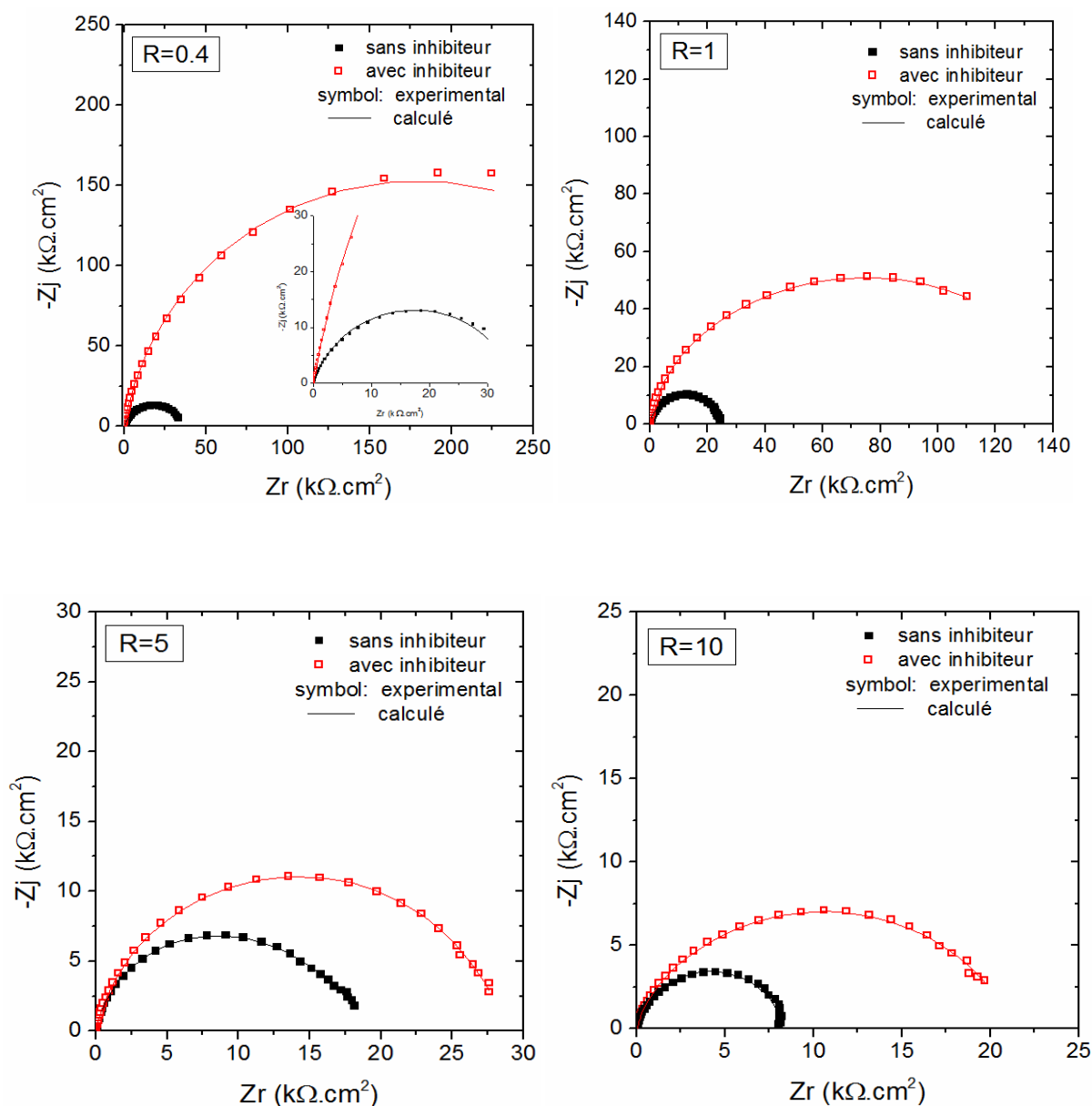


Figure III- 3: Diagrammes d'impédance électrochimique (plan Nyquist) de l'acier tendu à 80% R_m après 2 heures d'immersion dans des solutions 0,2% $Ca(OH)_2 + Cl^-$ avec des rapports $R=0,4$, $R=1$, $R=5$ et $R=10$, en absence et en présence de Na_3PO_4

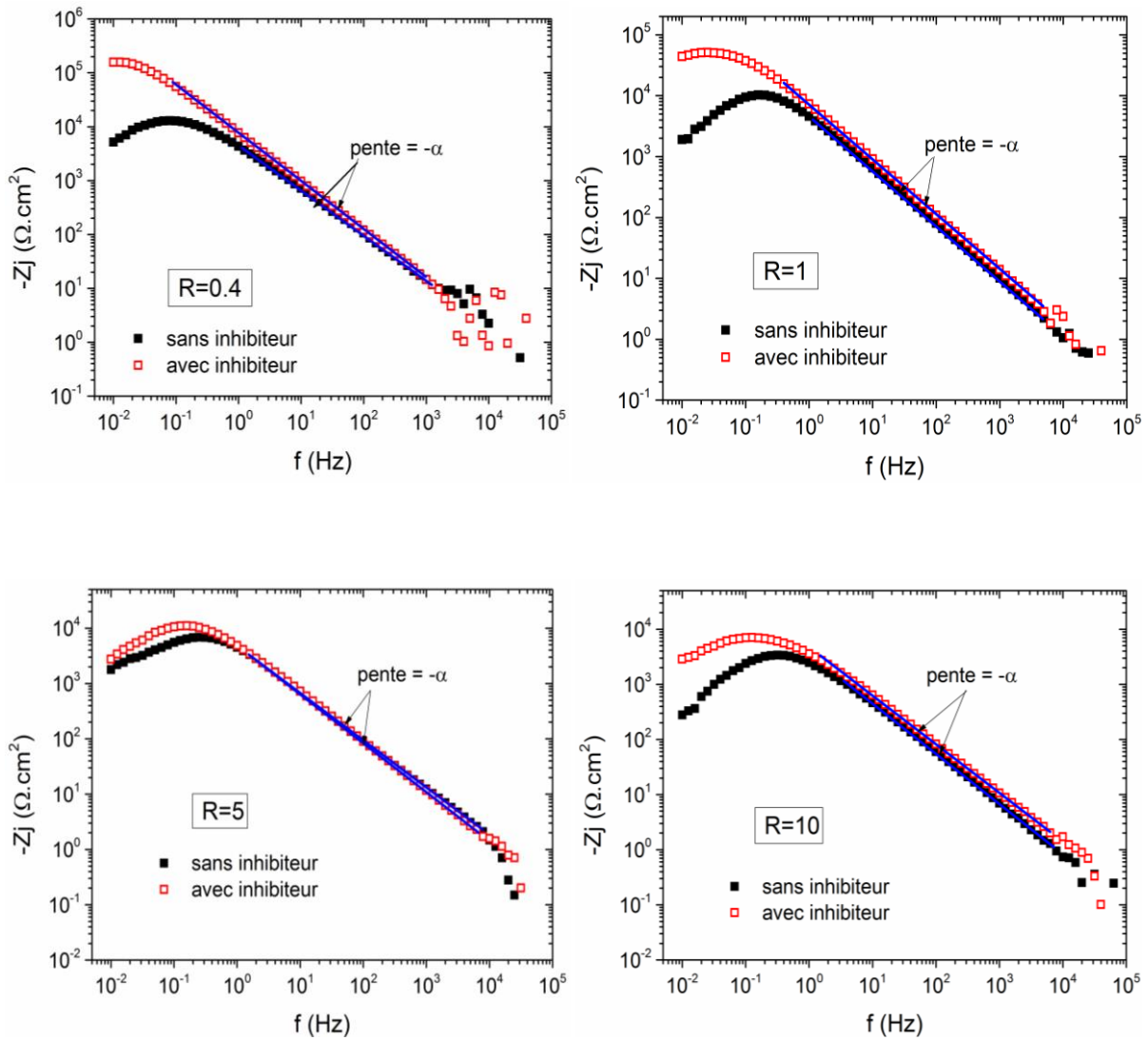


Figure III- 4: Tracés de la partie imaginaire en fonction de la fréquence relatifs à l'acier tendu à 80% Rm après 2 heures d'immersion dans des solutions 0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}$ avec des rapports $R=0,4$, $R=1$, $R=5$ et $R=10$, en absence et en présence de Na_3PO_4

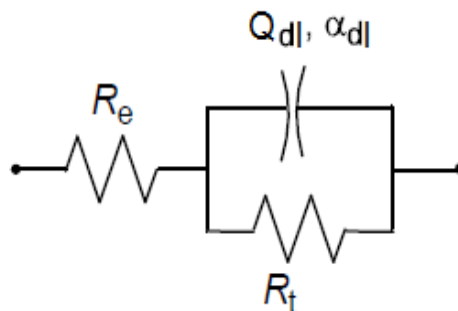


Figure III- 5: Circuit Electrique Equivalent (CEE) utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance de la figure III-3

La capacité effective $C_{\text{eff}(dl)}$ qui correspond à la double couche est déterminée à partir de l'équation III-1[9] :

$$C_{\text{eff}(dl)} = \frac{(Q_{dl} \times R_t)^{1/\alpha_{dl}}}{R_t} \quad (\text{Eq. III-1})$$

Où Q_{dl} est la pseudo-capacité de la double couche, α_{dl} est le coefficient de dispersion et R_t est la résistance de transfert de charge. Le paramètre α_{dl} a été déterminé à partir du tracé de la partie imaginaire en fonction de la fréquence [10] (Fig. III-4). Ce dernier traduit l'hétérogénéité de la surface pour des valeurs de $\alpha_{dl} < 1$.

La présence de phosphates, entraîne un accroissement considérable de la taille des arcs des diagrammes d'impédance comme l'indique la figure III-3. La résistance de transfert de charge R_t croît et la capacité de double couche diminue (Tableau III.1). Cette évolution confirme l'efficacité du phosphate trisodique comme inhibiteur de corrosion préventif, pour les armatures tendues à 80% R_m en milieu simulant le béton chloruré. Néanmoins, quand le rapport R augmente, la résistance R_t diminue et la capacité C_{dl} augmente particulièrement pour $R = 10$. Cette double évolution traduit le dépassement de l'acier. La même évolution a été aussi observée par G. Lui et al [8] en solution saturée d'hydroxyde de calcium avec différentes concentrations en chlorures. L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec les mesures de l'OCP. Ceci confirme, qu'un rapport phosphate/chlorure doit être assuré au niveau de l'acier pour garantir une bonne efficacité inhibitrice des phosphates [3].

Tableau III- 1: Paramètres extrapolés à partir de la modélisation des spectres d'impédance électrochimiques de la figure III-3 par le CEE indiqué à la figure III-5

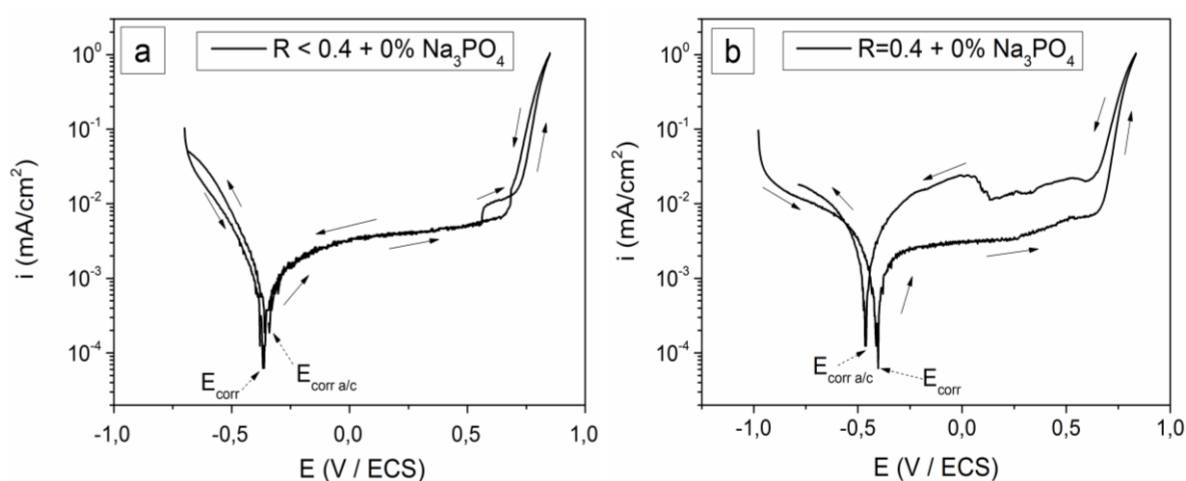
	$R_e \pm 10$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\alpha_{dl} \pm 0,01$	$C_{\text{eff}(dl)} \pm 5$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_t \pm 2$ ($10^3 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2$)
R=0,4 + 0% Na_3PO_4	46	0,82	49	35
R=0,4 + 5% Na_3PO_4	37	0,90	31	360
R=1 + 0% Na_3PO_4	44	0,90	37	24
R=1 + 5% Na_3PO_4	41	0,90	30	121
R=5 + 0% Na_3PO_4	37	0,88	33	18
R=5 + 5% Na_3PO_4	46	0,88	36	28

R=10 + 0% Na_3PO_4	30	0,88	50	8
R=10 + 5% Na_3PO_4	48	0,85	47	19

II.1.3. Courbes de polarisation aller-retour et observations microscopiques de l'état de surface

Les courbes de polarisation constituent un moyen pour estimer le rapport critique $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ à partir duquel la corrosion localisée est initiée. Des valeurs de potentiel caractéristiques sont déterminées à partir de ces courbes aller-retour. Le balayage de potentiel dans le sens direct permet de déterminer le potentiel de corrosion E_{corr} et le potentiel de piquûre E_{pit} . Lorsque le sens du balayage est inversé, deux possibilités peuvent se présenter. Si la densité de courant diminue immédiatement et que la branche anodique retour épouse la branche anodique allée, un potentiel de repassivation E_{rep} est obtenu. Toutefois, si l'inversion du sens de balayage s'accompagne par l'apparition d'une boucle d'hystérésis, un potentiel de corrosion anodique-cathodique noté $E_{\text{corr a/c}}$ est observé. La valeur de ce potentiel est généralement inférieure à celle d' E_{corr} . Cependant, dans le cas d'une quasi-repassivation de l'acier, $E_{\text{corr a/c}}$ peut être très proche ou quasi-égale à E_{corr} .

La figure III-6 présente des voltamogrammes "types" enregistrés avec les armatures tendues immergées dans des solutions 0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sans inhibiteur et en présence des ions Cl^- avec des rapports chlorures/hydroxydes variant entre 0,2 et 1. Les paramètres électrochimiques extrapolés à partir de ces courbes sont rassemblés dans le tableau III-2.



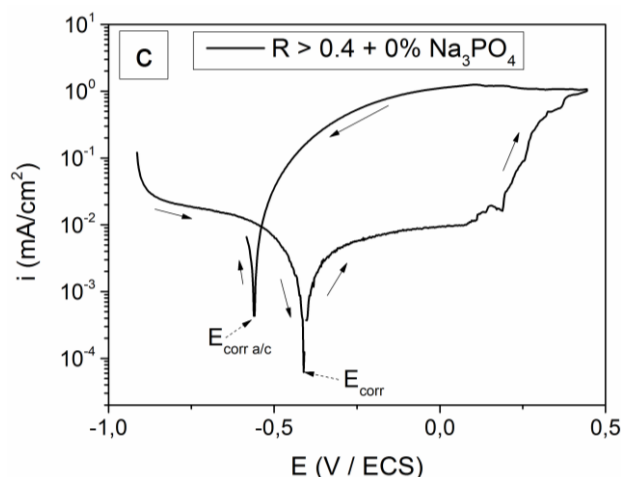


Figure III- 6: Courbes de polarisation relatives aux armatures tendues à 80% R_m immergées dans des solutions 0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-$ avec des rapports **a.** $R < 0,4$, **b.** $R = 0,4$ et **c.** $R > 0,4$ en absence d'inhibiteur

Tableau III- 2: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation des armatures tendues à 80% R_m immergées dans des solutions 0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-$ avec différents rapports R compris entre 0,2 et 1

R	$E_{\text{corr}} \pm 10$ (mV / ECS)	$i_{\text{corr}} \pm 0,01$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{pit}} \pm 20$ (mV / ECS)	E_{rep} (mV / ECS)	$E_{\text{corr a/c}} \pm 10$ (mV / ECS)
0,2	-332	< 1	699	-	-312
0,3	-372		688	-	-364
0,4	-403		677	-	-460
0,6	-415	1 >	661	-	-560
1	-462		647	-	-655

Pour des rapports $R < 0,4$, la figure III-6a indique une repassivation de l'acier avec l'apparition d'un potentiel $E_{\text{corr a/c}}$ sur la courbe retour au lieu du potentiel E_{rep} . L'observation microscopique de ces échantillons (Fig. III-7a) révèle une surface métallique intacte. A partir du rapport $R = 0,4$, une boucle d'hystérésis apparaît sur les courbes de polarisation ce qui signifie dans ce cas la dépassivation de l'acier. La taille de cette boucle devient plus large pour les rapports $R > 0,4$ comme le montre la figure III-6c. L'observation microscopique pour le rapport $R = 0,4$ révèle quelques piqûres éparpillées à la surface des échantillons (Fig. III-7b). Ces piqûres coalescent et deviennent d'une densité plus importante, lorsque R dépasse 0,4 (Fig. III-7c). Le tableau III-2 montre que le potentiel de corrosion E_{corr} diminue avec

l'augmentation de la concentration des chlorures et que des densités de courant supérieures à $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sont relevées pour $R > 0,4$.

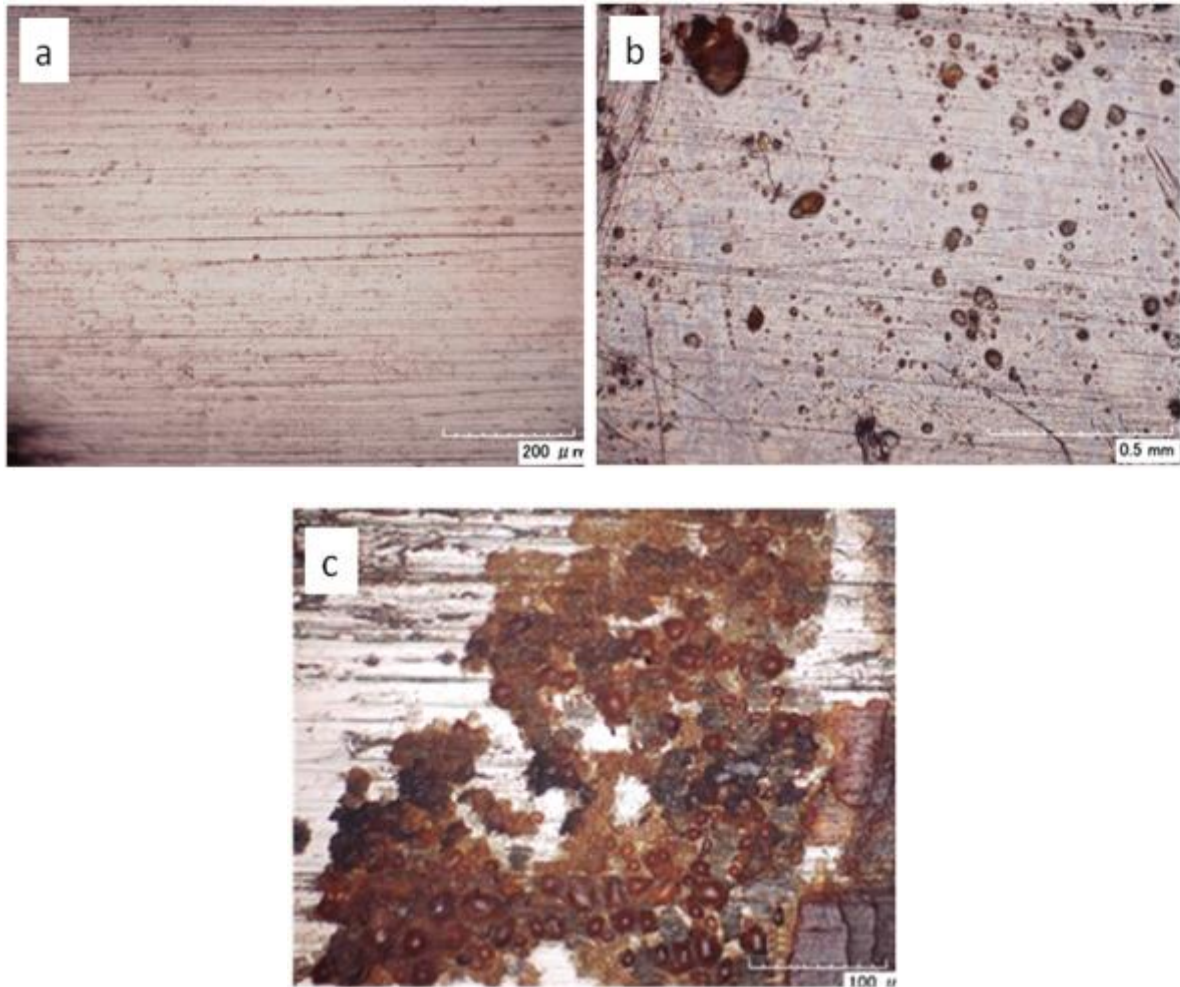


Figure III- 7: Observations au microscope optique de l'état de surface des échantillons après polarisation dans des solutions 0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-$ avec des rapports **a.** $R < 0,4$, **b.** $R = 0,4$ et **c.** $R > 0,4$ en absence d'inhibiteur et sous contrainte (80% R_m)

En absence de toute contrainte mécanique et tout agent inhibiteur, le seuil critique d'amorçage de corrosion de l'acier du béton a été largement étudié dans la littérature [11], [12] et il est souvent estimé égal à 0,6. Ce résultat a été confirmé dans notre étude, lorsque les voltamogrammes ont été enregistrés pour les armatures non tendues. En effet, dans ces conditions, la figure III-8 indique l'apparition de la boucle d'hystérésis uniquement pour les rapports supérieurs ou égaux à 0,6. En comparant ces courbes avec celles obtenues sous tension, nous déduisons que, la contrainte mécanique diminue le seuil critique d'amorçage de corrosion localisée de 0,6 à 0,4.

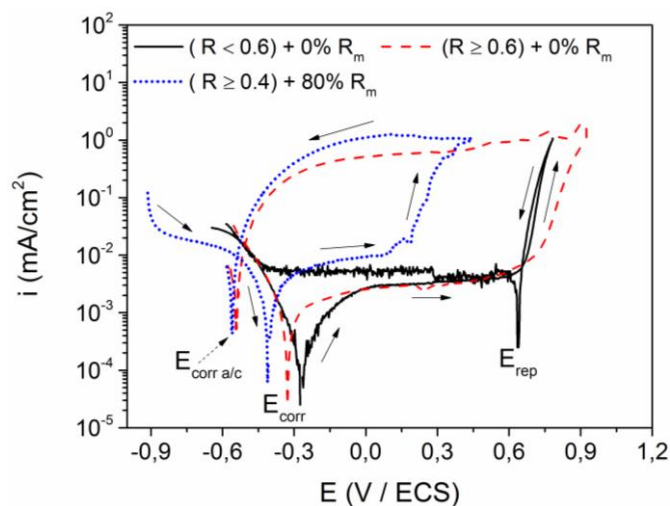
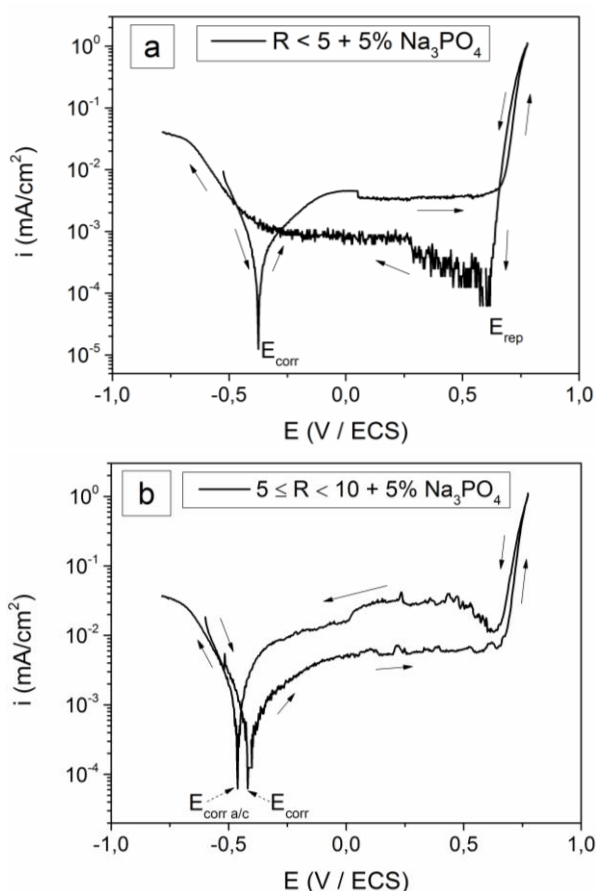


Figure III- 8: Courbes de polarisation relatives aux armatures non tendues et tendues à 80% R_m immergées dans des solutions 0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-$ (en absence d'inhibiteur) avec différents rapports $R = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$

Les courbes de polarisation aller-retour, des armatures tendues à 80% R_m , enregistrées dans les solutions 0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^- + 5\% \text{Na}_3\text{PO}_4$, avec différents rapports R , sont illustrées par la figure III-9. Alors que, les paramètres électrochimiques extrapolés de ces courbes, sont présentés dans le tableau III-3.



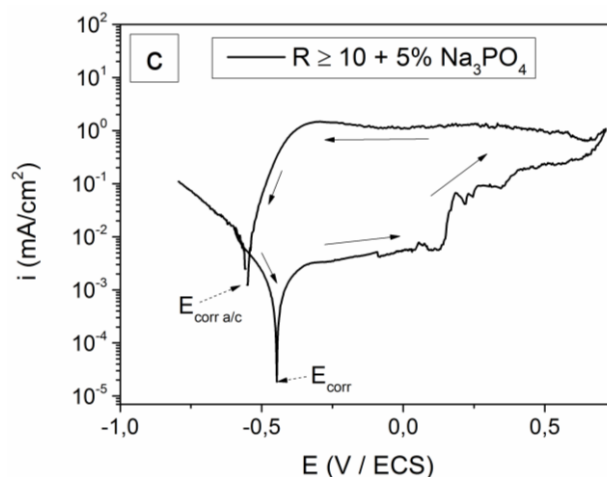


Figure III- 9: Courbes de polarisation relatives aux armatures tendues à 80% R_m immergées dans des solutions 0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^-$ avec des rapports **a.** $R < 5$, **b.** $5 \leq R < 10$ et **c.** $R \geq 10$ en présence de 5% Na_3PO_4

Quand $R < 5$, les courbes de polarisation sont typiques d'un système passif et des potentiels de repassivation sont dénotés sur la courbe retour (Fig. III-9a). Ce comportement indique que, la présence des phosphates renforce la couche passive formée à la surface métallique, ce qui rend cette dernière plus résistante à la corrosion localisée. En fin de polarisation, la micrographie des échantillons présentés par la figure III-10a révèle une surface nette exempte de corrosion.

Pour $R \geq 5$, la corrosion localisée se manifeste et une boucle hystérésis apparait sur les courbes de polarisation. Cependant, le phénomène reste moins remarquable pour des rapports ne dépassant pas 10. En effet, l'observation des échantillons dans ce cas (Fig. III-10b) montre des piqûres de très faibles diamètres et dispersées à la surface. Par contre, la densité de piqûres devient plus importante pour des rapports $R \geq 10$ (Fig. III-10c). Les valeurs de densités de courant de corrosion i_{corr} relevées en présence de l'inhibiteur (Tableau III-3), demeurent inférieures à $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ quelle que soit la teneur des ions chlorure.

Tableau III- 3: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation de la figure III-9

R	$E_{\text{corr}} \pm 10$ (mV / ECS)	$i_{\text{corr}} \pm 0.01$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{pit}} \pm 20$ (mV / ECS)	$E_{\text{rep}} \pm 10$ (mV / ECS)	$E_{\text{corr a/c}} \pm 10$ (mV / ECS)
1	-381	< 1	673	598	-
4	-417		680	665	-
5	-419		679	-	-462

6	-450		658	-	-578
10	-454		619	-	-554
15	-448		605	-	-598

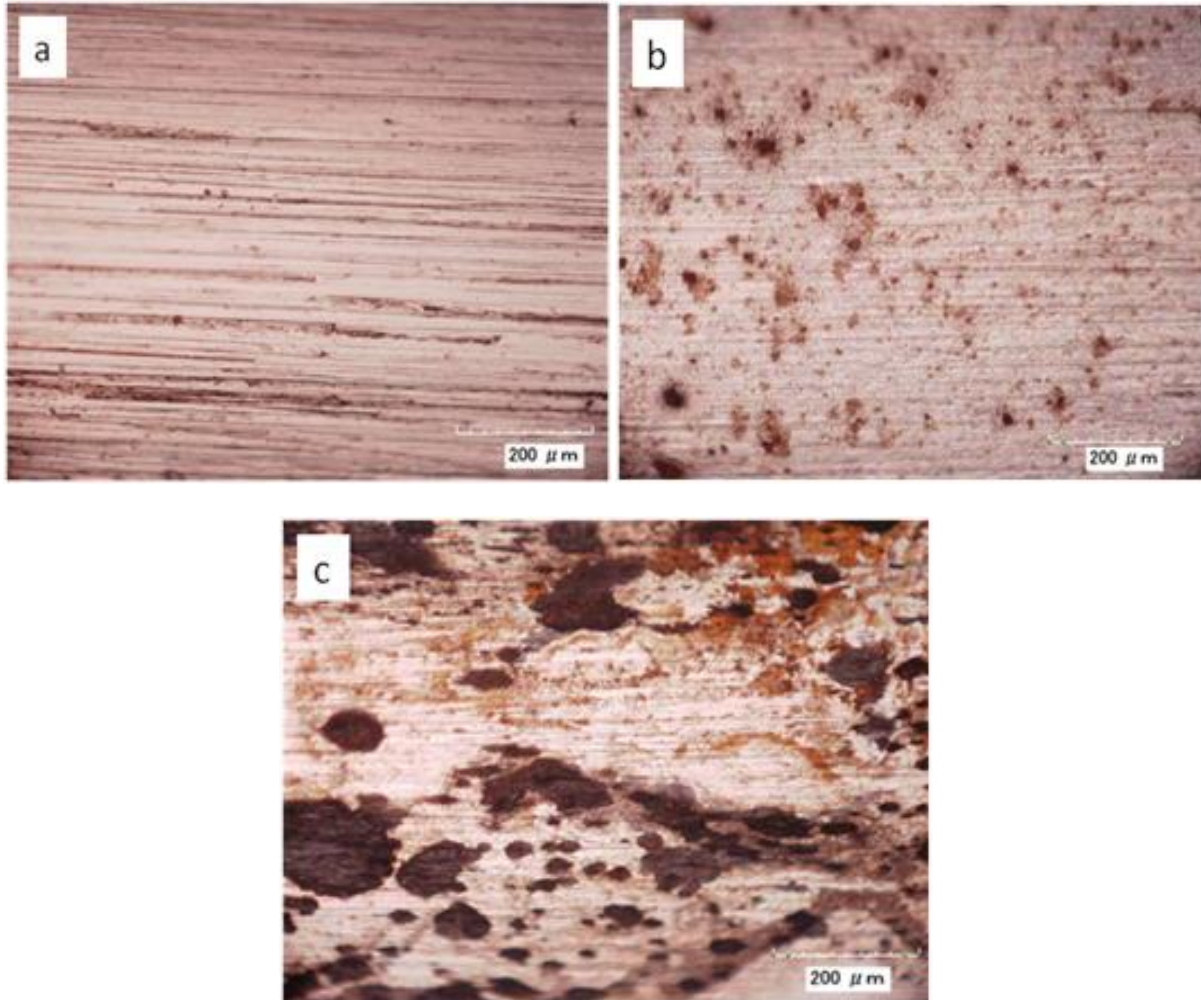


Figure III- 10: Observations au microscope optique de l'état de surface des échantillons sous contrainte ($80\% R_m$), après polarisation dans des solutions: $0,2\% \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}^- + \text{inhibiteur}$, avec des rapports **a.** $R < 5$, **b.** $5 \leq R < 10$ et **c.** $R \geq 10$

II.2. Effet de Na_3PO_4 sur le temps de rupture des armatures tendues. Apport de l'Emission Acoustique (EA).

Afin d'estimer le temps de rupture des armatures tendues, nous avons suivi l'évolution de l'activité acoustique en parallèle avec le tracé des courbes de polarisation et l'enregistrement des courbes chronoampérométriques. Nous rappelons qu'en fin de polarisation, un potentiel anodique $E=200 \text{ mV/ECS}$ a été imposé aux armatures afin de mesurer la densité de courant maximale atteinte au moment de la rupture de l'acier. L'imposition de ce potentiel et la détection des émissions acoustiques se sont poursuivies jusqu'à la rupture du matériau. Nous

avons remarqué que, les courbes d'activité acoustique cumulée en fonction du temps ont la même allure, quel que soit le système étudié. La figure III-11, indique une courbe type de cette évolution acoustique.

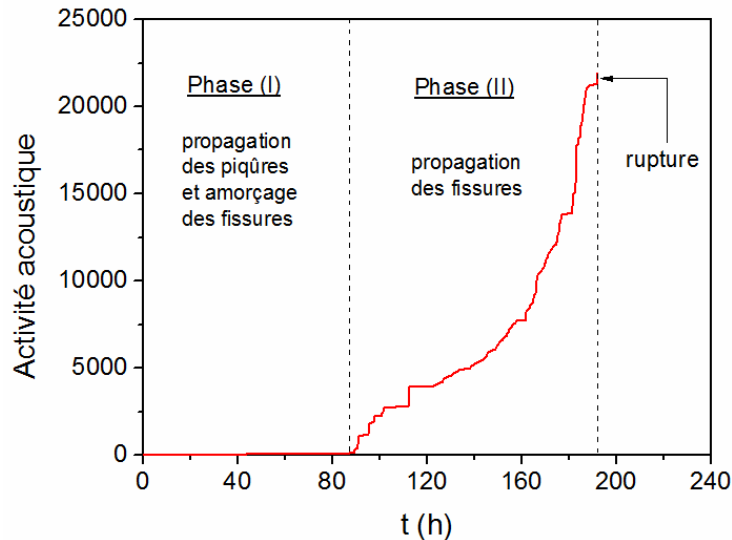


Figure III- 11: Les différentes phases de la corrosion sous contrainte des armatures tendues ($80\% R_m$) déterminées à partir de l'évolution de l'activité acoustique au cours du temps (courbe type)

Cette évolution « type » de l'activité acoustique permet de distinguer deux phases de l'endommagement du matériau avant sa rupture. La première phase (phase I) est attribuée à la propagation des piqûres et à l'amorçage des fissures. Elle se caractérise par une très faible activité et de faibles valeurs des paramètres acoustiques (Tableau III-4) tels que le nombre de coups et l'amplitude. Les phénomènes de dissolution métallique et d'amorçage de piqûres qui précèdent la propagation de ces dernières ne sont pas suffisamment émissifs pour être détectés par EA [13]–[15]. Dans des travaux antérieurs, Idrissi et al [16] [17], ont montré que, la rupture du film passif et la germination des piqûres sur des armatures génèrent des signaux faiblement énergétiques.

La deuxième phase de la corrosion sous contrainte de l'acier (phase II) est liée à la propagation des fissures. L'activité acoustique détectée lors de cette phase est plus significative et nous assistons aussi à un accroissement des paramètres acoustiques. En effet, l'amplitude atteint 50 et 65 dB respectivement en absence et en présence de Na_3PO_4 . Par ailleurs, le nombre de coup s'élève jusqu'à 200 pour un rapport $R=15$ en présence de l'inhibiteur (Tableau III-5).

Tableau III- 4: Durée et paramètres acoustiques relatifs à la phase I relevés par mesure acoustique, pour différents rapports $R=[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ en absence et en présence de Na_3PO_4

$R=[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$		En absence de 5% Na_3PO_4			En présence de 5% Na_3PO_4		
		0,4	1	5	5	10	15
Durée de la phase I (h)		86	9,5	1,6	84	5,4	3
Paramètres acoustiques enregistrés	Nombre de salves /h	3,2	5	8	4	7	10,5
	Amplitude (dB)	≤ 35			≤ 45		
	Energie (aj)	<1k			<1k		
	Nombre de coups	< 10			< 10		

Tableau III- 5: Durée et paramètres acoustiques relatifs à la phase II relevés par mesure acoustique, pour différents rapports $R=[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ en absence et en présence de Na_3PO_4

$R=[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$		En absence de 5% Na_3PO_4			En présence de 5% Na_3PO_4		
		0,4	1	5	5	10	15
Durée de la phase II (h)		12	10,5	4	108	15,6	8,7
Paramètres acoustiques enregistrés	Nombre de salves /h	13	34	52	25	214	1763
	Amplitude (dB)	≤ 50			≤ 65		
	Energie (aj)	<10k			<10k		
	Nombre de coups	<30			≤ 65	≤ 50	≤ 200

Les tableaux III-4 et III-5 indiquent clairement que, les durées des phases I et II diminuent avec l'augmentation de la teneur des chlorures que ce soit en absence ou en présence des phosphates. La même tendance a été également observée pour le temps de rupture, tel que le montre le tableau III-6. Les signaux enregistrés lors de la rupture du matériau se caractérisent par une émission continue et non pas par salves. Les paramètres acoustiques dans ce cas (durée, temps de montée, nombre de coups, amplitude,...) sont plus élevés. Selon Ramadan et al [13] les valeurs d'amplitude supérieures à 55 dB sont attribuées à la rupture de l'acier.

Dans le cas du rapport $R=5$, la présence des phosphates augmente remarquablement les durées des phases I et II. D'après le tableau III-4, la période correspondante à la propagation des piqûres et l'amorçage des fissures passe de 1,6 h à 86 h lorsque les phosphates sont rajoutés

dans le milieu. Pour le même rapport, le tableau III-5 indique que, la durée de la phase II, attribuée à la propagation des fissures dans le matériau s'élève jusqu'à 108 h en présence de Na_3PO_4 au lieu de 4 h en son absence (Tableau III-6). Nous remarquons également à partir du tableau III-6 que, pour $R > 5$, les temps de rupture sont toujours plus élevés en présence de l'inhibiteur.

L'ensemble de ces résultats montre que, la présence des phosphates diminue la vitesse de propagation des fissures, une fois ces dernières sont amorcées, et retarde la rupture du matériau.

Tableau III- 6: Temps et paramètres acoustiques relatifs à la rupture relevés par mesure acoustique, pour différents rapports $R=[Cl^-]/[OH^-]$ en absence et en présence de Na_3PO_4

$R=[Cl^-]/[OH^-]$		En absence de 5% Na_3PO_4			En présence de 5% Na_3PO_4		
		0,4	1	5	5	10	15
Temps de rupture (h)		98	20	5,6	192	21	11,7
Paramètres acoustiques enregistrés	Nombre de salves /h	550	680	867	177	1770	9756
	Amplitude (dB)	≤ 80			≤ 80		
	Energie (aj)	$<70k$			$<90k$		
	Nombre de coups	< 4000			<6000	<5000	<8000

Les valeurs de densité de courant maximale, atteintes au moment de la rupture de l'acier sont rassemblées dans le tableau III-7. L'examen de ces résultats, confirme le rôle des phosphates en tant qu'inhibiteurs de la corrosion des armatures tendues. En effet, pour le rapport $R=5$, la densité de courant s'élève jusqu'à 30 mA.cm^{-2} en absence des phosphates tandis qu'elle ne dépasse pas les 2 mA.cm^{-2} lorsque l'inhibiteur est présent.

Tableau III- 7: Densités de courants déterminées lors de la rupture de l'acier sous contrainte ($80\% R_m$), pour différents rapports $R=[Cl^-]/[OH^-]$ en absence et en présence de Na_3PO_4

$R=[Cl^-]/[OH^-]$	En absence de 5% Na_3PO_4			En présence de 5% Na_3PO_4		
	0,4	1	5	5	10	15
Densité de courant maximale (mA.cm^{-2})	9	15	30	2	9	13

II.3. Analyse des faciès de rupture et des produits de corrosion

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le mécanisme d'endommagement des armatures et le mode d'action des phosphates, les échantillons obtenus après rupture ont été récupérés et analysés par MEB, EDX et DRX.

Les figures III-12 et III-13 illustrent les observations MEB des faciès de rupture obtenus en absence d'inhibiteur et respectivement pour les rapports $R=0,4$ et $R=0,6$. Les micrographies indiquent que, d'une manière générale, l'endommagement des armatures commence par une attaque localisée à la périphérie de l'échantillon qui se développe en surface et en profondeur. Cette étape est suivie par l'amorçage des fissures qui, une fois leur taille critique est atteinte, commencent à se propager. Les fissures se propagent d'abord selon un mode I, c'est à dire perpendiculairement à la direction de la contrainte mécanique appliquée. Elles évoluent ensuite, vers un mode II formant un angle avec le premier mode (Fig. III-12b, III-12c et III-13b) pour engendrer à la fin, la rupture brutale du matériau.

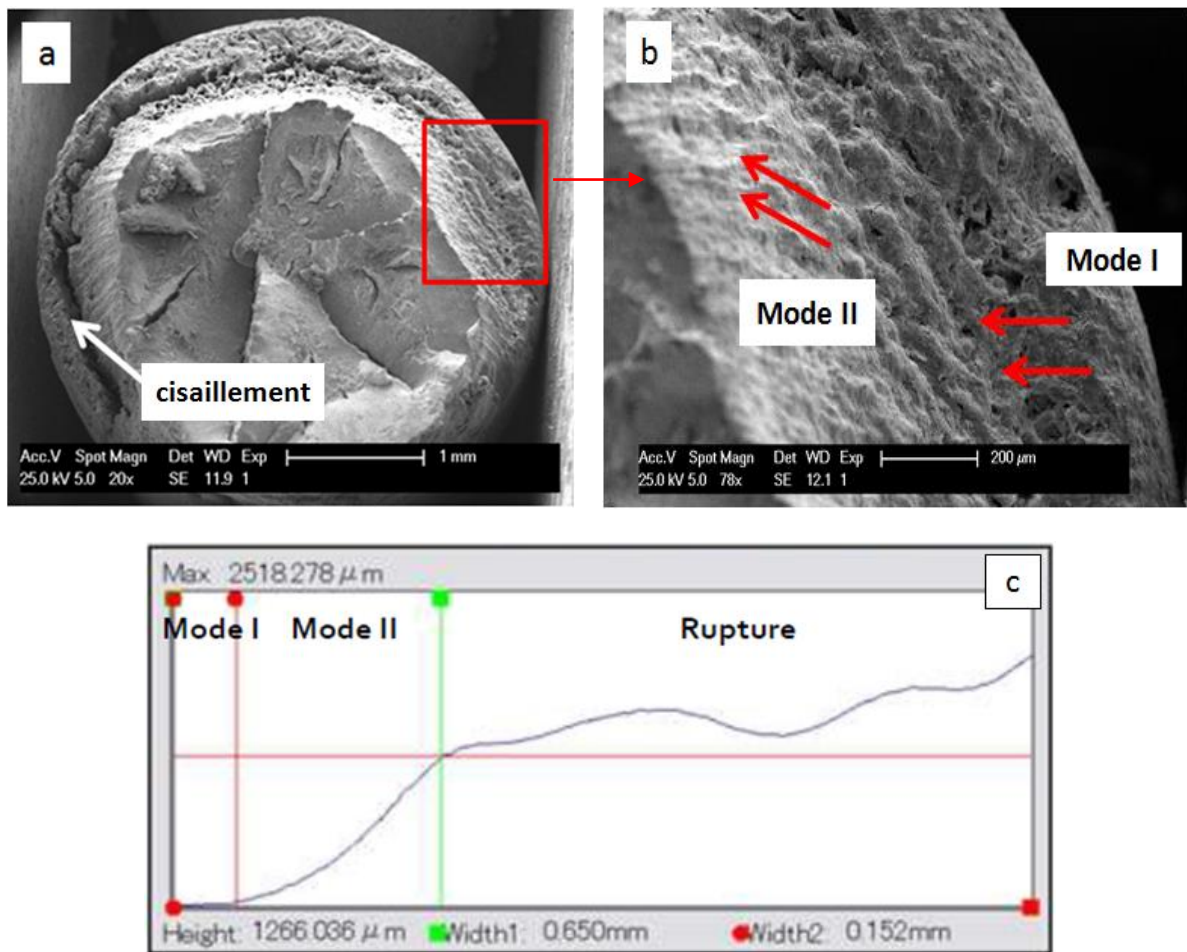


Figure III- 12: Faciès de rupture observé pour un rapport $R=0,4$ en absence d'inhibiteur, *a.* Vue générale, *b.* Modes de propagation des fissures, *c.* Profil 2D

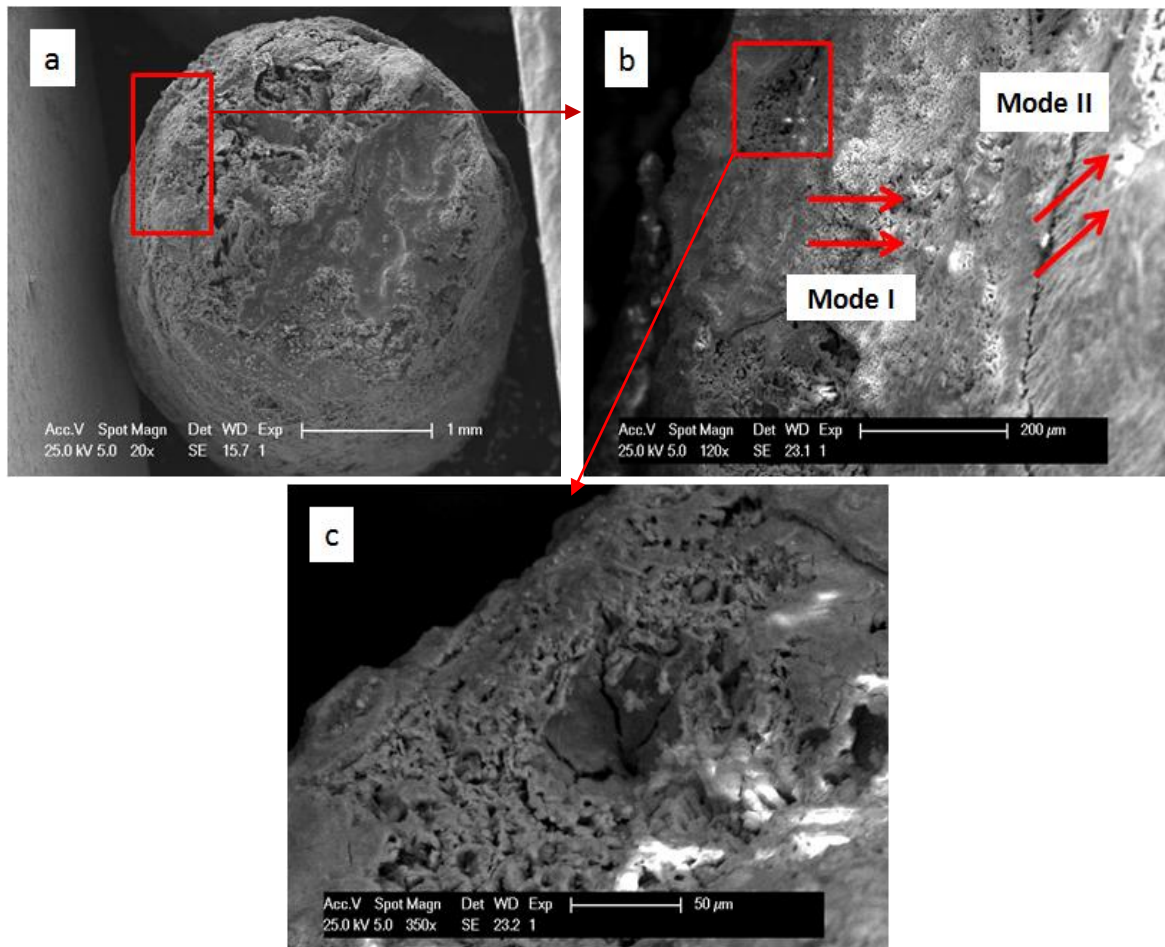


Figure III- 13: *Faciès de rupture observés pour un rapport $R=0,6$ en absence d'inhibiteur a. Vue générale, b. Modes de propagation des fissures c. Piqûres denses et ramification de fissures*

La concentration des chlorures semble avoir une influence sur le mécanisme de propagation des fissures (Fig. III-12 et III-13). Nous avons pu distinguer deux cas différents résumés dans le schéma de la figure III-14.

Pour de faibles rapports ($R < 0,6$), les piqûres initiées à la surface métallique, sont de faible densité. Par conséquent, un temps assez long est nécessaire pour que, la profondeur critique à l'amorçage des fissures (p_c) soit atteinte. De plus, les fissures formées ne coalescent pas entre elles, ce qui retarde la rupture.

Dans le cas des rapports élevés ($R \geq 0,6$) les piqûres ont une densité plus importante à la surface métallique. Ainsi, la profondeur critique nécessaire à l'amorçage des fissures (p_c) est atteinte plus rapidement. Par ailleurs, les fissures générées coalescent entre elles et se ramifient en profondeur pour former un réseau et accélérer la rupture.

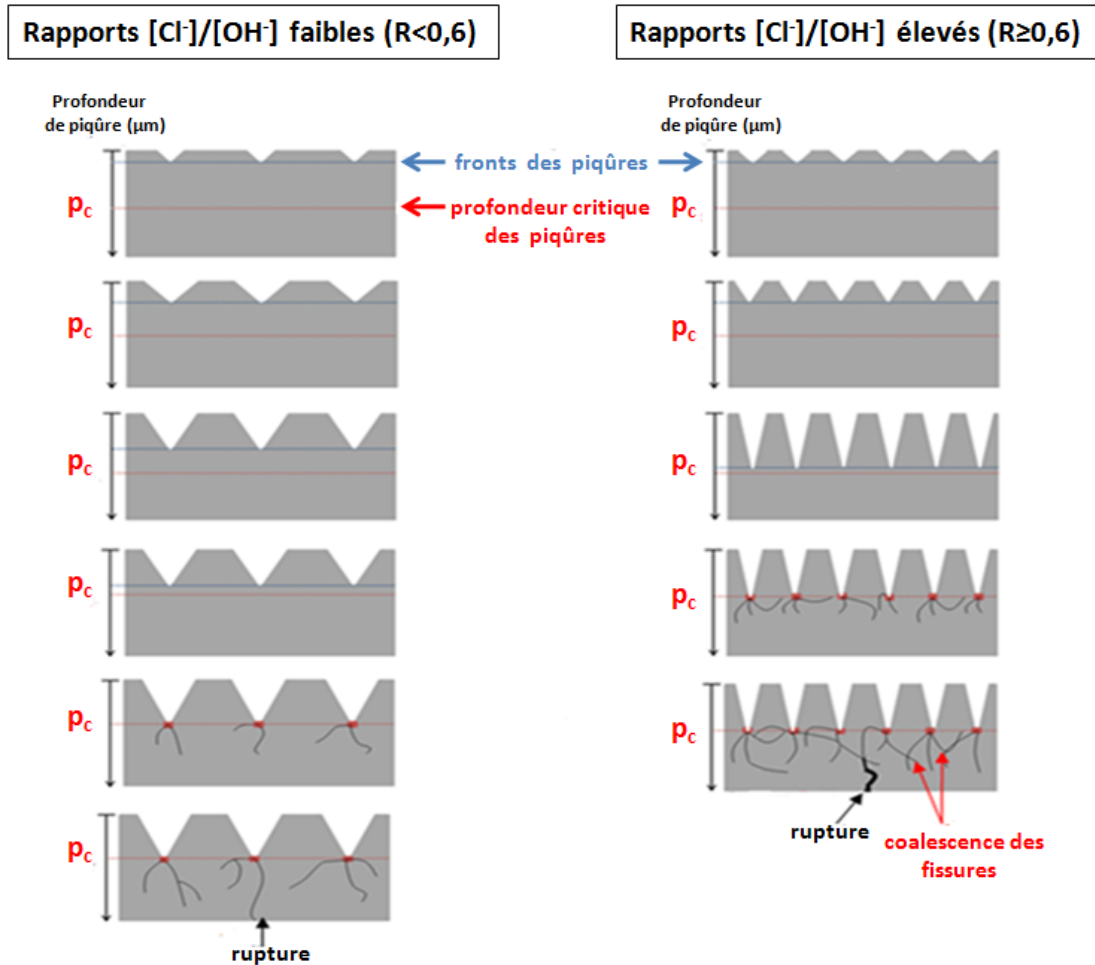


Figure III- 14: Mécanisme de propagation des fissures en absence d'inhibiteur et en fonction du rapport $R = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$.

Les faciès de rupture observés en présence de l'inhibiteur (Fig. III-15 et III.16) présentent une accumulation dense de produits de corrosion contenant des composés à base de phosphates de fer (Tableau III-8). Il nous semble que la précipitation de ces composés à l'intérieur des piqûres amorcées favorise la diminution de leur vitesse propagation, et bloque l'amorçage des fissures au fond de ces piqûres. Lorsque ces dernières atteignent une taille critique, les fissures peuvent s'amorcer mais leur propagation est ralentie en raison d'une compétition entre leur passivation et leur ramification. En effet, en milieu contenant l'inhibiteur Na_3PO_4 , l'évolution de l'activité acoustique présentée sur la figure III-11 montre une durée plus importante pour atteindre la rupture de l'armature (Tableau III-5).

L'ensemble des analyses EDX réalisées sur les échantillons en fin d'essais est présenté sur la figure III-16 et le tableau III-8. Ce dernier indique que, les éléments majoritairement détectés dans tous les échantillons, sont l'oxygène et le fer liés aux oxydes formés lors de la corrosion. Un pourcentage plus élevé en oxygène a été trouvé dans le cas des échantillons, testés dans les

milieux phosphatés. Ceci explique la masse importante de produits de corrosion précédemment observée sur les faciès de rupture illustrés dans les figures III-15a et III-15b. Des traces de chlore ($< 1\%$) provenant de NaCl ont été également détectées sur tous les échantillons.

Le phosphore a été détecté aussi bien sur la surface latérale (Fig. III-16c et III-16d) que sur les faciès de rupture (Fig. III-16e et III-16f) des échantillons issus des essais réalisés avec l'inhibiteur. Le pourcentage de cet élément varie d'une zone à l'autre et s'élève jusqu'à $2,9\%$ (Tableau III-8). Ce résultat confirme le rôle positif de la présence de Na_3PO_4 dans le retard de l'amorçage de la corrosion et de la rupture des aciers de précontrainte.

Les produits de corrosion et les débris métalliques récupérés à la fin des essais ont aussi subi des analyses EDX et DRX après avoir été réduits en poudre. Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures III-17 et III-18 ainsi que dans le tableau III-9.

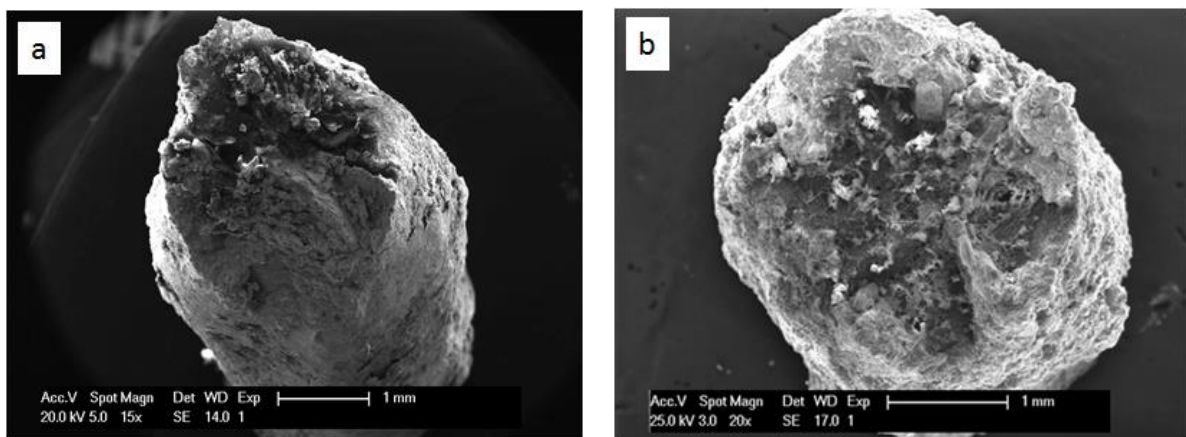
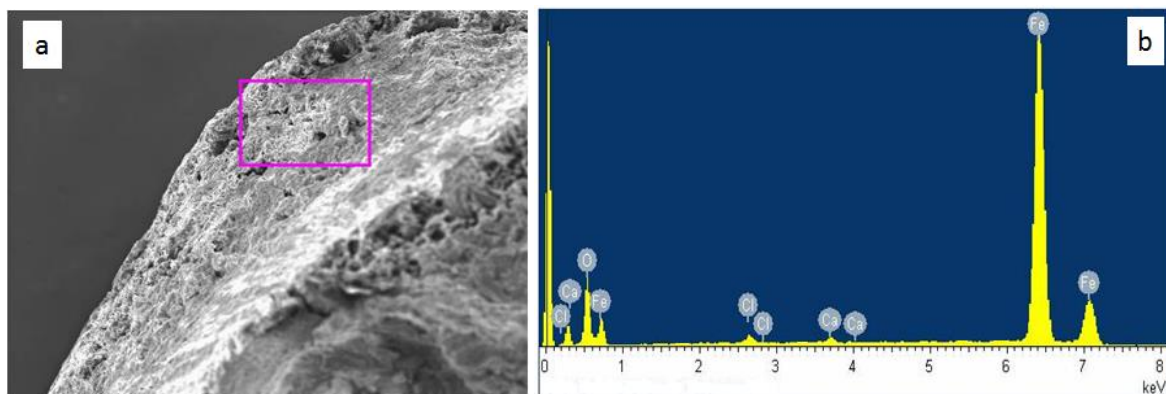


Figure III-15: Faciès de rupture (a et b) observés en présence d'inhibiteur



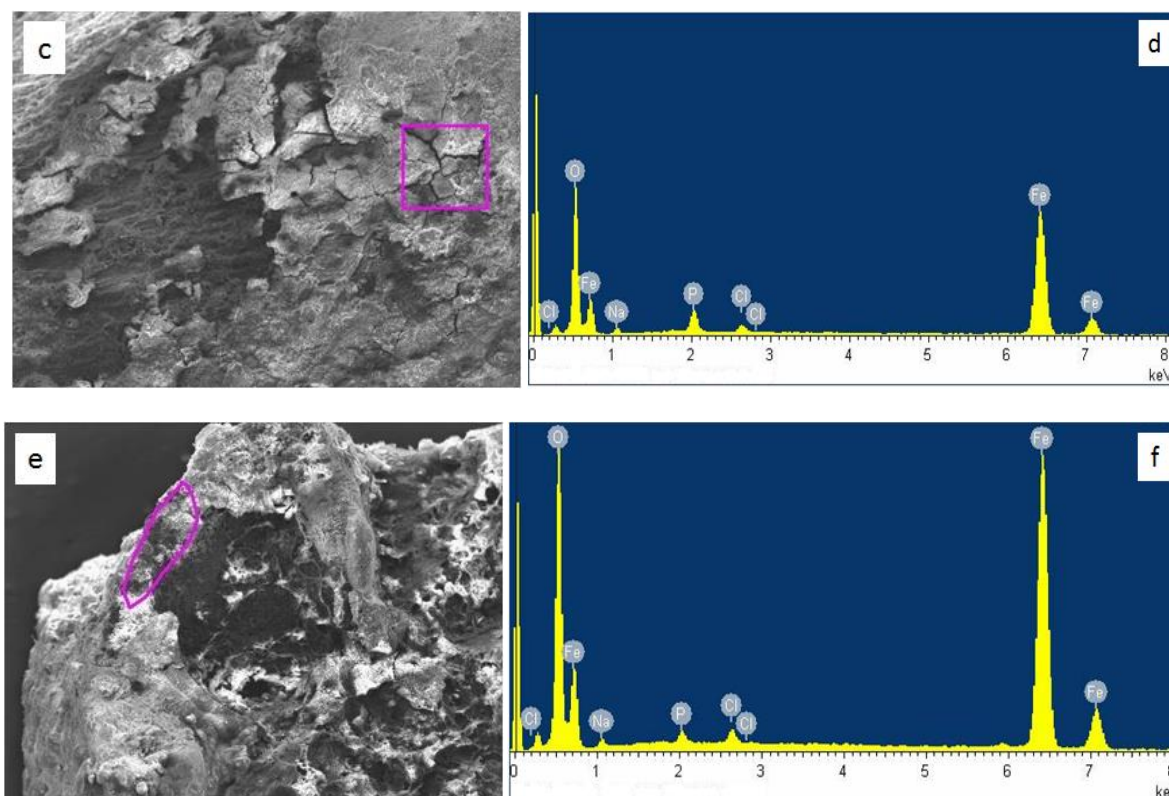


Figure III- 16: Images MEB et spectres EDX relatifs aux échantillons métalliques obtenus en absence (a et b) et en présence (c, d, e et f) de Na_3PO_4

Tableau III- 8: Pourcentages massiques des éléments détectés dans les spectres EDX de la figure III-16

	Eléments (% massique)					
	Fe	O	Cl	Ca	P	Na
Figure 16b	54,3	44,5	0,7	0,5	-	-
Figure 16d	19,6	73,3	0,7	-	2,9	3,5
Figure 16f	22,6	73,4	0,6	-	0,8	2,6

L'analyse EDX des poudres récupérées après les essais réalisés en présence de l'inhibiteur révèle encore une fois la présence du phosphore à côté des autres éléments attendus dans une telle matrice (Fig. III-17). Le tableau III-9 montre que, cet élément a été détecté avec un pourcentage massique de 2,1%.

Les diffractogrammes issus de l'analyse DRX ont permis d'identifier trois phases majeures et communes aux deux poudres (Fig. III-18). Il s'agit de la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). Selon la littérature [18]–[20], ces composés sont des phases habituelles formées à la surface d'un acier au carbone exposé à l'atmosphère ou enrobé de béton carbonaté et/ou contaminé par les chlorures. Cependant, il est souvent difficile de faire

la distinction entre la magnétite et la maghémite à cause du chevauchement de leurs pics [21]. Le diffractogramme de la figure III-18b révèle que, les débris récupérés à partir de l'acier testé en présence de l'inhibiteur, renferment des composés à base de phosphates tels que, la strengite ($FePO_4 \cdot 2H_2O$), la vivianite ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) et $Fe_2O(PO_4)$. Ces composés ont été reportés par d'autres auteurs, qui ont montré leur effet bénéfique contre la corrosion [22]–[24].

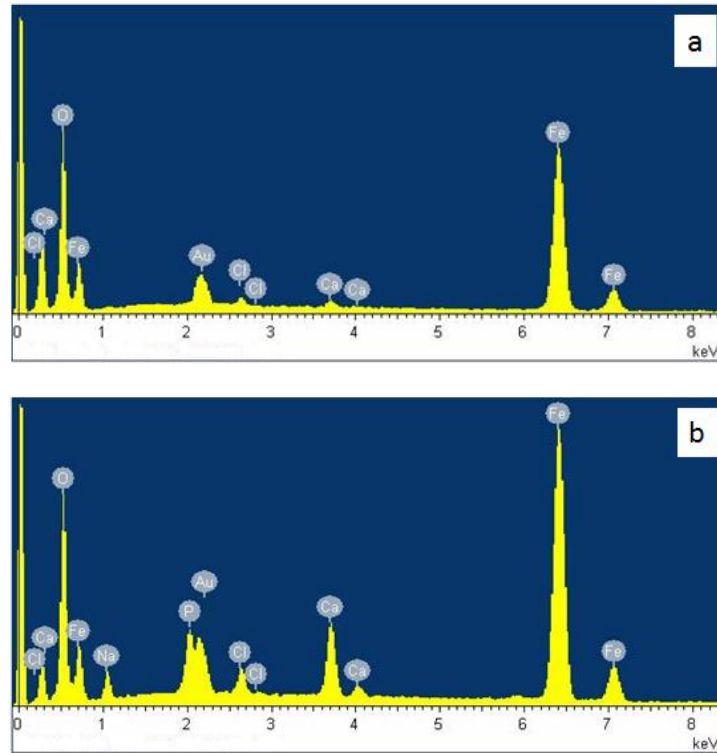


Figure III- 17: Spectres EDX relatifs aux poudres obtenues **a.** en absence et **b.** en présence d'inhibiteur

Tableau III- 9: Pourcentages massiques des éléments détectés dans les spectres EDX de la figure III-17

	Éléments (% massique)					
	Fe	O	Cl	Ca	P	Na
Figure 17a	10,9	88,5	0,4	0,3	-	-
Figure 17b	19,9	67,0	1,1	3,0	2,1	6,9

A partir de ces résultats, nous pouvons avancer que l'ajout des phosphates dans le milieu favorise deux réactions différentes. D'une part, les phosphates stabilisent les oxydes de fer par oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} ce qui conduit à une couche passive de meilleure qualité et plus compacte [24], [25]. D'autre part, les ions PO_4^{3-} précipitent pour former des composés très peu solubles. Ces derniers, tels que la vivianite ($\log K_s = -35.77$ à $25^\circ C$ [26]) bloquent les sites anodiques et freinent la propagation des fissures dans le matériau.

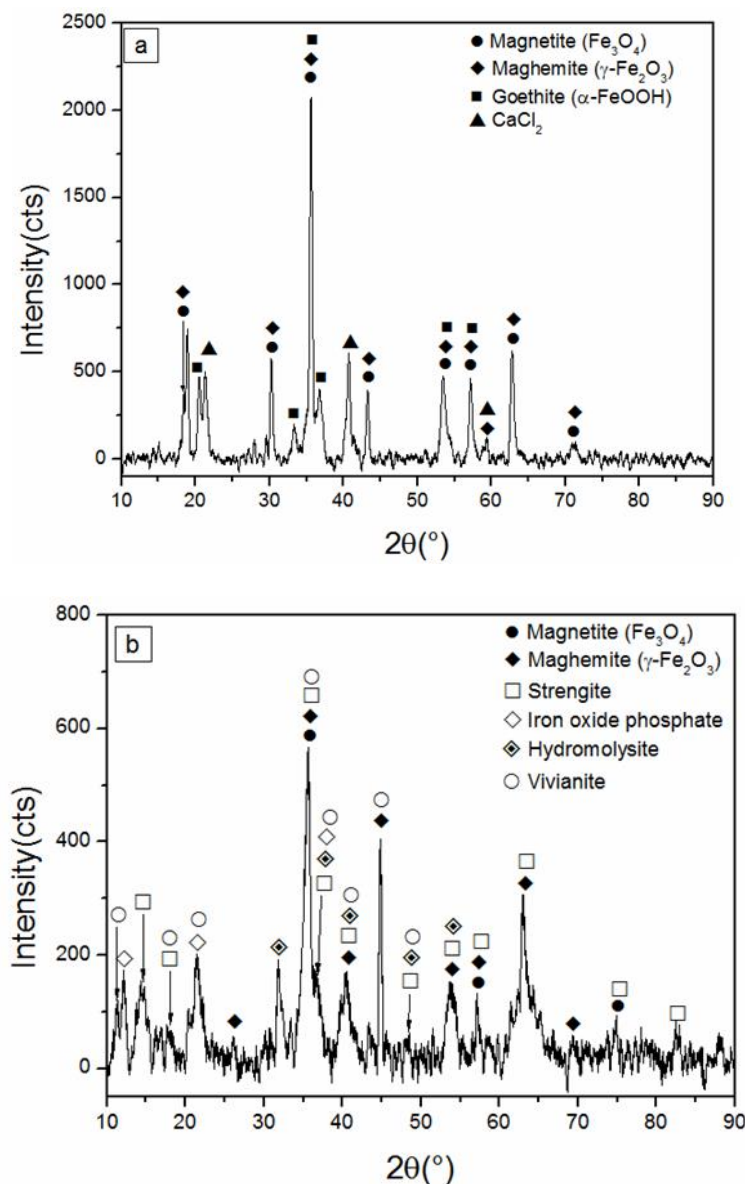


Figure III- 18: Diffractogrammes des poudres obtenues a. en absence et b. en présence d'inhibiteur

III. Etude sur le mortier précontraint

Nous avons montré précédemment l'effet bénéfique de l'inhibiteur Na_3PO_4 sur le seuil critique d'amorçage de corrosion des armatures tendues et leur temps de rupture, dans un milieu simulant le béton chloruré. Dans ce paragraphe, nous allons présenter l'étude réalisée sur l'effet de ce même inhibiteur en ce qui concerne les propriétés mécaniques du mortier d'une part et le comportement à la corrosion des armatures enrobées de mortier précontraint d'autre part. Nous rappelons que, le triphosphate de sodium a été évalué en tant qu'inhibiteur préventif. Il a été ajouté à l'eau de gâchage lors de la réalisation des éprouvettes avec une teneur de 0,3 mol/kg de ciment.

III.1. Effet de Na_3PO_4 sur les propriétés mécaniques du mortier : résistances à la flexion et à la compression

Les valeurs des résistances à la flexion et à la compression des éprouvettes témoins et adjuvantées après 28 jours de cure sont affichées dans le tableau III-10. Il apparaît que, la résistance à la flexion trouvée pour les deux types de mortier est aux alentours de 7 MPa. Ceci indique que, l'ajout du triphosphate de sodium n'a pas d'influence significative sur la résistance à la flexion du matériau. En revanche, la présence de ce composé dans le mortier cimentaire entraîne une diminution de sa résistance à la compression. Cette diminution est due à la disparition d'une partie des hydrates usuels du ciment pour former des composés à base de phosphates. Les travaux de H.Nahali [4] confirment ce résultat et les composés phosphatés identifiés sont $(Ca_3H_2 (P_2O_7)_2, H_2O)$ et $CaHPO_4, 2H_2O$.

Tableau III- 10: Valeurs des résistances à la flexion et à la compression à 28 jours de cure des mortiers témoin et adjuvanté de Na_3PO_4

Mortiers	Résistance à la flexion $R_f \pm 0,3$ MPa	Résistance à la compression $R_c \pm 2,2$ MPa
Mortier Témoin	7,4	53,1
Mortier adjuvanté	7,1	46,2

III.2. Effet de Na_3PO_4 sur le comportement à la corrosion des armatures enrobées de mortier précontraint

Afin d'évaluer le comportement à la corrosion de l'acier enrobé de mortier précontraint en présence des phosphates, nous avons mené une étude en milieu 3% NaCl sur deux types d'éprouvettes : témoins et adjuvantées de Na_3PO_4 . Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, 3 éprouvettes ont été confectionnées pour chaque type d'éprouvette. L'étude réalisée consiste à appliquer des cycles de mesures électrochimiques sur les différentes éprouvettes. Chaque cycle noté C_i (avec i variant entre 0 et n) comporte les étapes successives suivantes :

- (i)- Polarisation anodique en imposant un potentiel $E_{imp} = 200$ mV/ECS durant 12h et suivi de la densité de courant anodique résultant (courbes chrono-ampérométriques). La valeur du potentiel imposé a été choisie de manière à ce qu'elle appartienne au plateau de passivation ($J_{E_{corr}}, E_{pit}$) des courbes de polarisation aller-retour.
- (ii)- Suivi de l'évolution du potentiel libre E_{ocp} jusqu'à sa stabilisation.
- (iii)- Enregistrement du spectre d'impédance électrochimique au potentiel libre E_{ocp}
- (vi)-Tracé de la courbe de polarisation aller-retour.

Le cycle C_0 commence directement à partir de l'étape 2 et ne comprend pas de polarisation anodique. Quant au $n^{\text{ème}}$ cycle, il est atteint lorsque l'armature devient dans un état de corrosion active et par conséquent les mesures sont arrêtées.

III.2.1. Mesure du potentiel libre OCP

Les valeurs d'OCP notées à chaque cycle de mesures pour le mortier armé témoin et le mortier armé adjuvanté sont respectivement regroupées dans les tableaux III-11 et III-12.

Tableau III- 11: Valeurs d'OCP obtenues aux cycles de mesures des éprouvettes témoins

Cycle	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
OCP ± 10 (mV/ECS)	-133	-55	-69	-1	-35	-23	-59	-462

Tableau III- 12: Valeurs d'OCP obtenues aux cycles de mesures des éprouvettes adjuvantées de Na_3PO_4

Cycle	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
OCP ± 10 (mV/ECS)	-169	-117	-116	-114	-105	-95	-92	-77

Cycle	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}
OCP ± 10 (mV/ECS)	-71	-72	-57	-286	-393

Dans le cas de l'acier enrobé de mortier témoin, les valeurs de potentiel libre augmentent puis présentent des fluctuations progressivement jusqu'au 6^{ème} cycle. Ainsi du cycle C_0 jusqu'au cycle C_6 , l'armature se trouve dans un état passif. Au-delà de ce cycle, on observe une chute de potentiel traduisant la dégradation de la couche passive et l'attaque de l'acier.

En revanche, les valeurs d'OCP relatives au mortier malaxé avec l'inhibiteur continuent à augmenter au-delà du cycle C_6 et atteignent un maximum au cycle C_{10} . Ceci montre que, la présence de l'adjuvant Na_3PO_4 dans le mortier précontraint renforce la passivité de l'acier et retarde l'amorçage de corrosion. A partir du 11^{ème} cycle le potentiel libre diminue et devient égal à -393 mV/ECS au C_{12} indiquant ainsi le début d'une corrosion active.

III.2.2. Diagrammes d'impédance électrochimique

La figure III-19 illustre les diagrammes d'impédance électrochimique types (dans le plan Nyquist) correspondant aux éprouvettes témoins et adjuvantées de 0,3 mol/kg de Na_3PO_4 et

immergées dans une solution 3% NaCl. Ces diagrammes ont été enregistrés lors de chaque cycle après stabilisation du potentiel OCP. Les diagrammes de Bode (module et phase) ainsi que les tracés de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence relatifs à ces échantillons sont regroupés dans l'annexe I.

Compte tenu de la complexité des données expérimentales obtenues, nous avons limité la modélisation des diagrammes au domaine de fréquence [25Hz – 0,01Hz]. Les courbes $-Z_j = f(f)$ de l'annexe I témoignent d'un comportement CPE dans ce domaine. En effet, les valeurs des coefficients de dispersion α calculées à partir des pentes de ces courbes sont inférieures à 1 et de l'ordre de 0,8~0,9. Ce comportement est également confirmé par les diagrammes de phase (annexe I) qui indiquent des angles inférieurs à 90° dans le domaine 25Hz – 0,01Hz.

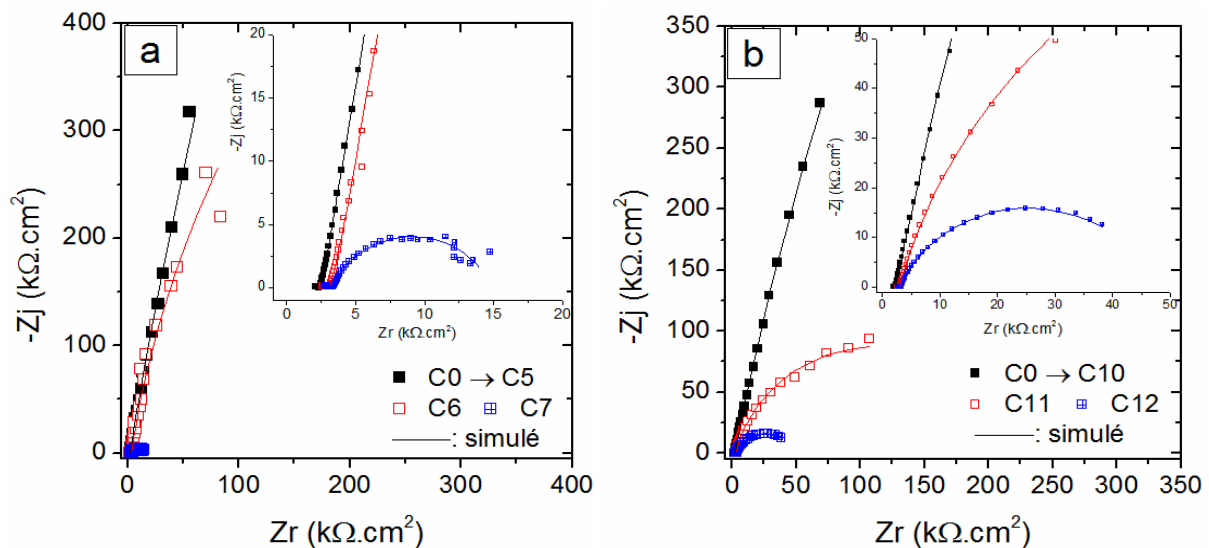


Figure III- 19: Diagrammes d'impédance électrochimique (plan Nyquist) de l'acier enrobé de mortiers précontraints immergés dans une solution 3% NaCl. **a.** témoin et **b.** malaxé avec Na_3PO_4

La figure III-20 montre le circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation. Il s'agit d'un CPE relatif à la double couche associé en parallèle avec une résistance de transfert de charge. Le trait en pointillé qui précède ces deux composantes correspond au reste des éléments pouvant faire partie du CEE notamment la résistance de l'électrolyte.

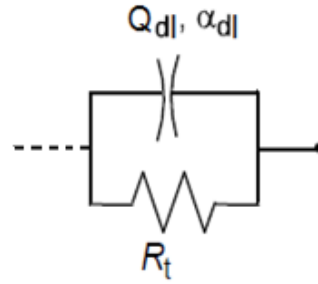


Figure III- 20: Circuit Electrique Equivalent (CEE) utilisé pour la modélisation des spectres d'impédance de la figure III-19 dans le domaine de fréquence 25Hz – 0,01 Hz.

Les histogrammes de la figure III-21 montrent la variation de la pseudo-capacité Q_{dl} et la résistance de transfert de charge R_t pour les deux types d'éprouvettes lors des différents cycles.

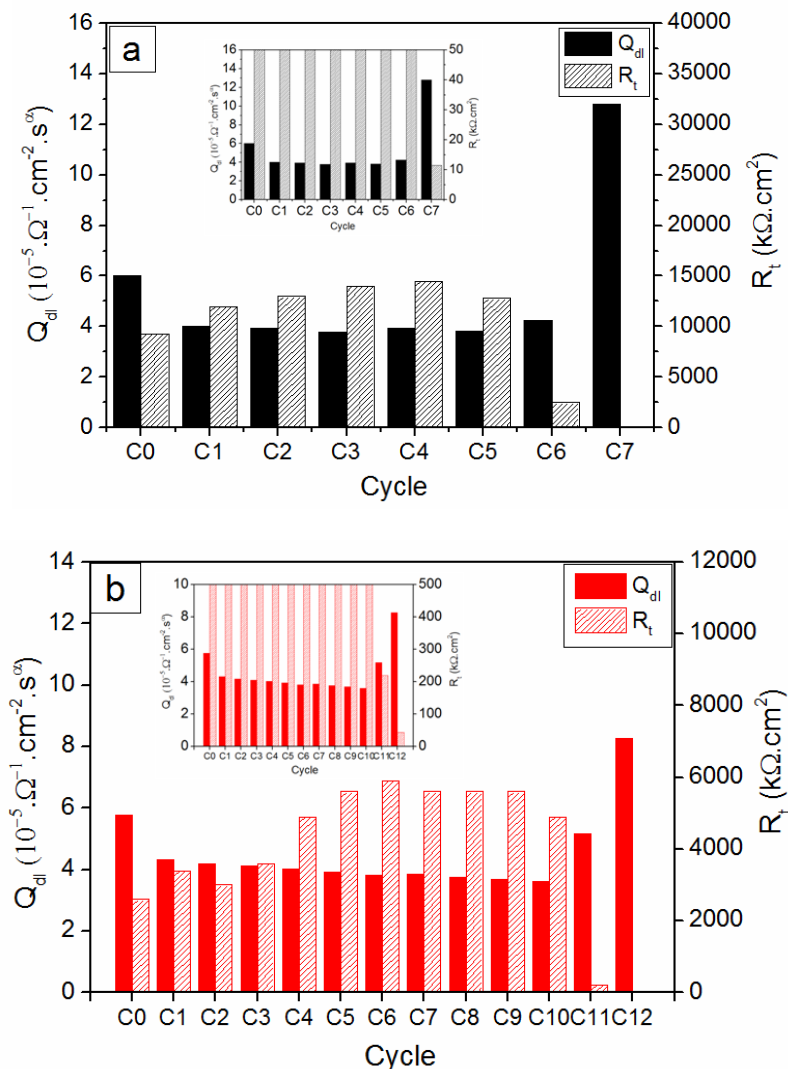


Figure III- 21: Evolution des paramètres Q_{dl} et R_t issus de la modélisation (domaine 25Hz-0,01Hz) des spectres d'impédance relatifs aux éprouvettes **a.** témoins et **b.** adjuvantées lors des différents cycles mesurés en milieu 3% NaCl

Dans le cas de l'armature enrobée de mortier témoin, la figure III-19a montre que, les diagrammes enregistrés entre C_0 et C_5 ont la même allure et sont d'une taille importante. Les valeurs de résistance de transfert de charge R_t relatives à ces cycles sont élevées et de l'ordre de 10^4 $k\Omega.cm^2$ (Fig. III-21a). A partir du 6^{ème} cycle, la taille des spectres dans le plan de Nyquist et la valeur de R_t accusent une diminution qui devient très remarquable au cycle C_7 (Fig. III-19a et III-21a). Ce comportement est associé à la dépassivation de l'armature et l'expansion des produits de corrosion formés à l'interface acier-mortier.

Pour le mortier malaxé avec l'inhibiteur, la passivité du système est maintenue jusqu'au 10^{ème} cycle. Ceci est justifié par la taille importante des diagrammes (Fig. III-19b) et les valeurs élevées de R_t (Fig. III-21b). A partir du 11^{ème} cycle, nous notons une chute considérable des valeurs de R_t et de la taille des diagrammes (Fig. III-21b et III-19b).

Pour les deux types d'éprouvette en mortier précontraint (témoin et adjuvantée) nous remarquons d'après la figure III-21 qu'en général le paramètre Q_{dl} varie inversement à la résistance de transfert de charge R_t . Cette variation est plus remarquable lors des deux derniers cycles pour chaque type de mortier. Une capacité effective $C_{eff (dl)}$ a été calculée à partir de l'équation III-1. La plupart des valeurs de $C_{eff (dl)}$ obtenues et rassemblées dans les tableaux III-13 et III-14 varie aux alentours de $70 \mu F.cm^{-2}$. Cet ordre de grandeur confirme que, la capacité estimée est associée à la double couche [27], [28].

L'augmentation du nombre de cycle de 6 à 10, observée avec le système: acier/mortier phosphaté précontraint, est liée à l'effet bénéfique "tampon" des phosphates. En effet, tant que le pH au niveau des armatures est maintenu à des valeurs supérieures à 12 [29], la passivité est garantie. Dans ce cas, les oxydes et /ou les hydroxydes de fer ainsi que les composés phosphatés sont insolubles, stables et protecteurs. En revanche, quand ce pH diminue d'avantage les composés protecteurs initialement formés à l'interface acier/mortier deviennent poreux et instables. La passivité n'est plus assurée et la corrosion est amorcée avec formation et propagation de piqûres. A ce stade le pH est particulièrement acide au fond des piqûres.

Tableau III- 13: Valeurs de la capacité effective $C_{eff (dl)}$ associée à la double couche, calculées aux différents cycles de mesures pour le mortier précontraint témoin

Cycle	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
$C_{eff (dl)}$ ($\mu F.cm^{-2}$)	104	80	73	76	82	70	76	143

Tableau III- 14: Valeurs de la capacité effective $C_{\text{eff}}(\text{dl})$ associée à la double couche, calculées aux différents cycles de mesures pour le mortier précontraint adjuvanté

Cycle	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
$C_{\text{eff}}(\text{dl})$ ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	107	85	76	76	77	77	75	80

Cycle	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
$C_{\text{eff}}(\text{dl})$ ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	78	76	78	77	116

III.2.3. Voltamogrammes $i = f(E)$

Des voltamogrammes aller-retour ont été enregistrés avec les différents mortiers armés précontraints. Les figures III-22 et III-23, présentent des voltamogrammes "types". Les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes tracées à chaque cycle de mesures sont rassemblés dans les tableaux III-15 et III-16.

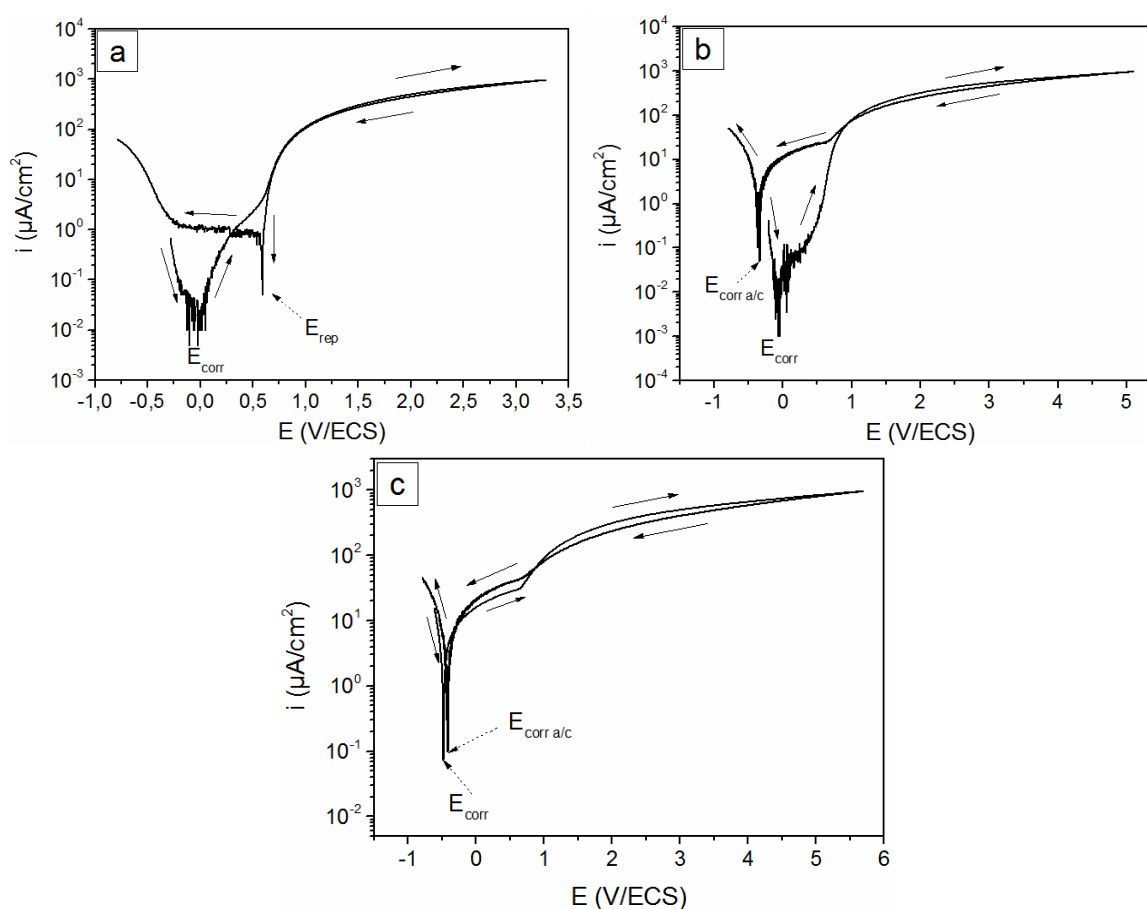


Figure III- 22: Voltamogrammes de l'acier enrobé de mortier précontraint témoin enregistrés dans le milieu 3% NaCl lors des cycles **a.** C₀ à C₅, **b.** C₆ et **c.** C₇

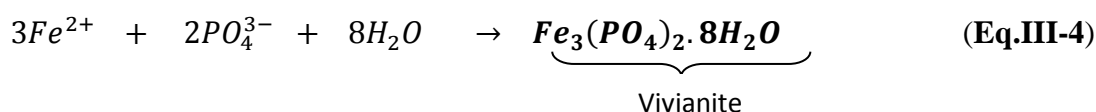
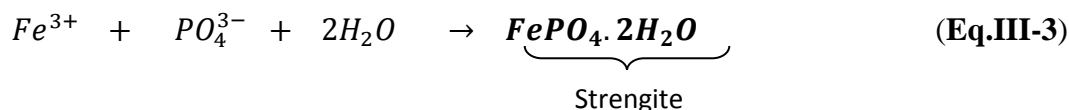
Tableau III- 15: Paramètres électrochimiques extrapolés à partir des voltamogrammes enregistrés aux différents cycles avec le mortier précontraint "témoin"

Cycle	$E_{\text{corr}} \pm 10$ (mV / ECS)	$i_{\text{corr}} \pm 0,01$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{piq}} \pm 5$ (mV / ECS)	$E_{\text{rep}} \pm 5$ (mV / ECS)	$E_{\text{corr a/c}} \pm 20$ (mV / ECS)
C ₀	-22	< 0,1	588	588	-
C ₁	-27		592	592	-
C ₂	-18		613	613	-
C ₃	-24		615	615	-
C ₄	-53		631	631	-
C ₅	-81		634	634	-
C ₆	-94		635	-	-354
C ₇	-483	1,9	662	-	-476

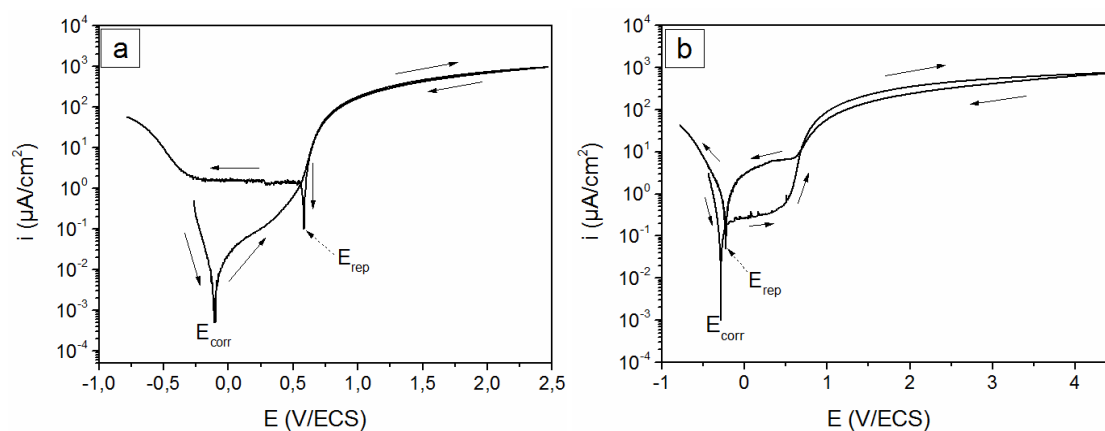
En absence de l'inhibiteur, les courbes de polarisation obtenues lors des cycles allant de C₀ à C₅, témoignent d'un comportement passif de l'armature. En effet, la figure III-22a indique un potentiel de repassivation E_{rep} lors du balayage retour. D'après le tableau III-15, les valeurs de ce potentiel sont égales à celles du potentiel de piquê E_{piq} et supérieures aux valeurs d' E_{corr} . Après la 6^{ème} polarisation, la repassivation de l'acier n'est plus possible et un potentiel de corrosion anodique-cathodique $E_{\text{corr a/c}}$ est obtenu au lieu du potentiel de repassivation E_{rep} . L'état actif est observé au cycle C₆. Il devient plus remarquable après la 7^{ème} polarisation (Fig. III-22c) avec une densité de courant de corrosion i_{corr} supérieure à $1 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ et une chute considérable de la valeur d' E_{corr} (Tableau III-15).

La figure III-23a montre que, dans le cas de l'armature enrobée de mortier adjuvanté de Na_3PO_4 , une passivité parfaite est maintenue jusqu'au 10^{ème} cycle. Le tableau III-16 indique des valeurs du potentiel E_{rep} qui se confondent avec celles d' E_{piq} et de très faibles densités de courant de corrosion ($i_{\text{corr}} < 0,1 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$). Le maintien de ce comportement passif de l'armature est lié à une action double exercée par les phosphates lorsqu'ils sont incorporés dans la matrice cimentaire [30]. D'une part, ces ions réagissent avec les produits d'hydratation de ciment, principalement la portlandite, pour former des composés qui précipitent dans les pores et microfissures du mortier, retardant ainsi la diffusion des chlorures. D'autre part, les phosphates agissent à l'interface acier-mortier pour générer des composés stables à base de phosphates de fer tels que FePO_4 , la strengite ($\text{FePO}_4.2\text{H}_2\text{O}$) et la vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2.8 \text{H}_2\text{O}$) selon les équations III-2, III-3 et III-4. Ces composés protègent l'acier en bloquant les sites

anodiques et en limitant l'adsorption des chlorures à la surface métallique [22], [23]. Les phosphates exercent également un effet tampon qui réside dans le maintien de l'alcalinité de la solution interstitielle présente au fond des petites piqûres amorcées [24]. Ceci permet la repassivation de ces piqûres et empêche leur propagation.



Après la 11^{ème} polarisation anodique, l'armature du mortier adjuvanté n'est plus dans un état passif stable malgré la repassivation de l'acier. En effet la figure III-23b, indique une intensité de courant plus élevée lors du balayage retour en comparaison avec les cycles précédents. Par ailleurs, le tableau III-16 témoigne d'un déplacement d' E_{corr} vers le domaine cathodique. Dans ces conditions, l'armature est dans un état passif-actif. La probabilité de corrosion est moyenne selon la norme ASTM [31]. A partir du cycle C₁₂ le système passe dans un état actif et une boucle d'hystérésis se manifeste sur le voltamogramme aller-retour (Fig. III-23c). Comme nous l'avons déjà signalé, à ce stade la passivité n'est plus assurée et la corrosion est initiée. Nous remarquons, toutefois, que toutes les densités de courant de corrosion relevées dans le cas du mortier adjuvanté sont inférieures à celles du témoin et ne dépassent pas $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tableau III-16). Ceci confirme l'effet bénéfique des phosphates comme inhibiteur préventif de la corrosion du mortier armé précontraint.



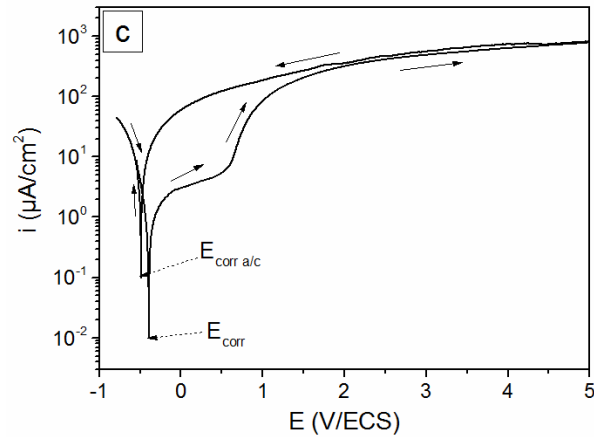


Figure III- 23: Voltammogrammes de l'acier enrobé de mortier précontraint adjuvanté de phosphates, enregistrés dans le milieu 3% NaCl lors des cycles **a.** C_0 à C_{10} , **b.** C_{11} et **c.** C_{12}

Tableau III- 16: Paramètres électrochimiques extrapolés à partir des voltammogrammes enregistrés aux différents cycles avec le mortier adjuvanté de phosphates

Cycle	$E_{\text{corr}} \pm 10$ (mV / ECS)	$i_{\text{corr}} \pm 0,01$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{piq}} \pm 5$ (mV / ECS)	$E_{\text{rep}} \pm 5$ (mV / ECS)	$E_{\text{corr a/c}} \pm 20$ (mV / ECS)
C_0	-214	<0,1	574	574	-
C_1	-114		585	585	-
C_2	-110		586	586	-
C_3	-108		589	589	-
C_4	-89		594	594	-
C_5	-83		603	603	-
C_6	-77		606	606	-
C_7	-74		617	617	-
C_8	-56		620	620	-
C_9	-42		629	629	-
C_{10}	-64		629	629	-
C_{11}	-291	0,11	630	-214	-
C_{12}	-398	0,51	610	-	-482

III.2.4. Courbes chronoampérométriques $i = f(t)$

La variation de la densité de courant obtenue en réponse au potentiel imposé $E_{\text{imp}} = 200$ mV/ECS durant 12h a été enregistrée au début de chaque cycle de mesure (à l'exception du

cycle initial C_0). La figure III-24 illustre les courbes chronoampérométriques relatives aux différentes éprouvettes.

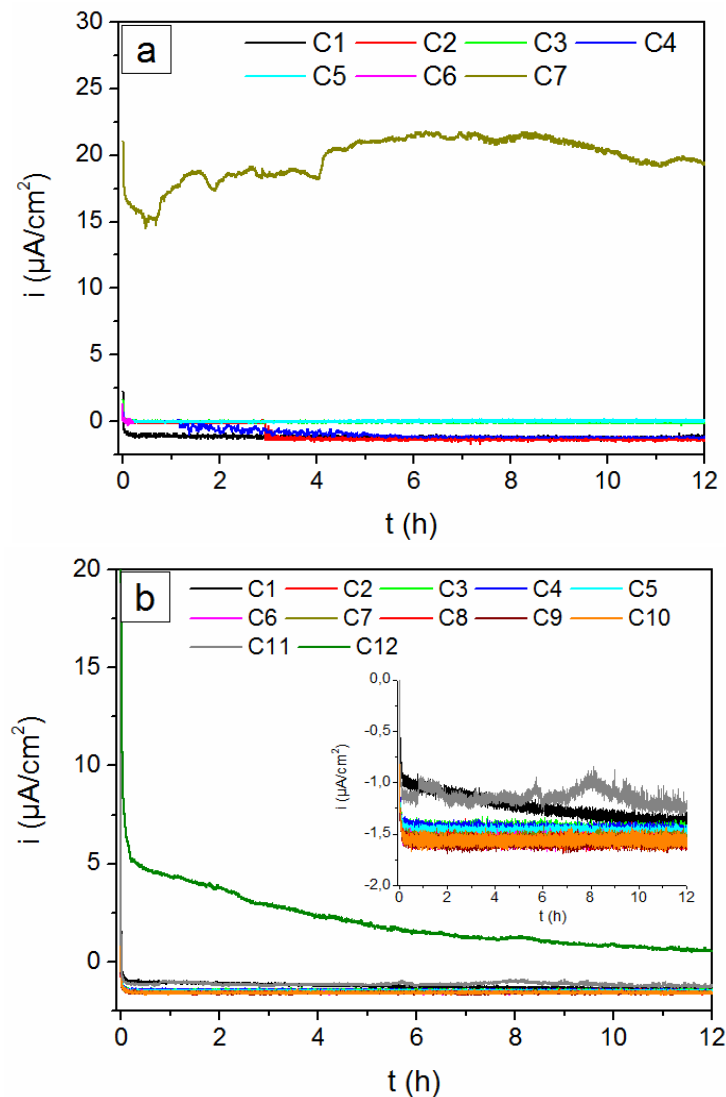


Figure III- 24: Courbes chronoampérométriques des mortiers précontraints **a.** témoin et **b.** adjuvanté, enregistrées aux différents cycles dans le milieu 3% NaCl

Les valeurs de densités de courant obtenues en absence de l'inhibiteur demeurent très faibles, voir négatives, lors des cycles allant de C_1 à C_6 (Fig. III-24a). Une telle évolution traduit la passivité de l'armature jusqu'à ce stade. Pour le même mortier, la densité de courant augmente considérablement au cycle C_7 ce qui indique un état de corrosion active.

Quant à l'éprouvette malaxée avec l'inhibiteur, celle-ci résiste mieux à la corrosion et demeure dans un état passif jusqu'au cycle C_{11} . La figure III-24b montre une augmentation remarquable de la densité de courant uniquement lors du cycle C_{12} et les valeurs enregistrées pour ce cycle sont inférieures à celles trouvées avec le mortier témoin.

Ces résultats corroborent ceux obtenus à partir des autres essais électrochimiques et confirment l'efficacité des phosphates en tant qu'inhibiteur préventif, à retarder la corrosion des armatures de précontrainte, en milieu riche en chlorures.

III.2.5. Détection de la corrosion par l'émission acoustique

L'émission acoustique a été enregistrée en parallèle avec les essais électrochimiques. La figure III-25 montre l'évolution de l'activité acoustique cumulée en fonction du temps en absence et présence des phosphates dans le mortier.

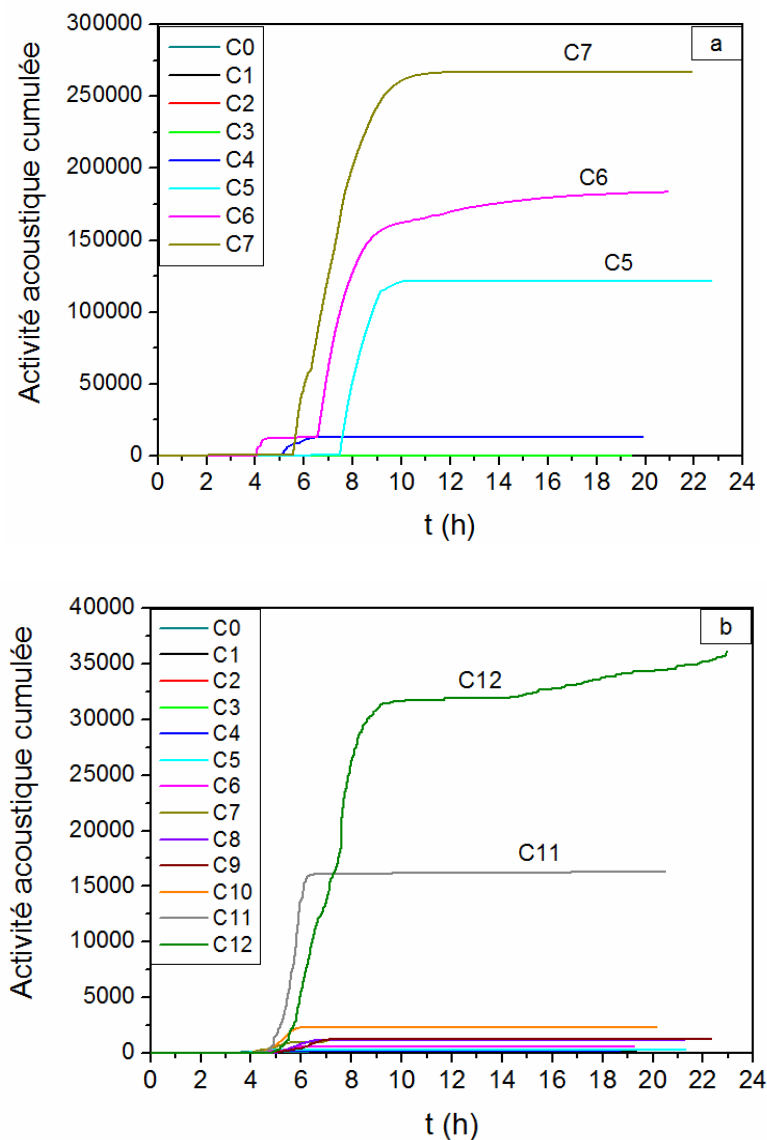


Figure III- 25: Evolution des activités acoustiques cumulées enregistrées aux différents cycles avec les mortiers précontraints immergés dans le milieu 3% NaCl **a.** témoin et **b.** adjuvanté de phosphates

Dans le cas des éprouvettes témoins (Fig. III-25a) aucune activité acoustique significative n'a été détectée avant le 5^{ème} cycle. En revanche, une activité importante a été enregistrée à partir du cycle C_5 et des valeurs maximales sont atteintes au cycle C_7 . Selon des études antérieures [32], [33], cet accroissement de l'activité acoustique a pour origine, la propagation de la corrosion et la formation de microfissures dans le mortier.

L'ajout des phosphates dans le mortier entraîne une baisse remarquable de l'activité acoustique au-delà du cycle C_4 en comparaison avec le témoin. Cette activité demeure faible jusqu'au 10^{ème} cycle ce qui témoigne de l'effet retardateur de corrosion, propre au Na_3PO_4 . Par ailleurs, malgré l'augmentation de l'activité acoustique lors des cycles C_{11} et C_{12} , la figure II-25b montre que, les ordres de grandeurs sont toujours inférieurs à ceux obtenus pour le mortier témoin.

Les résultats trouvés sont en bon accord avec l'étude de H.Nahali et al [34] qui a révélé que, l'incorporation de l'inhibiteur Na_3PO_4 dans le mortier, diminue l'activité acoustique.

III.2.6. Inspection visuelle

Un fendage des éprouvettes a été réalisé à différents stades des essais électrochimiques afin d'examiner l'état de surface des armatures. Les images obtenues sont regroupées dans les figures III-26 et III-27.



Figure III- 26: Photos relatives à l'observation de la surface d'acier enrobé de mortier précontraint témoin **a.** après le cycle C_3 et **b.** à la fin de l'essai (cycle C_7)

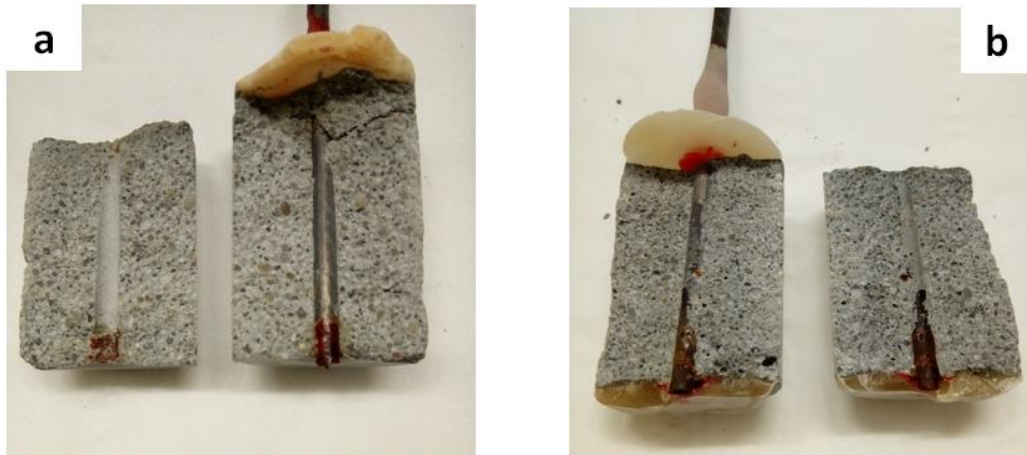


Figure III- 27: Photos relatives à l'observation de la surface d'acier enrobé de mortier précontraint adjuvanté de Na_3PO_4 **a.** après le cycle C_6 et **b.** à la fin de l'essai (cycle C_{12})

La figure III-26a révèle que, l'armature enrobée de mortier témoin est restée intacte après 3 cycles de mesures. A la fin de l'essai, c'est-à-dire après 7 cycles, l'observation de l'état de surface montre que, l'armature est complètement corrodée et que les produits de corrosion ont migré vers le parement du mortier (Fig. III-26b).

Dans le cas du mortier adjuvanté de phosphates, aucune trace de produits de corrosion n'a été observée après le 6^{ème} cycle (Fig. III-27a). En revanche, à la fin de l'essai, l'image montre une zone de corrosion restreinte au niveau de l'armature et moins de produits de corrosion dans l'enrobage en mortier (Fig. III-27b). Les observations visuelles sont en bon accord avec l'ensemble des résultats des essais électrochimiques et de l'émission acoustique.

IV. Conclusion

Les résultats obtenus à partir des études établies en milieu simulant et sur les éprouvettes en mortier permettent de dégager les points suivants :

- En milieu simulant le béton chloruré, l'application d'une contrainte mécanique entraîne une baisse du seuil critique d'amorçage de corrosion $R=[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. Ce dernier étant égal à 0,6 en absence de contrainte devient égal à 0,4 lorsque les armatures sont sous tension (80% R_m).
- L'ajout de 5% Na_3PO_4 au milieu simulant permet d'augmenter considérablement le rapport critique d'amorçage de corrosion localisée de l'acier tendu jusqu'à la valeur de 5. Grâce à l'effet tampon des phosphates, l'alcalinité au niveau de la surface métallique

est maintenue. La passivité de l'acier est assurée et la formation de piqûres et leur propagation sont inhibées, même en présence de fortes concentrations en chlorure.

- Grâce à la technique d'émission acoustique, deux phases d'endommagement des armatures tendues ayant lieu après l'amorçage de la corrosion localisée et précédant la rupture ont pu être identifiées. La première phase correspond à la propagation des piqûres et l'amorçage des fissures tandis que, la deuxième phase est liée à la propagation des fissures. Les observations MEB des faciès de rupture ont montré que la densité de piqûres et la ramification ou non des fissures lorsqu'elles se propagent dans le matériau sont étroitement liées à la concentration des chlorures dans le milieu.
- Pour un même rapport $R = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, l'ajout de l'inhibiteur triphosphate de sodium entraîne l'augmentation des durées des deux phases d'endommagement des aciers de précontrainte et retarde leur rupture. Les phosphates semblent exercer deux actions inhibitrices. Ils favorisent, d'une part, l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} pour former une couche d'oxydes de fer plus stable à la surface de l'acier. D'autre part, ils précipitent sous forme de phosphates de fer très peu solubles pour bloquer les sites anodiques formés suite à l'amorçage des piqûres et freinent la propagation des fissures lorsqu'elles sont amorcées.
- La résistance à la compression du mortier accuse une légère diminution suite à l'introduction du Na_3PO_4 en tant qu'adjuvant. Un tel comportement s'explique par l'interaction entre les phosphates et une partie des hydrates usuels qui sont responsables de la bonne cohésion entre les éléments de la matrice cimentaire.
- L'ensemble des essais électrochimiques couplés à l'émission acoustique réalisés sur le mortier précontraint ainsi que l'inspection visuelle ont prouvé l'efficacité de l'adjuvant Na_3PO_4 , en tant qu'inhibiteur préventif, contre la corrosion des armatures de précontrainte. Ce composé freine la diffusion des chlorures dans le mortier par la formation de produits à bases de phosphate de calcium. Il renforce également la passivité de l'armature grâce à la précipitation de phosphates de fer stable et protecteur à la surface de l'acier.

V. Références bibliographiques

- [1] E. A. El Aal, S. A. El Wanees, A. Diab, et S. A. El Haleem, « Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel III. Measurement of pitting corrosion currents of steel in Ca (OH) 2 solutions under natural corrosion conditions », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 8, p. 1611-1618, 2009.
- [2] Z. Szklarska-Smialowska et R. W. Staehle, « Ellipsometric study of the formation of films on iron in orthophosphate solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 121, n° 11, p. 1393-1401, 1974.
- [3] Leila Dhouibi, « Etude de l'inhibition de la corrosion des armatures du béton par application de techniques électrochimiques et analytiques », Thèse d'état, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, 2004.
- [4] H. Nahali, « Evaluation de l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 contre la corrosion des armatures du béton. Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion », Thèse, Université de Tunis El-Manar et l'INSA de Lyon, Tunisie, France, 2015.
- [5] F. Xingguo, Z. Yu, T. Yuming, Z. Xuhui, et L. Xiangyu, « The degradation of passive film on carbon steel in concrete pore solution under compressive and tensile stresses », *Electrochimica Acta*, vol. 58, p. 258-263, 2011.
- [6] W. Chen, R.-G. Du, C.-Q. Ye, Y.-F. Zhu, et C.-J. Lin, « Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions using in situ Raman spectroscopy assisted by electrochemical techniques », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 20, p. 5677-5682, août 2010.
- [7] F. Zhang, J. Pan, et C. Lin, « Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 9, p. 2130-2138, sept. 2009.
- [8] G. Liu, Y. Zhang, Z. Ni, et R. Huang, « Corrosion behavior of steel submitted to chloride and sulphate ions in simulated concrete pore solution », *Constr. Build. Mater.*, vol. 115, p. 1-5, juill. 2016.
- [9] G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, et J. H. Sluyters, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, n° 1-2, p. 275-295, 1984.
- [10] M. E. Orazem, N. Pébère, et B. Tribollet, « Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 4, p. B129-B136, avr. 2006.

- [11] U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen, et Ø. Vennesland, « Critical chloride content in reinforced concrete—a review », *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, n° 12, p. 1122-1138, 2009.
- [12] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, et P. Castro, « Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar », *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, n° 7, p. 1047-1055, 2000.
- [13] S. Ramadan, L. Gaillet, C. Tessier, et H. Idrissi, « Detection of stress corrosion cracking of high-strength steel used in prestressed concrete structures by acoustic emission technique », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n° 8, p. 2255-2261, 2008.
- [14] S. Ramadan, L. Gaillet, C. Tessier, et H. Idrissi, « Assessment of the stress corrosion cracking in a chloride medium of cables used in prestressed concrete structures by the acoustic emission technique », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 19, n° 11, p. 115702, 2008.
- [15] J. Xu, X. Wu, et E.-H. Han, « Acoustic emission response of sensitized 304 stainless steel during intergranular corrosion and stress corrosion cracking », *Corros. Sci.*, vol. 73, p. 262-273, 2013.
- [16] H. Idrissi et A. Limam, « Study and characterization by acoustic emission and electrochemical measurements of concrete deterioration caused by reinforcement steel corrosion », *NDT E Int.*, vol. 36, n° 8, p. 563-569, 2003.
- [17] B. Assouli, F. Simescu, G. Debicki, et H. Idrissi, « Detection and identification of concrete cracking during corrosion of reinforced concrete by acoustic emission coupled to the electrochemical techniques », *NDT E Int.*, vol. 38, n° 8, p. 682-689, 2005.
- [18] H. S. Wong, Y. X. Zhao, A. R. Karimi, N. R. Buenfeld, et W. L. Jin, « On the penetration of corrosion products from reinforcing steel into concrete due to chloride-induced corrosion », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 7, p. 2469-2480, 2010.
- [19] G. S. Duffó, W. Morris, I. Raspini, et C. Saragovi, « A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years », *Corros. Sci.*, vol. 46, n° 9, p. 2143-2157, 2004.
- [20] D. A. Koleva *et al.*, « Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part II: Pore network, electrical properties and electrochemical response », *Mater. Charact.*, vol. 59, n° 6, p. 801-815, 2008.
- [21] J. M. Miranda, L. Narváez, et G. García, « Characterisation of corrosion products formed on steel rebars », *Can. Metall. Q.*, vol. 51, n° 2, p. 228-234, 2012.
- [22] H. Nahali, L. Dhouibi, et H. Idrissi, « Effect of phosphate based inhibitor on the threshold chloride to initiate steel corrosion in saturated hydroxide solution », *Constr. Build. Mater.*, vol. 50, p. 87-94, 2014.

- [23] D. M. Bastidas, M. Criado, S. Fajardo, A. La Iglesia, et J. M. Bastidas, « Corrosion inhibition mechanism of phosphates for early-age reinforced mortar in the presence of chlorides », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 61, p. 1-6, 2015.
- [24] M. Reffass, R. Sabot, M. Jeannin, C. Berziou, et P. Refait, « Effects of phosphate species on localised corrosion of steel in $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 18, p. 4389-4396, 2009.
- [25] J. R. Génin, L. Dhouibi, P. Refait, M. Abdelmoula, et E. Triki, « Influence of phosphate on corrosion products of iron in chloride-polluted-concrete-simulating solutions: ferrihydrite vs green rust », *Corrosion*, vol. 58, n° 6, p. 467-478, 2002.
- [26] A. Al-Borno et M. B. Tomson, « The temperature dependence of the solubility product constant of vivianite », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, n° 24, p. 5373-5378, 1994.
- [27] G. Blanco, A. Bautista, et H. Takenouti, « EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions », *Adv. Corros. Control*, vol. 28, n° 3, p. 212-219, mars 2006.
- [28] Naceur Etteyeb, « Etude de l'inhibition de la corrosion des armatures du béton par des composés phosphatés », Thèse, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, 2007.
- [29] B. Huet, V. L'Hostis, F. Miserque, et H. Idrissi, « Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 1, p. 172-180, 2005.
- [30] J. J. Shi et W. Sun, « Effects of phosphate on the chloride-induced corrosion behavior of reinforcing steel in mortars », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 45, p. 166-175, 2014.
- [31] « ASTM C876-91. Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. » American Society for Testing and Materials, 1991.
- [32] H. Shaikh *et al.*, « Evaluation of stress corrosion cracking phenomenon in an AISI type 316LN stainless steel using acoustic emission technique », *Corros. Sci.*, vol. 49, n° 2, p. 740-765, 2007.
- [33] Y. Kawasaki, T. Wakuda, T. Koburai, et M. Ohtsu, « Corrosion mechanisms in reinforced concrete by acoustic emission », *Constr. Build. Mater.*, vol. 48, p. 1240-1247, 2013.
- [34] H. Nahali, L. Dhouibi, et H. Idrissi, « Effect of Na_3PO_4 addition in mortar on steel reinforcement corrosion behavior in 3% NaCl solution », *Constr. Build. Mater.*, vol. 78, p. 92-101, 2015.

Chapitre IV : Evaluation de l'efficacité de Na₃PO₄ **sur la corrosion de l'acier de précontrainte** **moyennant la technique de cellule de diffusion.**

I. Introduction.....	124
II. Influence de Na ₃ PO ₄ sur la durée de passivité (Δt_{pass}).....	124
II.1. Profils de concentration et calcul du coefficient de diffusion des chlorures	124
II.2. Estimation de la durée de passivation à partir des profils de concentration	129
II.3. Estimation de la durée de passivation à partir des courbes de polarisation aller-retour.	131
II.4. Analyse des produits de corrosion formés après polarisation à la fin de la période de passivité	135
III. Influence de Na ₃ PO ₄ sur la résistance à la corrosion de l'acier de précontrainte à long terme.....	139
III.1. Evolution au cours du temps du potentiel libre OCP	139
III.2. Enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique	141
III.2.1. Interprétation générale des diagrammes d'impédance électrochimique.....	142
III.2.2. Evaluation au cours du temps de la résistance à la corrosion de l'acier de précontrainte	145
IV. Analyse de la surface de l'acier durant les mesures "au repos" lors et au delà de la période de passivité	146
V. Analyse du mortier et des résidus minéraux après la période de passivité	151
V.1. Analyse EDX des résidus minéraux.	151
V.2. Analyse par MEB et EDX des mortiers.....	153
V.3. Analyse DRX des mortiers	159
VI. Conclusion	161
VII. Références bibliographiques.....	162

I. Introduction

Dans le chapitre III, nous avons montré que dans un milieu simulant le béton et dans le mortier précontraint, le Na_3PO_4 est efficace en tant qu'inhibiteur préventif, contre la corrosion de l'acier de précontrainte, tendu à 80% Rm. Dans ce chapitre, nous avons jugé intéressant d'évaluer son efficacité, d'une part, comme inhibiteur "migrateur" et d'autre part, dans le prétraitement de l'acier de précontrainte. Pour ce faire, nous avons utilisé la technique de cellule de diffusion. Cette dernière permet de réaliser une étude stationnaire à long terme et dans des conditions proches de la réalité. L'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 a été évaluée, dans un premier temps, sur la dégradation de la passivation lors de l'amorçage de la corrosion de l'acier, et dans un deuxième temps, sur la résistance de ce matériau à la propagation de la corrosion localisée. Trois cellules $C_{\text{tém}}$ ($\text{NaCl}/\text{Ca}(\text{OH})_2$), C_{cur} ($\text{NaCl}+\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$) et $C_{\text{prét}}$ ($\text{NaCl}/\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Na}_3\text{PO}_4$) ont été utilisées (cf. § III-3, Chapitre II) et les mesures expérimentales ont été réalisées dans le compartiment test qui renferme les électrodes de travail. Les essais menés consistent à enregistrer régulièrement le potentiel libre OCP, les courbes de polarisation et les spectres d'impédance électrochimique. Des mesures périodiques de la teneur des chlorures et de la valeur du pH ont été également réalisées. L'étude a été complétée par des analyses des produits de l'interface en fin d'essai, par MEB, EDX et DRX.

II. Influence de Na_3PO_4 sur la durée de passivité (Δt_{pass})

La durée de passivité (Δt_{pass}) correspond à la période où l'acier demeure à l'état passif. A la fin de cette période, la teneur des chlorures au niveau des armatures du béton atteint le seuil critique et la corrosion localisée est amorcée. L'influence du phosphate Na_3PO_4 , sur la durée de passivation précédant l'amorçage de la corrosion de l'acier de précontrainte, a été estimée essentiellement à partir de la variation au cours du temps du rapport R des concentrations molaires $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ et de l'enregistrement périodique des courbes de polarisation aller-retour, en utilisant la technique de cellule de diffusion.

II.1. Profils de concentration et calcul du coefficient de diffusion des chlorures

La concentration des ions chlorure qui diffusent à travers le mortier dans le compartiment test a été mesurée moyennant une électrode spécifique aux ions chlorures (Orion 9617BNWP). Cette électrode est étalonnée avant chaque mesure et sa reproductibilité est évaluée à $\pm 2\%$. La figure IV-1 présente les profils de concentration obtenus avec les 3 cellules de diffusion.

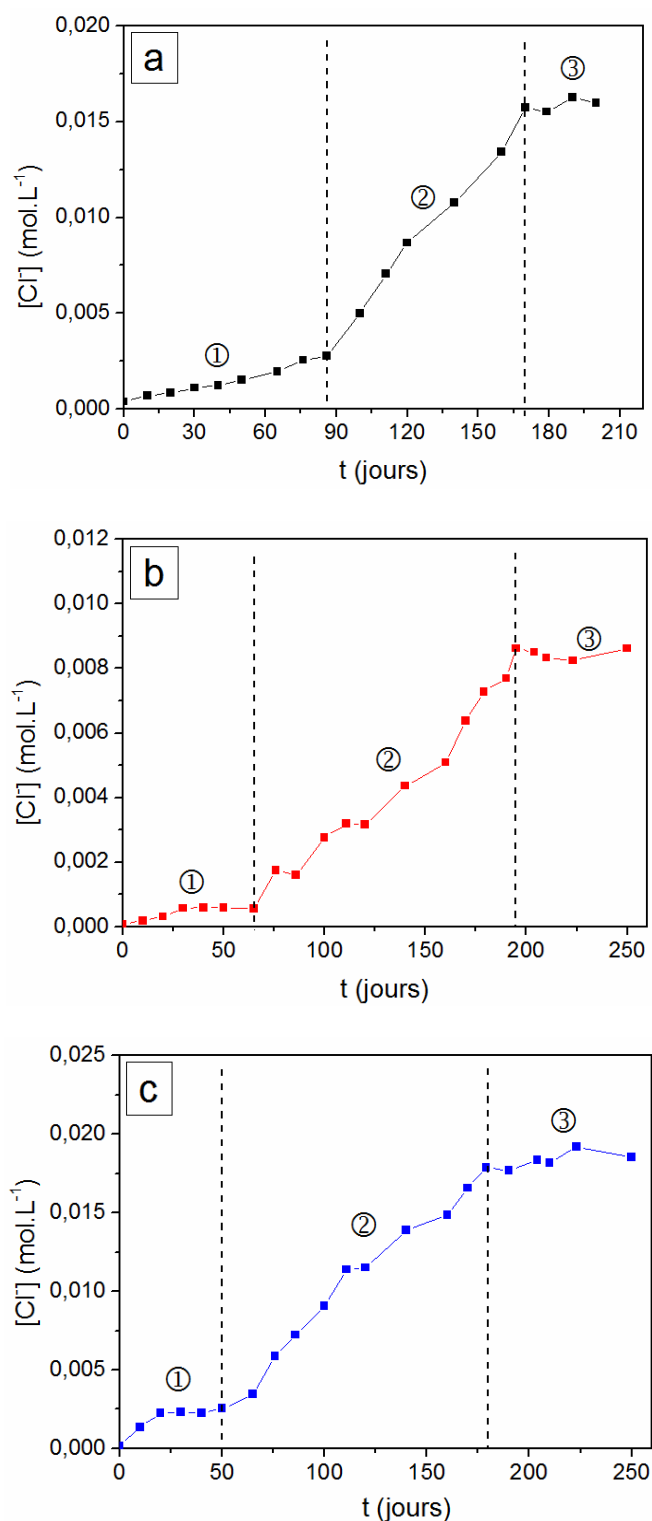


Figure IV- 1: Profils de concentration $[\text{Cl}^-] = f(t)$ obtenus avec les cellules **a.** $C_{\text{ém}}$ ($\text{NaCl}/\text{Ca}(\text{OH})_2$), **b.** C_{cur} ($\text{NaCl}+\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$) et **c.** $C_{\text{prét}}$ ($\text{NaCl}/\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Na}_3\text{PO}_4$)

Les courbes $[\text{Cl}^-] = f(t)$ ont la même allure. Elles montrent trois phases bien distinctes. La phase (1) se caractérise par une faible variation de la teneur des chlorures. Cette dernière ne

dépasse pas $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la cellule témoin ($C_{\text{tém}}$) et la cellule $C_{\text{prét}}$, tandis qu'elle demeure inférieure à $0,6 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ dans le cas de la cellule C_{cur} .

Lors de la phase (2), la teneur des chlorures augmente de façon remarquable et la pente de la courbe devient plus importante. Pour la cellule $C_{\text{tém}}$, cette phase s'étale sur presque 90 jours et la concentration des chlorures diffusés atteint environ $16 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ après 170 jours. Dans le cas des cellules C_{cur} et $C_{\text{prét}}$, la deuxième phase est plus longue et dure environ 130 jours. La concentration des chlorures mesurée à la fin de cette phase dans la cellule C_{cur} ($8,6 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$) est plus faible que celle mesurée dans la cellule témoin. En revanche, la concentration des chlorures relevée à la fin de la deuxième phase dans la cellule $C_{\text{prét}}$ ($18 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$) est voisine de celle mesurée dans la cellule témoin.

Durant la phase (3), la concentration des chlorures demeure quasiment constante au cours du temps, pour les trois cellules et elle est pratiquement identique à la concentration atteinte à la fin de la phase (2).

Nous avons exploité les courbes $[Cl^-] = f(t)$ pour calculer le coefficient de diffusion apparent des chlorure, noté D_a . Ce paramètre calculé à partir de l'équation IV-1 découlant de la première loi de Fick, est considéré comme indicateur important de la durabilité des mortiers [1]–[3]. Pour pouvoir utiliser cette équation, nous avons assimilé le mortier à un matériau isotrope [4], [5].

$$D_a = \frac{V_{\text{cell},2} \Delta C_{\text{sol},2}}{A_{\text{mortier}} \Delta t} \times \frac{e_{\text{mortier}}}{C_{\text{sol},1} - C_{\text{sol},2}} \quad (\text{Eq. IV-1})$$

Où

$V_{\text{cell},2}$ est le volume du compartiment test de la cellule de diffusion (10^{-6} m^3).

$\Delta C_{\text{sol},2}$ est la différence de concentration en chlorures dans le compartiment test (à $t=0$, $C_{\text{sol},2} = 0$) (mol.m^{-3}).

e_{mortier} est l'épaisseur de l'éprouvette en mortier encastree dans la cellule (10^{-2} m).

A_{mortier} est la surface transversale de l'éprouvette de mortier (la face circulaire) (10^{-3} m^2).

$C_{\text{sol},1}$ est la concentration de la solution riche en chlorures (considérée fixe tout le long des essais) (mol.m^{-3}).

$C_{\text{sol},2}$ est la concentration de la solution remplissant le compartiment test (mol.m^{-3}).

Δt est la durée de la phase (10^3 s).

Pour chaque profil de concentration, le coefficient de diffusion apparent D_a est calculé pour les 3 phases. Dans les tableaux IV-1, IV-2 et IV-3, sont illustrés aussi bien, les valeurs de D_a , que, les valeurs des grandeurs de l'équation IV-1, utilisés pour calculer ce coefficient de diffusion.

Tableau IV- 1: Valeurs des grandeurs de l'équation IV-1 ainsi que, des coefficients de diffusion apparents. Cas de cellule $C_{tém}$

	Phase 1 [0j – 86j]	Phase 2 [86j – 170j]	Phase 3 [170j – 200j]
$V_{cell,2}$ ($10^{-6}m^3$)	190	190	190
$\Delta C_{sol,2}$ ($mol.m^{-3}$)	2,38	12,95	0,25
$e_{mortier}$ ($10^{-2}m$)	1,5	1,5	1,5
$A_{mortier}$ ($10^{-3}m^2$)	2,83	2,83	2,83
Δt ($10^3 s$)	7430	7258	2592
$C_{sol,1}$ ($mol.m^{-3}$)	500	500	500
$C_{sol,2}$ ($mol.m^{-3}$)	2,77	15,72	15,97
Coefficient D_a ($10^{-11}m^2.s^{-1}$)	0,065	0,371	0,022

Tableau IV- 2: Valeurs des grandeurs de l'équation IV-1 ainsi que des coefficients de diffusion apparents. Cas de cellule C_{cur}

	Phase 1 [0j – 65j]	Phase 2 [65j – 195j]	Phase 3 [195j – 250j]
$V_{cell,2}$ ($10^{-6}m^3$)	190	190	190
$\Delta C_{sol,2}$ ($mol.m^{-3}$)	0,47	8,06	0,00
$e_{mortier}$ ($10^{-2}m$)	1,5	1,5	1,5
$A_{mortier}$ ($10^{-3}m^2$)	2,83	2,83	2,83
Δt ($10^3 s$)	5616	11232	4752
$C_{sol,1}$ ($mol.m^{-3}$)	500	500	500
$C_{sol,2}$ ($mol.m^{-3}$)	0,56	8,62	8,62
Coefficient D_a ($10^{-11}m^2.s^{-1}$)	0,017	0,147	0,000

Tableau IV- 3: Valeurs des grandeurs de l'équation IV-1 ainsi que des coefficients de diffusion apparents. Cas de cellule $C_{\text{prét}}$

	Phase 1 [0j – 50j]	Phase 2 [50j – 180j]	Phase 3 [180j – 250j]
$V_{\text{cell},2} (10^{-6}\text{m}^3)$	190	190	190
$\Delta C_{\text{sol},2} (\text{mol.m}^{-3})$	2,39	15,32	0,65
$e_{\text{mortier}} (10^{-2}\text{m})$	1,5	1,5	1,5
$A_{\text{mortier}} (10^{-3}\text{m}^2)$	2,83	2,83	2,83
$\Delta t (10^3 \text{ s})$	4320	11232	6048
$C_{\text{sol},1} (\text{mol.m}^{-3})$	500	500	500
$C_{\text{sol},2} (\text{mol.m}^{-3})$	2,55	17,87	18,52
Coefficient D_a ($10^{-11}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	0,112	0,283	0,020

Les trois tableaux montrent que, la valeur du coefficient de diffusion apparent D_a la plus remarquable est obtenue durant la deuxième phase. Cette période est caractérisée par une vitesse de diffusion rapide des ions chlorure à travers le mortier. En outre, les valeurs calculées sont comparables à celles obtenues dans des études antérieures[6]–[8]. En revanche, les coefficients de diffusion obtenus pour les phases (1) et (3) sont nettement plus faibles, ce qui traduit une faible vitesse de diffusion des chlorures pendant ces périodes.

En présence des phosphates, les valeurs de D_a sont plus faibles que, celles calculées avec la cellule témoin. Par exemple, les coefficients de diffusion apparents déterminés pour la deuxième phase sont égaux à $0,147 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $0,283 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ respectivement avec les cellules C_{cur} et $C_{\text{prét}}$. Ces valeurs sont inférieures à celle trouvée dans le cas de la cellule témoin pour la même phase et qui est égale à $0,371 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. En outre, il apparaît clairement que, les valeurs de D_a obtenues avec la cellule C_{cur} sont plus faibles que, celles calculées avec la cellule $C_{\text{prét}}$. Ce résultat concorde avec celui obtenu par H. Nahali et al [9] et suggère que Na_3PO_4 pénètre dans la couche de mortier et précipite sous forme de composés phosphatés qui colmatent les pores entraînant ainsi une diminution non négligeable de la vitesse de diffusion des chlorures .

II.2. Estimation de la durée de passivité à partir des profils de concentration

Les rapports des concentrations molaires $R = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ ont été déterminés à partir des mesures de pH et de la teneur des chlorures dans le compartiment test. La figure IV-2 présente les courbes $\text{pH} = f(t)$ obtenues avec chacune des cellules $C_{\text{tém}}$, C_{cur} et $C_{\text{prét}}$.

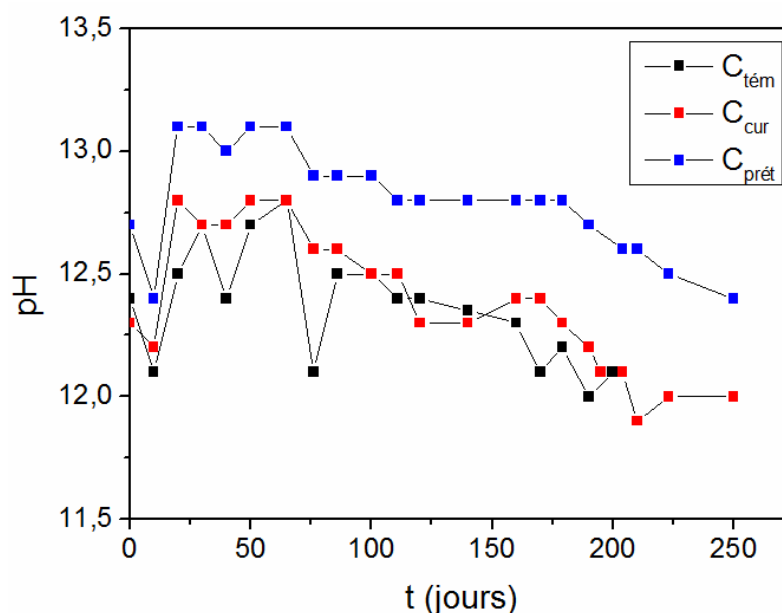


Figure IV- 2: Evolution du pH au cours du temps dans les compartiments test des cellules de diffusion $C_{\text{tém}}$, C_{cur} et $C_{\text{prét}}$

Pour toutes les cellules, nous remarquons que, le pH accuse une diminution au cours du temps probablement due à l'effet du dioxyde de carbone atmosphérique. Cependant, les valeurs de pH restent supérieures à 12 ce qui permet d'écarter le phénomène de corrosion uniforme. La diminution de pH est moins remarquable pour la cellule $C_{\text{prét}}$ et les valeurs demeurent plus élevées, comparées avec celles relevées avec les autres cellules ($C_{\text{tém}}$ et C_{cur}). Ceci est dû à la présence des phosphates dans le compartiment test qui constituent une source de basicité outre que, les ions OH^- exercent également un effet tampon dans le milieu.

La figure IV.3, donne les courbes $R = f(t)$ obtenues avec les 3 cellules. Nous remarquons que, les variations présentent la même allure pour toutes les cellules. En effet, pour des temps d'immersion inférieurs à 100 jours, les valeurs du rapport R sont très faibles et pratiquement constantes. Ce comportement est expliqué par la faible teneur des chlorures diffusés dans le compartiment test pendant cette période en plus des fortes valeurs de pH (Fig. IV-2). Au-delà de 100 jours, le rapport R augmente progressivement et tend vers le seuil critique d'amorçage de corrosion.

Dans le cas des cellules $C_{\text{tém}}$ et C_{cur} , le seuil critique a été fixé à $R=0,6$. Cette valeur est largement considérée en littérature comme valeur limite au-delà de laquelle la corrosion de l'acier en milieu simulant le béton est amorcée [10], [11]. Pour la cellule $C_{\text{prét}}$, le seuil critique considéré est le rapport $R=15$. Le choix de cette valeur est justifié par les travaux de H.Nahali [12] qui ont révélé le même seuil en absence de contrainte mécanique et lorsque les phosphates sont présents au voisinage immédiat de l'acier immergé dans un milieu simulant le béton chloruré.

La figure IV-3 montre que, le seuil critique $R=0,6$ a été atteint après environ 150 jours en absence d'inhibiteur (cellule $C_{\text{tém}}$) et après 195 jours environ lorsque les phosphates sont rajoutés au compartiment 3% NaCl (cellule C_{cur}). Ainsi, l'amorçage de la corrosion localisée est estimé après une durée de 150 ± 10 jours pour la cellule $C_{\text{tém}}$ et de 195 ± 10 jours pour la cellule C_{cur} . Ce résultat est lié principalement à la vitesse de diffusion des chlorures, nettement ralentie dans la cellule C_{cur} due sans aucun doute à la pénétration des phosphates dans la couche de mortier et leur précipitation dans les pores de la matrice cimentaire. En revanche, le seuil critique $R=15$ fixé pour la cellule $C_{\text{prét}}$ n'a pas été atteint même après 250 jours et la dernière valeur obtenue de R reste nettement plus faible que, cette valeur limite ($R < 1$ à $t = 250$ jours). Ainsi, la durée pour l'amorçage de la corrosion avec la cellule $C_{\text{prét}}$ est largement supérieure à 250 jours. Nous pouvons d'ores et déjà avancer que, la présence de l'acier de précontrainte, dans un milieu contenant $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4$, permet son prétraitement, par la formation d'une couche de protection qui limite considérablement sa corrosion au cours du temps. Des travaux antérieurs [12], [13], ont montré que, le prétraitement de l'acier ordinaire du béton dans un milieu de composition similaire est également efficace contre la corrosion.

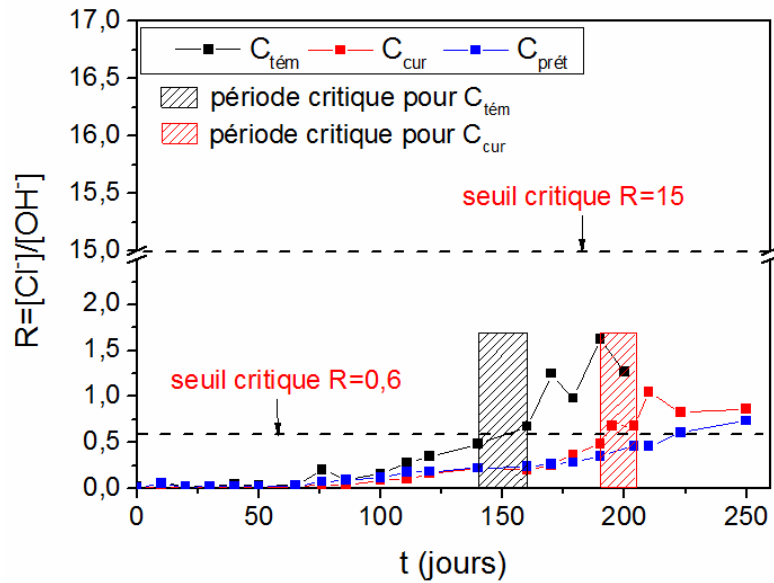
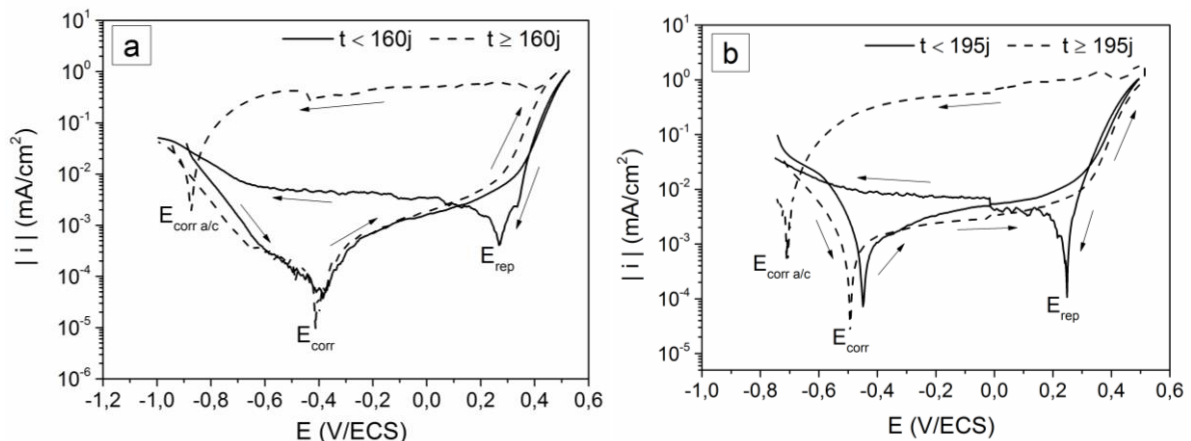


Figure IV- 3: Variation au cours du temps des rapports $R=[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ relatifs aux cellules de diffusion $C_{\text{tém}}$, C_{cur} et $C_{\text{prét}}$

II.3. Estimation de la durée de passivité à partir des courbes de polarisation aller-retour.

Nous rappelons que, pour chaque cellule, les courbes de polarisation aller-retour ont été périodiquement tracées avec la même électrode de travail désignée par E.T₂. L'examen des voltamogrammes enregistrés confirme que l'étape critique d'amorçage de la corrosion correspond au changement du comportement de l'acier (passif-actif). Les paramètres électrochimiques E_{corr} , I_{corr} , E_{pit} , E_{rep} et $E_{\text{corr a/c}}$ extrapolés à partir de l'ensemble des courbes enregistrées, sont rassemblés dans les tableaux IV-4, IV-5 et IV-6.



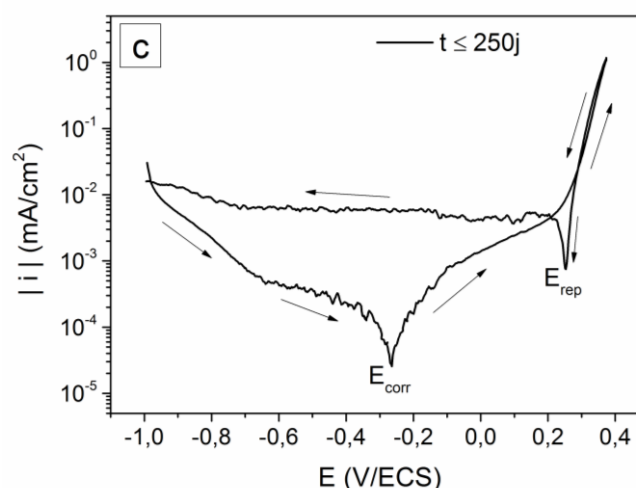


Figure IV- 4: Courbes de polarisation "types" enregistrées lors et au delà de la période de passivité, avec le système $E.T_2$ /compartiment test de la cellule de diffusion **a.** $C_{\text{tém}}$, **b.** C_{cur} et **c.** $C_{\text{prét}}$.

L'étude réalisée avec la cellule témoin $C_{\text{tém}}$ montre que durant une période de 160 jours, les courbes de polarisation présentent une allure typique d'un système passif. Lorsque le sens de balayage de potentiel est inversé, dans le domaine cathodique, la densité de courant diminue immédiatement et le potentiel de repassivation E_{rep} indique une valeur supérieure à celle du potentiel de corrosion E_{corr} .

En revanche, une boucle d'hystérésis, marquant l'amorçage et la propagation de la corrosion localisée, apparaît à partir de 160 jours d'immersion telle que, le montre la figure IV-4a. Le potentiel obtenu lors du balayage retour correspond à un potentiel de corrosion anodique-cathodique $E_{\text{corr a/c}}$ dont la valeur est inférieure à celle de E_{corr} . Notons que durant l'immersion, le courant de corrosion augmente et le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs cathodiques. Cette évolution est liée à la teneur de chlorure diffusée qui croît au cours du temps, comme le montre la figure IV-1.

Tableau IV- 4: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation enregistrées avec la cellule $C_{\text{tém}}$

t	$E_{\text{corr}} \pm 10$ (mV / ECS)	$i_{\text{corr}} \pm 0,01$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{pit}} \pm 5$ (mV / ECS)	$E_{\text{rep}} \pm 5$ (mV / ECS)	$E_{\text{corr a/c}} \pm 20$ (mV / ECS)
20j	-340	0,03	229	210	-
40j	-355	0,06	244	228	-
60j	-374	0,08	258	230	-

80j	-388	0,1	247	240	-
100j	-405	0,15	278	256	-
120j	-407	0,37	290	267	-
140j	-410	0,70	282	271	-
160j	-415	1,13	277	-	-871

Lorsque l'inhibiteur Na_3PO_4 , est rajouté dans le compartiment contenant 3% NaCl (cellule C_{cur}), les courbes de polarisation illustrées par la figure IV-4b témoignent d'un comportement passif de l'acier pour des temps d'immersion plus longs que ceux atteints par la cellule témoin. En effet, aucune boucle d'hystérésis n'apparaît avant 195 jours d'immersion. Au delà de cette période d'immersion, la boucle d'hystérésis apparaît sur la courbe de polarisation (Fig. IV-4b) et la corrosion localisée se manifeste. Ainsi, avec la cellule C_{cur} , la période de passivité (Δt_{pass}) est estimée à environ 195 jours. Le tableau IV-5 indique que, durant 140 jours d'immersion, le courant de corrosion diminue au cours du temps, particulièrement entre 80 et 140 jours et le potentiel de corrosion s'anoblit. Cette évolution traduit le maintien et le renforcement de la passivité. A partir de 160 jours, de plus importantes densités de courant i_{corr} sont enregistrées et le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives. Cette tendance traduit l'altération de la couche passive qui s'est formée auparavant à la surface de l'acier et qui a conduit par la suite à sa dépassivation.

Tableau IV- 5: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation relatives à la cellule C_{cur}

t	$E_{\text{corr}} \pm 10$ (mV / ECS)	$i_{\text{corr}} \pm 0,01$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{pit}} \pm 5$ (mV / ECS)	$E_{\text{rep}} \pm 5$ (mV / ECS)	$E_{\text{corr a/c}} \pm 20$ (mV / ECS)
20j	-398	0,25	242	238	-
40j	-387	0,28	250	245	-
60j	-380	0,25	253	249	-
80j	-356	0,08	275	268	-
100j	-332	0,02	292	286	-
120j	-359	0,03	305	-295	-
140j	-376	0,01	294	281	-
160j	-449	0,39	275	252	-
180j	-465	0,73	270	263	-

195j	-493	0,96	305	-	-706
------	------	------	-----	---	------

Dans le cas de la cellule $C_{\text{prét}}$, la passivité de l'électrode en acier a été maintenue tout le long de l'essai. La figure IV-4c montre, en effet, un seul type de courbe de polarisation où le potentiel de repassivation E_{rep} est toujours obtenu lors du balayage retour même à 250 jours d'immersion. Les densités de courant de corrosion i_{corr} demeurent toutes inférieures à $10^{-2} \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tableau IV-6). Quant au potentiel E_{corr} , il augmente au cours du temps pour atteindre des valeurs qui sont plus élevées que celles notées avec les autres cellules. Ceci indique que, la couche passive établie à la surface de l'électrode E.T2 ($C_{\text{prét}}$) est de meilleure qualité et plus résistante à la corrosion localisée que celle formée avec les autres électrodes immergées dans le compartiment test des cellules $C_{\text{tém}}$ et C_{cur} . Ceci confirme les résultats précédents et montre que, le prétraitement de l'acier de précontrainte, dans une solution renfermant $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Na}_3\text{PO}_4$, renforce la couche de passivation et améliore sa résistance à la dégradation.

Tableau IV- 6: Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation relatives à la cellule $C_{\text{prét}}$

t	$E_{\text{corr}} \pm 10$ (mV / ECS)	$i_{\text{corr}} \pm 0,01$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{pit}} \pm 5$ (mV / ECS)	$E_{\text{rep}} \pm 5$ (mV / ECS)	$E_{\text{corr a/c}}$ (mV / ECS)
20j	-325	0,05	242	232	-
40j	-346	0,09	269	252	-
60j	-337	0,05	262	239	-
80j	-254	0,08	262	256	-
100j	-194	0,03	264	261	-
120j	-186	0,01	266	266	-
140j	-226	0,04	273	273	-
160j	-239	0,08	273	273	-
180j	-176	0,06	268	268	-
200j	-197	0,03	267	267	-
225j	-214	0,05	265	265	-
250j	-189	0,07	268	268	-

Le tableau IV.7, rassemble les durées pour lesquelles l'acier est à l'état passif. Ces périodes (Δt_{pass}) sont estimées à partir des deux méthodes adoptées. Il apparait, d'une part, que les deux méthodes convergent vers des résultats similaires. D'autre part, la présence des phosphates dans l'un des compartiments de la cellule de diffusion est très bénéfique, puisqu'ils augmentent la période de passivation et retardent l'étape critique d'amorçage de la corrosion localisée de l'acier de précontrainte.

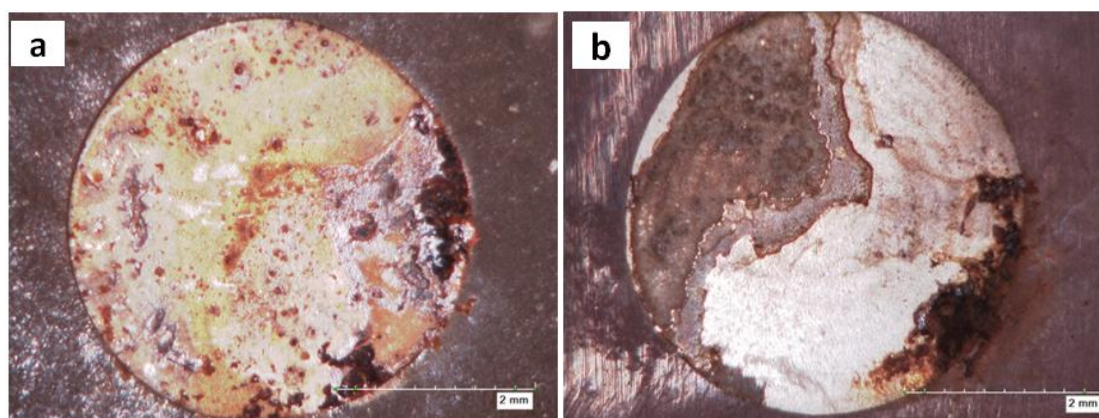
Tableau IV- 7: Durées de passivité (Δt_{pass}) avant l'amorçage de la corrosion localisée de l'acier de précontrainte, estimées par la technique de cellule de diffusion.

	$\Delta t_{\text{pass}} \pm 10$ jours		
	Cellule $C_{\text{tém}}$	Cellule C_{cur}	Cellule $C_{\text{prét}}$
Courbes $R = f(t)$	150	195	> 250
Courbes de polarisation	160	195	> 250

Pour confirmer les résultats électrochimiques et avoir des informations supplémentaires sur la couche de surface formée sur les électrodes E.T₂, nous avons complété l'étude précédente par des analyses de surface par MEB et EDX, après la période critique.

II.4. Analyse des produits de corrosion formés après polarisation à la fin de la période de passivité

A la fin de la dernière polarisation, les électrodes E.T₂ de chaque cellule de diffusion ont été retirées et observées au MO et au MEB, et les produits de corrosion ont été analysés par EDX. Les images obtenues au microscope optique (MO), sont illustrées par la figure IV-5.



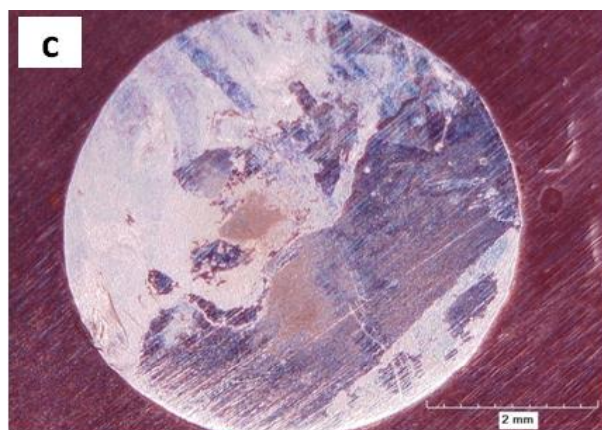
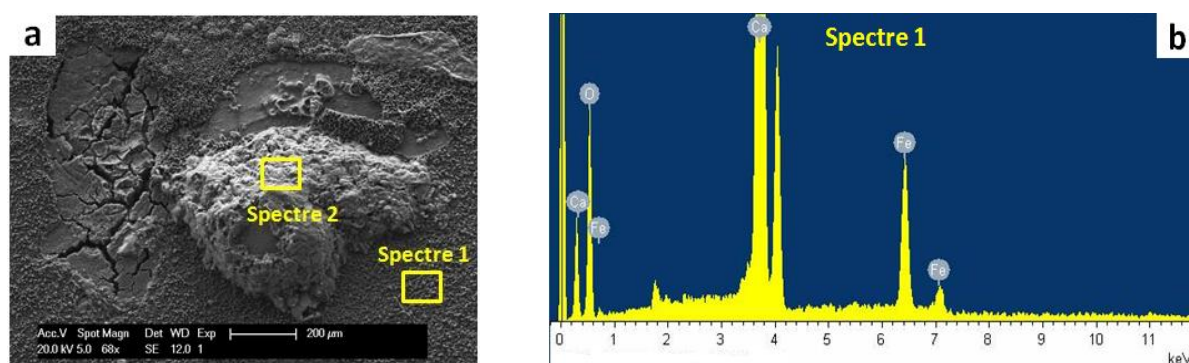


Figure IV- 5: Observations au microscope optique, des électrodes E.T₂, en fin de polarisation. **a.**(C_{tém}) à 160 jours, **b.**(C_{cur}) à 195 jours et **c.** (C_{prét}) à 250 jours

Selon l'étude voltamétrique, la corrosion s'est manifestée dans les cellules C_{tém} et C_{cur} respectivement après 160 jours et 195 jours d'essai. Les figures IV-5a et IV-5b montrent effectivement que les surfaces des électrodes E.T₂ relatives à ces cellules sont couvertes de produits de corrosion. Quant à l'électrode E.T₂ afférente à la cellule C_{prét}, sa surface est restée nette et intacte même après une polarisation faite à 250 jours d'immersion (Fig. IV-5c). Les observations microscopiques des états de surface sont en bon accord avec les résultats issus de l'enregistrement des courbes de polarisation aller-retour.

Afin de vérifier la présence des phosphates sur les surfaces métalliques des électrodes E.T₂ (C_{cur}) et E.T₂ (C_{prét}), ces dernières ont été observées au MEB et analysées par EDX. Les résultats de ces analyses sont présentés par les figures IV-6 et IV-7 ainsi que par les tableaux IV-8 et IV-9.



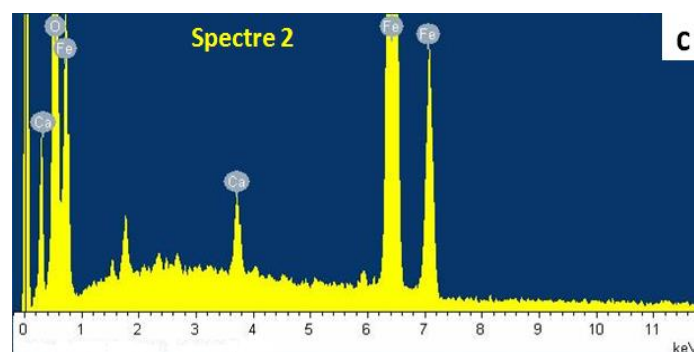


Figure IV- 6: Micrographie MEB (a) et analyses EDX (b et c) réalisées avec l'électrode E.T₂ (C_{cur}) à la fin de la dernière polarisation enregistrée à 195 jours d'immersion

Tableau IV- 8: Composition chimique déterminée à partir des spectres EDX des figures IV-6a et IV-6b

Eléments	Spectre 1			Spectre 2		
	O	Ca	Fe	O	Ca	Fe
% massique	59	34	7	51	1	48

L'image MEB de l'électrode E.T₂ relative à la cellule C_{cur} montre une zone de corrosion localisée sur la surface exposée (Fig. IV-6a) avec des produits de corrosion, ainsi que d'autres zones qui sont restées intactes et couvertes d'une couche assez dense et compacte de cristaux. L'analyse EDX de cette couche (Fig. IV-6b) révèle qu'elle est riche en calcium (34%) provenant de la solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le compartiment test. Cependant aucune trace de l'élément phosphore n'a été détectée sur cette zone. Nous pensons que les phosphates n'ont pas pu atteindre la surface de l'électrode, car ils ont été emprisonnés dans les pores du mortier suite à leur précipitation. Ainsi, la teneur libre diffusée à travers la couche de mortier et qui a atteint la surface de l'acier est très faible et non détectée par EDX. D'autres analyses de surface et du mortier sont nécessaires pour avancer des explications plus exhaustives. Le spectre relatif à la zone des produits de corrosion (Fig. IV-6c) montre le fer et l'oxygène comme produits majoritaires et un très faible pourcentage en calcium (1%).

L'observation au MEB de l'électrode E.T₂ afférente à la cellule C_{prét}, ayant subi une dernière polarisation cyclique à 250 jours d'immersion (Fig. IV-7a) montre une morphologie de bâtonnets éparpillés sur la surface métallique. L'analyse EDX de ces bâtonnets (Fig. IV-7b et Tableau IV-9) indique la présence du phosphore provenant de l'inhibiteur Na_3PO_4 présent dans le compartiment test. D'après la littérature [14], [15] la morphologie de ces bâtonnets est typique de la vivianite, un phosphate de fer de formule chimique $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ce

composé phosphaté se forme dans des conditions légèrement réductrices et en présence de fortes concentrations de fer et d'ions phosphate. Il est stable dans des milieux de pH variant entre 5 et 7,5 et à des potentiels appartenant à l'intervalle -300 et 100 mV/ENH [16]. Dans les travaux de H.Nahali [12], une analyse DRX de la même morphologie a montré que celle-ci est essentiellement constituée de $FePO_4$ et $Fe_3(PO_4)_2$. Les réactions de formation de ces composés sont données par les équations IV-2 et IV-3.

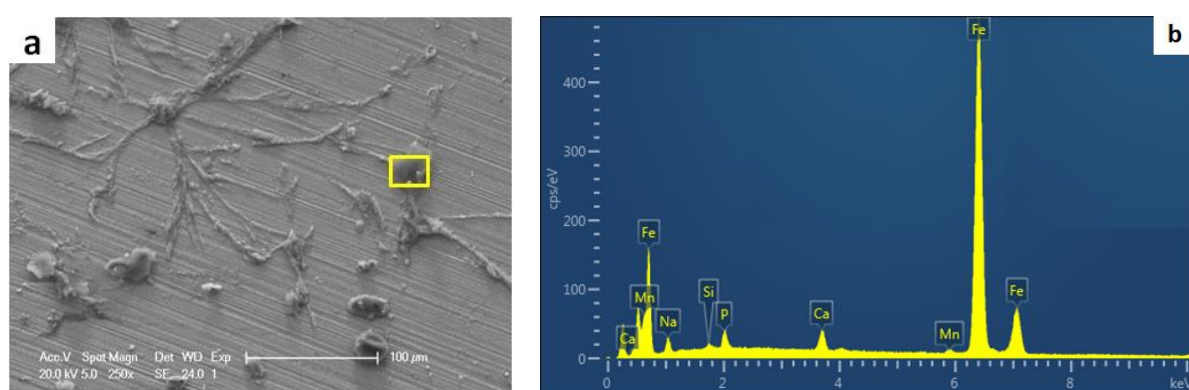
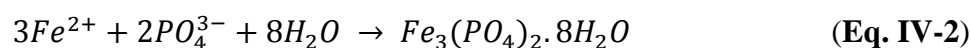


Figure IV- 7: Micrographie MEB (a) et analyses EDX (b) de l'électrode $E.T_2$ ($C_{prét}$) réalisées à la fin de la dernière polarisation à 250 jours d'immersion

Tableau IV- 9: Composition chimique déterminée à partir du spectre EDX de la figure IV-7b

Eléments	Fe	O	Na	Ca	P	Mn	Si
% massique	70,6	23,6	2,3	1,5	1,1	0,7	0,2

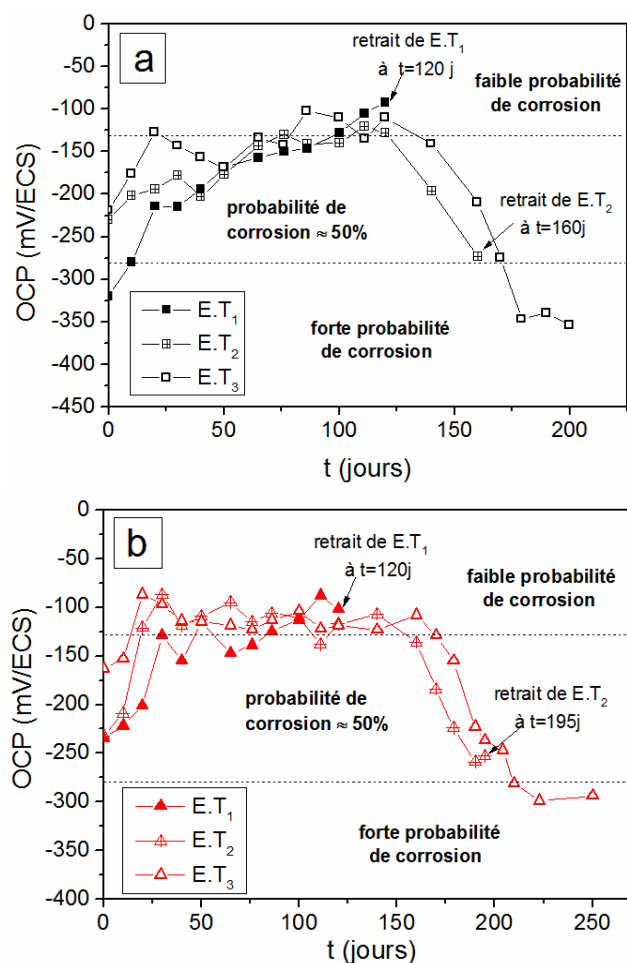
Lorsqu'ils sont au voisinage immédiat de l'électrode de travail, les phosphates précipitent uniquement dans les sites anodiques engendrés par les défauts/microporosités de la couche protectrice qui s'est formée à la surface métallique. Dans ces sites anodiques, le pH est susceptible de diminuer et atteindre des valeurs inférieures à 7 ce qui entraîne l'oxydation du métal. Néanmoins, ces valeurs de pH favorisent également la précipitation des phosphates de fer qui vont bloquer les sites anodiques et empêcher ainsi la corrosion localisée. J. Benzakour et A. Derja [17] ont montré dans leur étude qu'à $pH=6,8$ les phosphates précipitent avec les espèces de fer oxydées, sous contrôle diffusionnel, réduisant ainsi la surface active de l'électrode.

III. Influence de Na_3PO_4 sur la résistance à la corrosion de l'acier de précontrainte à long terme

L'influence de Na_3PO_4 sur la résistance à long terme, de l'acier précontraint à la corrosion, a été étudiée principalement par la mesure périodique du potentiel libre (OCP) et de l'évolution au cours du temps, du module de Z ($|Z_{0,01\text{Hz}}|$). Ce paramètre est extrapolé à partir des diagrammes d'impédance électrochimiques aux basses fréquences et il donne l'impédance totale du système [18], [19]. Tout comme plusieurs auteurs [20]–[22], nous avons considéré le module $|Z_{0,01\text{Hz}}|$ comme une approximation de la résistance de polarisation R_p afin de pouvoir évaluer et comparer l'intensité de corrosion en absence et en présence de moyen anticorrosion.

III.1. Evolution au cours du temps du potentiel libre OCP

Les valeurs du potentiel libre OCP relatives aux électrodes de travail ($E.T_1$, $E.T_2$ et $E.T_3$) immergées dans le compartiment test de chaque cellule de diffusion, ont été périodiquement relevées et les courbes OCP = f(t) ont été tracées pour chaque électrode (Fig. IV-8). Nous rappelons que, contrairement aux électrodes $E.T_2$, les électrodes $E.T_1$ et $E.T_3$ n'ont subi aucune polarisation aller-retour durant toutes leurs immersions.



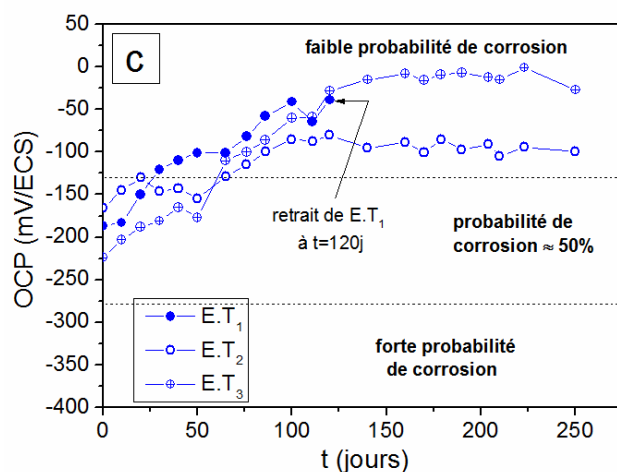


Figure IV- 8: Courbes $OCP = f(t)$ obtenues avec les électrodes ($E.T_1$, $E.T_2$ et $E.T_3$) immergées dans le compartiment test des cellules de diffusion **a.** $C_{tém}$, **b.** C_{cur} et **c.** $C_{prét}$, $\Delta(OCP) = \pm 5 \text{ mV/ECS}$

L'évolution de l'OCP nous renseigne sur la probabilité de corrosion au cours du temps et la norme ASTM [23] a défini trois domaines distincts. Pour des valeurs supérieures à -130 mV/ECS , la probabilité de corrosion est faible. Cette probabilité s'élève à 50% pour des valeurs d'OCP comprises entre -130 mV/ECS et -280 mV/ECS et devient plus importante pour des valeurs plus négatives que -280 mV/ECS .

La figure IV-8a montre que, durant 120 jours d'immersion, l'OCP des 3 électrodes immergées dans le compartiment test de la cellule $C_{tém}$ augmente généralement et atteint des valeurs maximales entre 80 et 120 jours. A cette date (120 jours), l'électrode $E.T_1$ a été retirée pour observation de son état de surface par MO et par MEB. L'accroissement du potentiel libre, indique que, l'acier se trouve dans un état passif, qui serait dû à la formation d'une couche protectrice à sa surface métallique. Au-delà de 120 jours, une chute de potentiel est notée pour les électrodes $E.T_2$ et $E.T_3$ qui passent à un état passif-actif. Cette évolution est liée à la diffusion des chlorures dont la concentration au voisinage de l'acier devient plus importante. A 160 jours, le potentiel atteint la limite du domaine de forte probabilité de corrosion, ce qui a engendré la corrosion localisée de l'électrode $E.T_2$, comme indiqué par l'essai de polarisation (cf. § II.3). La chute du potentiel continue avec l'électrode $E.T_3$ au-delà de 160 jours, pour atteindre des valeurs typiques de la corrosion active.

Dans le cas de la cellule C_{cur} (inhibiteur dans le compartiment 3% NaCl) (Fig. IV-8b), nous remarquons que, le potentiel OCP augmente pour toutes les électrodes au début de l'essai, puis il marque un pseudo-palier aux alentours de -130 mV/ECS qui s'étend entre environ 30 et 160

jours d'essai. Cette période se caractérise par un comportement passif de l'acier et elle est plus large que, dans le cas de la cellule $C_{\text{tém}}$. Ceci confirme l'action des phosphates (proposée dans cf. § V.3) qui auraient diffusé dans le mortier depuis le compartiment chloruré pour réagir avec les produits d'hydratation du ciment et former des composés phosphatés. Ces derniers auraient colmaté les pores du mortier, freinant ainsi la diffusion des chlorures. Pour mieux caractériser l'état passif, l'électrode E.T₁ a été retirée à 120 jours pour observer son état de surface au MO et au MEB. A partir de 160 jours, les valeurs de potentiel OCP des électrodes E.T₂ et E.T₃ continuent à diminuer progressivement. L'acier passe de l'état passif à l'état passif-actif. La corrosion localisée s'est manifestée à 195 jours d'immersion avec l'électrode E.T₂ ayant subi l'essai de polarisation aller-retour. A cette date, la valeur correspondante d'OCP est égale à -253 ± 5 mV/ECS, valeur proche de la limite du domaine actif. L'électrode E.T₃ passe à un état actif à partir de 200 jours d'immersion et les dernières valeurs d'OCP relevées sont environ égales à -300 mV/ECS, traduisant la corrosion de l'acier.

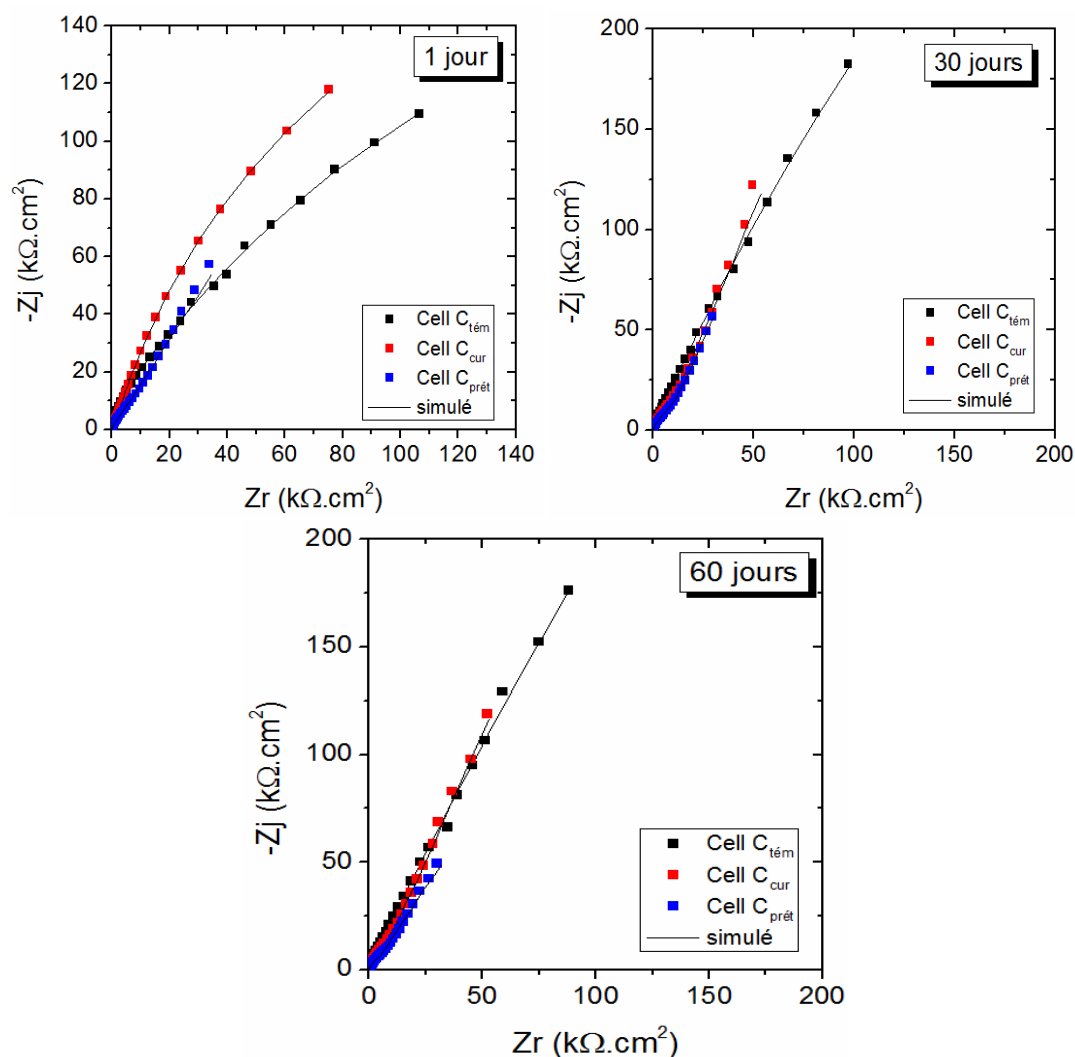
Lorsque l'inhibiteur est ajouté dans le compartiment test (Fig. IV-8c), les potentiels libres relatifs aux différentes électrodes augmentent progressivement. Toutes les électrodes sont en état passif à partir de 65 jours d'immersion et elles demeurent dans cet état jusqu'à la fin de l'essai. Comme les autres cellules, l'électrode E.T₁ de la cellule $C_{\text{prét}}$ a été retirée du compartiment test au 120^{ème} jour pour observer son état de surface au MO et au MEB. Le maintien du comportement passif dans la cellule $C_{\text{prét}}$ tout le long de l'essai est dû à l'effet bénéfique des phosphates, lorsqu'ils sont présents continuellement et à forte teneur au niveau de la surface métallique. Ceci renforce la couche passive formée à la surface de l'acier, conduisant ainsi à l'augmentation du seuil et de la période critique d'amorçage de la corrosion localisée. La présence des phosphates a été déjà détectée à la surface de l'électrode E.T₂ grâce à l'analyse MEB/EDX (cf. § II.4) et elle sera confirmée plus loin dans ce paragraphe pour les électrodes E.T₁ et E.T₃ par la même technique.

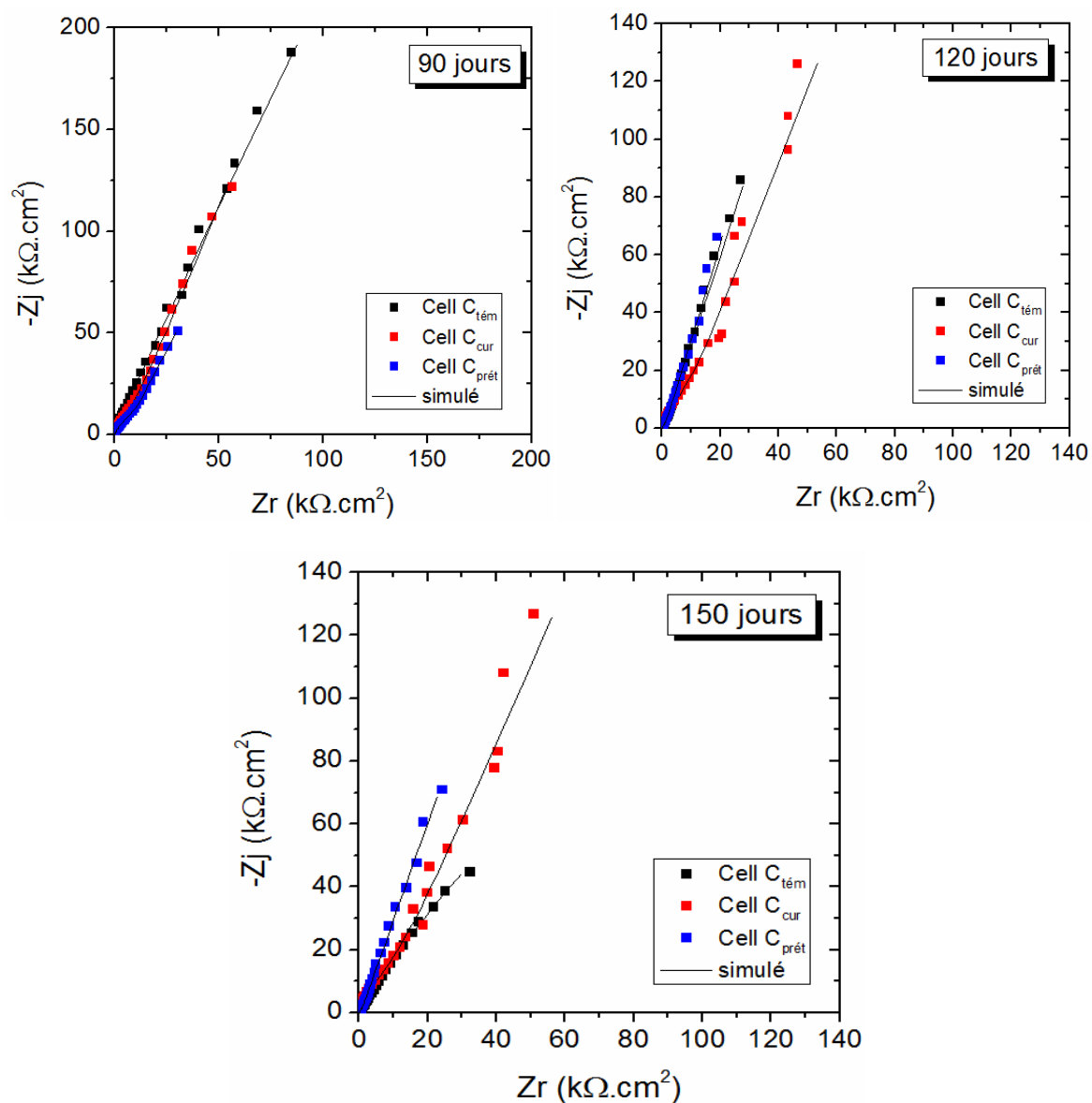
III.2. Enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique

Pour confirmer les résultats fournis par l'évolution du potentiel OCP, le comportement électrochimique de l'acier à différents stades de corrosion a été aussi étudié par la technique d'impédance électrochimique. Les diagrammes d'impédance ont été fréquemment enregistrés au potentiel libre pour toutes les électrodes de travail E.T immergées dans les différentes cellules.

III.2.1. Interprétation générale des diagrammes d'impédance électrochimique

La figure IV-9 regroupe des diagrammes "types" dans le plan de Nyquist obtenus pour toutes les cellules à chaque date de mesure. Les motifs correspondent aux diagrammes expérimentaux tandis que les diagrammes ajustés sont tracés en trait continu. La variation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence ainsi que les diagrammes de Bode (module et phase) ont été également tracés et figurent dans l'annexe II.





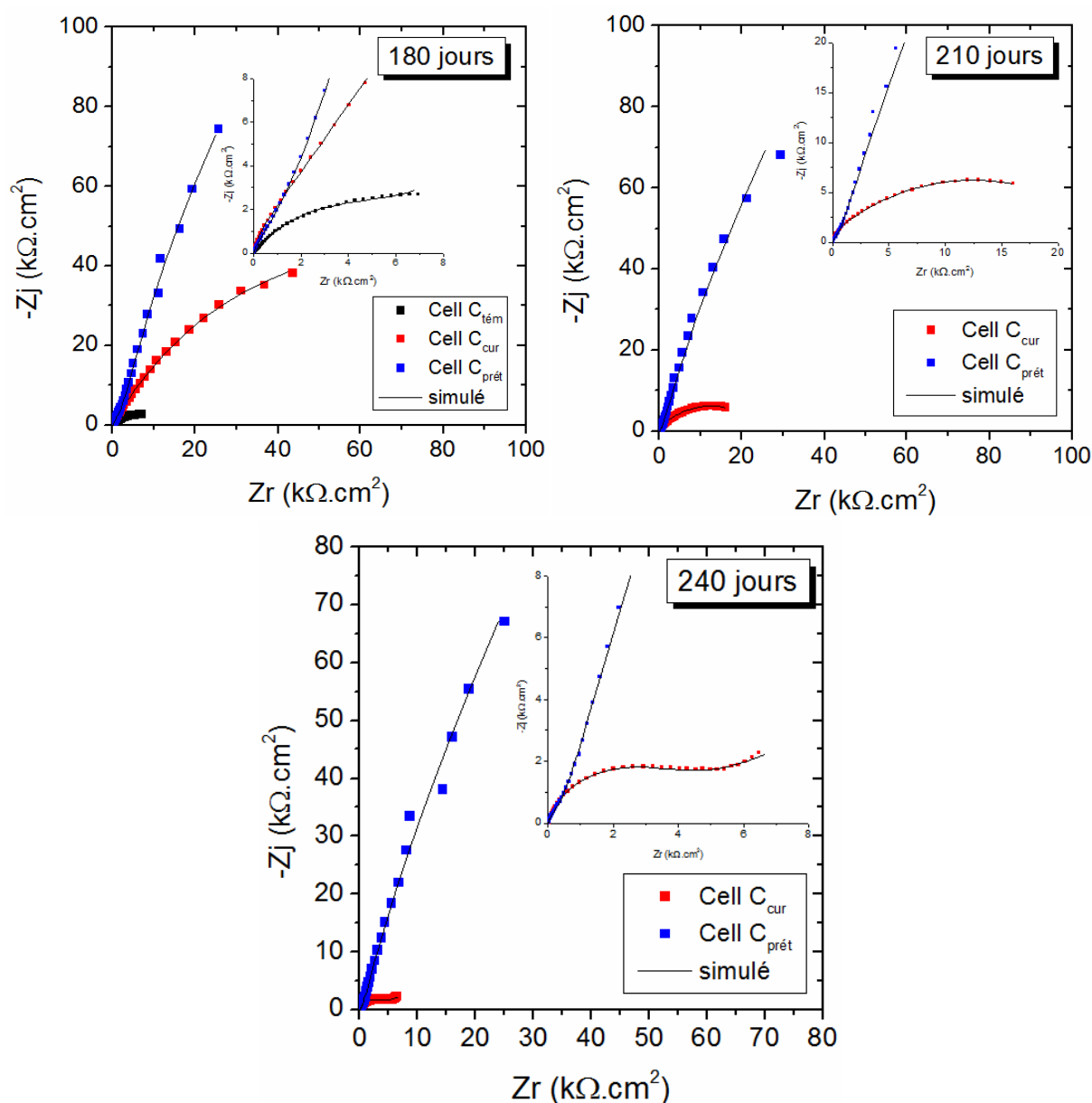


Figure IV- 9: Evolution au cours du temps, des diagrammes d'impédance électrochimique (dans le plan Nyquist) relatifs aux E.T immergées dans les compartiments test des cellules $C_{tém}$, C_{cur} et $C_{prét}$

Après plusieurs tentatives d'ajustement des spectres d'impédance, les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus avec les circuits électriques équivalents de la figure IV-10. Le choix de ces circuits a été également justifié par l'application de la méthode graphique présentée par Orazem et al [24]. En effet, les courbes de la partie imaginaire en fonction de la fréquence ainsi que, les diagrammes de phases (Annexe II), indiquent l'existence d'un comportement CPE et deux constantes de temps au minimum. L'élément CPE est expliqué par l'hétérogénéité de la surface de l'acier et celle de la couche passive.

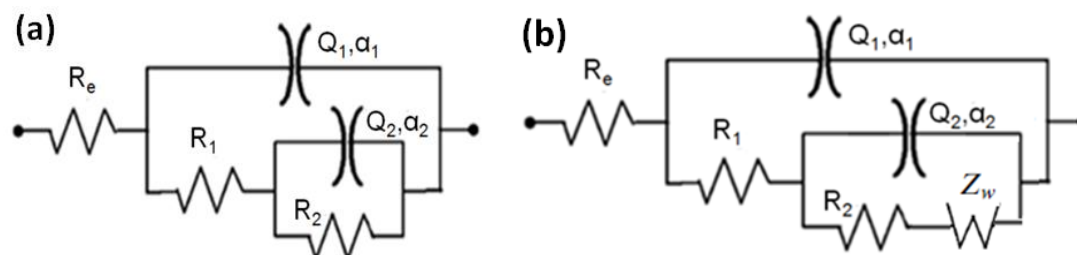


Figure IV- 10: Circuits Electriques Equivalents (CEE) utilisés pour la modélisation des diagrammes d'impédance électrochimique de la figure IV-9

La première constante de temps serait liée à la formation de la couche passive sous l'effet de la forte alcalinité du milieu. Elle se caractérise par sa capacité non idéale (Q_1, α_1) placée en parallèle avec la résistance R_1 . La deuxième constante de temps est attribuée au processus de transfert de charges. Elle est également dotée d'une pseudo-capacité (Q_2, α_2) relative à la double couche et placée en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_2 . La modélisation de certains spectres a nécessité l'introduction d'un élément de Warburg en série avec la résistance R_2 (Fig. IV-10b) ce qui indique la dominance du phénomène de diffusion dans les basses fréquences.

De façon générale, nous remarquons que, les diagrammes correspondant à la cellule $C_{\text{prét}}$ ne changent pratiquement pas de taille pour toutes les dates de mesure. Ceci pourrait être expliqué par la stabilité de la couche passive formée à la surface de l'acier dès le premier jour d'essai, en présence d'une forte concentration en phosphates. Les résultats d'impédance électrochimique obtenus pour cette cellule concordent avec ceux retenus de l'évolution d'OCP. Dans le cas des cellules $C_{\text{tém}}$ et C_{cur} , une chute de la taille du diagramme devient remarquable à partir de 150 et 180 jours d'immersion, respectivement. Ces périodes sont très proches des valeurs de Δt_{pass} déterminées antérieurement. Ceci plaide d'une part, en faveur de la fiabilité des techniques utilisées pour évaluer la période de passivation précédant l'amorçage de la corrosion de l'acier de précontrainte, et confirme d'une autre part l'efficacité des phosphates, particulièrement pour le prétraitement de l'acier.

III.2.2. Evaluation au cours du temps de la résistance à la corrosion de l'acier de précontrainte

Nous avons déterminé les valeurs de $|Z_{0,01\text{Hz}}|$, à partir des diagrammes d'impédance de Bode, indiqués dans l'annexe II. La figure IV-11, illustre les courbes $|Z_{0,01\text{Hz}}|$ en fonction du temps relatives aux 3 cellules ($C_{\text{tém}}$, C_{cur} et $C_{\text{prét}}$).

Dans le cas de la cellule témoin, le module obtenu à 0,01 Hz augmente durant les premiers 30 jours d'immersion puis se stabilise autour de 200 $k\Omega.cm^2$. Cette évolution traduit l'établissement de la couche protectrice à la surface de l'acier. A partir de 100 jours d'immersion, le module $|Z_{0,01Hz}|$ accuse une chute remarquable ce qui indique la détérioration de la couche passive et le début de la corrosion. Pour la cellule C_{cur} , la courbe $|Z_{0,01Hz}| = f(t)$ suit la même évolution que la courbe de la cellule $C_{tém}$ avec un plateau de valeurs aux alentours de 130 $k\Omega.cm^2$ s'étendant jusqu'à 150 jours d'immersion. Au-delà de cette période, une diminution des valeurs de $|Z_{0,01Hz}|$ se manifeste, marquant ainsi le passage des électrodes à un état actif. Les valeurs du module déterminées dans le cas de la cellule $C_{prét}$ restent quasiment constantes tout le long de l'essai. Ceci confirme la stabilité de la couche passive formée à la surface de l'acier lorsque les phosphates sont en contact direct avec les électrodes de travail.

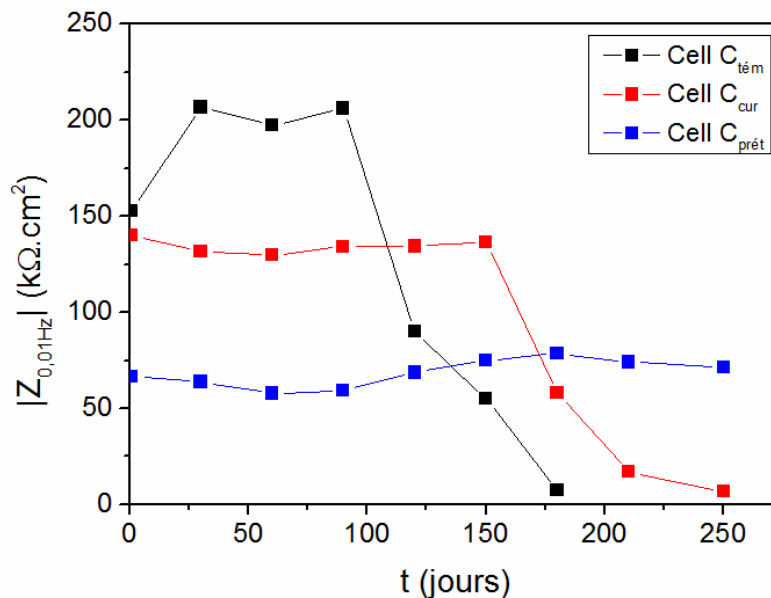


Figure IV- 11: Evolution au cours du temps, des modules $|Z_{0,01Hz}|$ relatifs aux E.T immergées dans les compartiments test des cellules $C_{tém}$, C_{cur} et $C_{prét}$

IV. Analyse de la surface de l'acier durant les mesures "au repos" lors et au delà de la période de passivité

Les observations et analyses de l'état de surface des électrodes n'ayant pas subi la polarisation aller-retour (E.T₁ et E.T₃), ont été réalisées à deux stades pour chaque cellule (durant et après la période de passivité). Dans un premier temps, ces analyses ont été faites sur les électrodes E.T₁ retirées des cellules $C_{tém}$, C_{cur} et $C_{prét}$ après 120 jours d'immersion, pour caractériser le comportement passif. Dans un second temps, elles ont été réalisées à la fin des essais, c'est à dire après 200 jours sur l'électrode E.T₃ de la cellule $C_{tém}$ et après 250 jours sur les électrodes

E.T3 des cellules C_{cur} et $C_{\text{prét}}$. Les figures IV-12, IV-13, IV-14 et IV-15 illustrent les observations microscopiques et les analyses EDX obtenues.

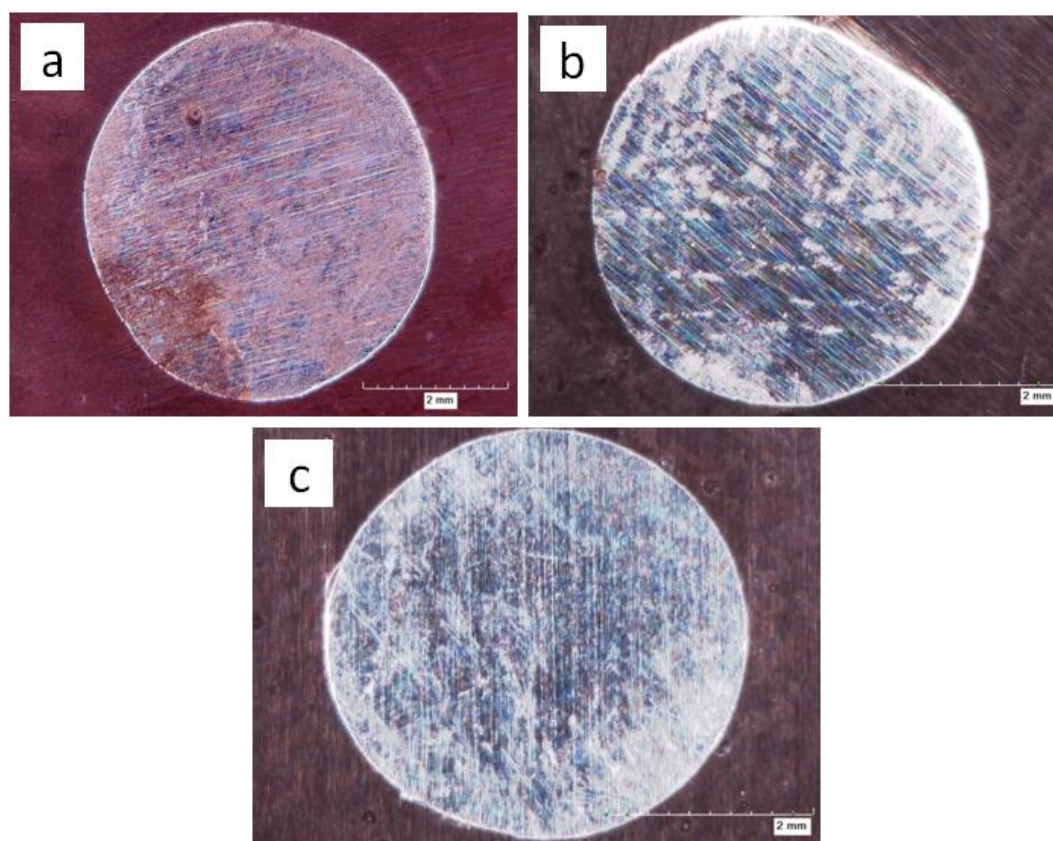


Figure IV- 12: Observations au M.O des électrodes E.T1 des cellules **a.** $C_{\text{tém}}$, **b.** C_{cur} et **c.** $C_{\text{prét}}$ après 120 jours d'immersion, sans polarisation

Après 120 jours d'essais, les images obtenues au microscope optique montrent que, toutes les surfaces des électrodes E.T₁ sont intactes et aucun point de corrosion n'a été détecté. La zone brunâtre observée sur la figure IV-12a est seulement due à une oxydation à l'air de l'échantillon suite à son retrait du compartiment test de la cellule $C_{\text{tém}}$.

Les micrographies MEB des électrodes E.T₁ après 120 jours d'essai, montrent la présence de particules de très faibles tailles éparpillées à la surface de l'acier (Fig. IV-13a, IV-13c et IV-13e). L'analyse EDX de ces particules révèle que, celles-ci renferment essentiellement du fer, de l'oxygène et du calcium. Outre ces éléments, le phosphore et le sodium ont été aussi détectés sur la surface de l'E.T₁ de la cellule $C_{\text{prét}}$ (Fig. IV-12f). Le tableau IV-10 montre un pourcentage massique du phosphore égal à 2%.

Ces analyses confirment que, la couche protectrice qui se forme à la surface de l'acier contient essentiellement des oxydes de fer et de calcium. Lorsque l'inhibiteur est rajouté dans le compartiment test (Cellule $C_{\text{prét}}$), les phosphates s'incrustent dans la couche protectrice pour renforcer sa résistance à la corrosion localisée. Cependant, dans le cas de la cellule C_{cur} , où les phosphates sont du côté des 3% NaCl, l'élément phosphore n'a pas été détecté à la surface de l'électrode.

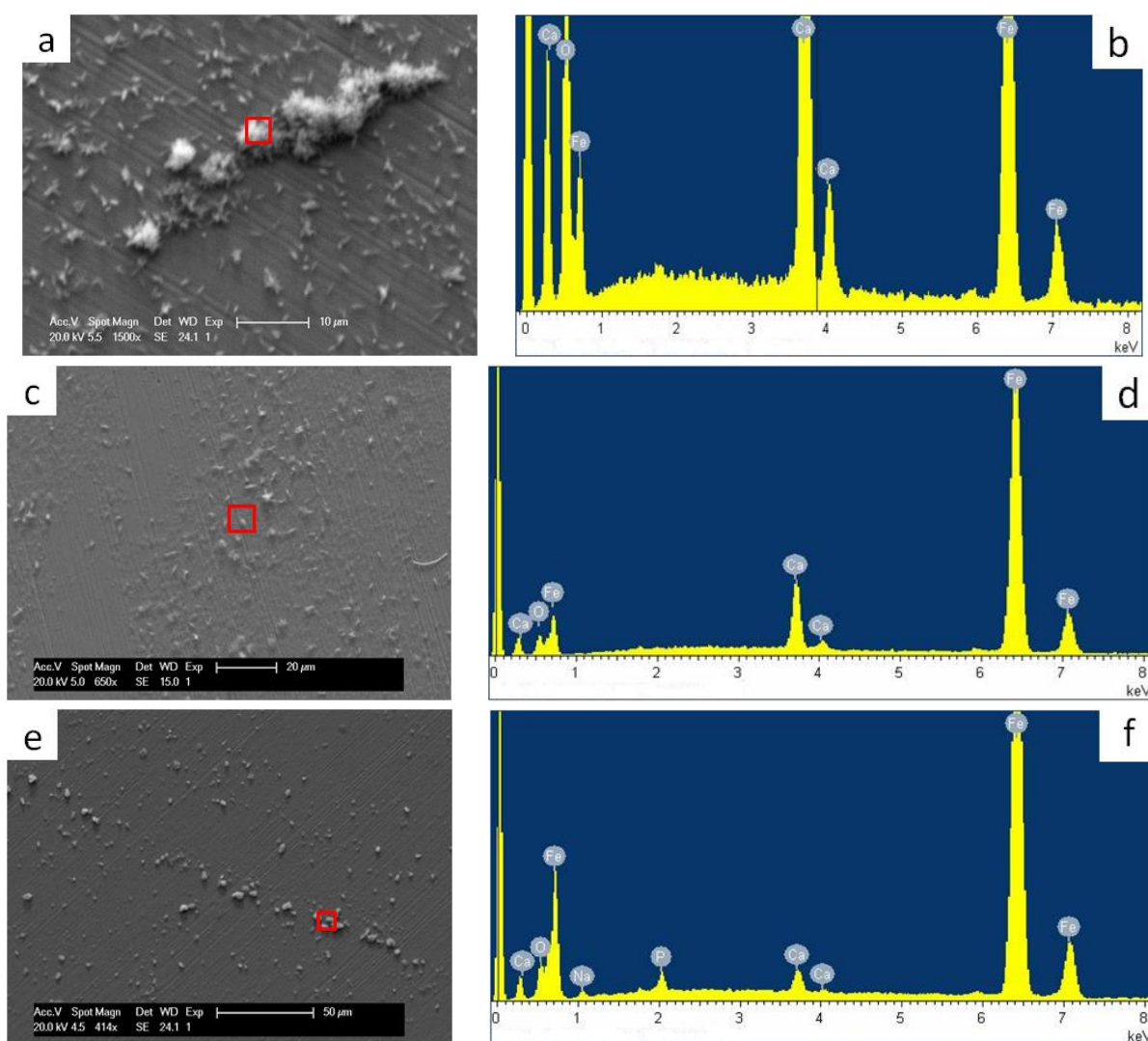


Figure IV- 13: Observations MEB et analyse EDX des électrodes E.T1 des cellules $C_{\text{tém}}$ (a et b), C_{cur} (c et d) et $C_{\text{prét}}$ (e et f) retirées après 120 jours d'immersion et sans polarisation

Tableau IV- 10: Composition chimique déterminée à partir des spectres EDX indiqués à la figure IV-13 (b, d, f)

Eléments	E.T1 ($C_{\text{tém}}$)			E.T1 (C_{cur})			E.T1 ($C_{\text{prét}}$)				
	O	Ca	Fe	O	Ca	Fe	O	Na	P	Ca	Fe
% massique	53	17	30	9	8	83	8	3	2	2	85

Après 200 jours d'essai, la figure IV-14a relative à l'E.T₃ (C_{tém}) montre la présence de produits de corrosion à la surface de l'acier. Ces derniers sont moins denses à la surface de l'électrode E.T₃ (C_{cur}), observée après 250 jours d'essai, et se limitent à la périphérie de l'échantillon (Fig. IV-14b). Quant à l'électrode E.T₃ (C_{prét}), la figure IV-14c montre qu'elle est restée intacte même après 250 jours d'immersion.

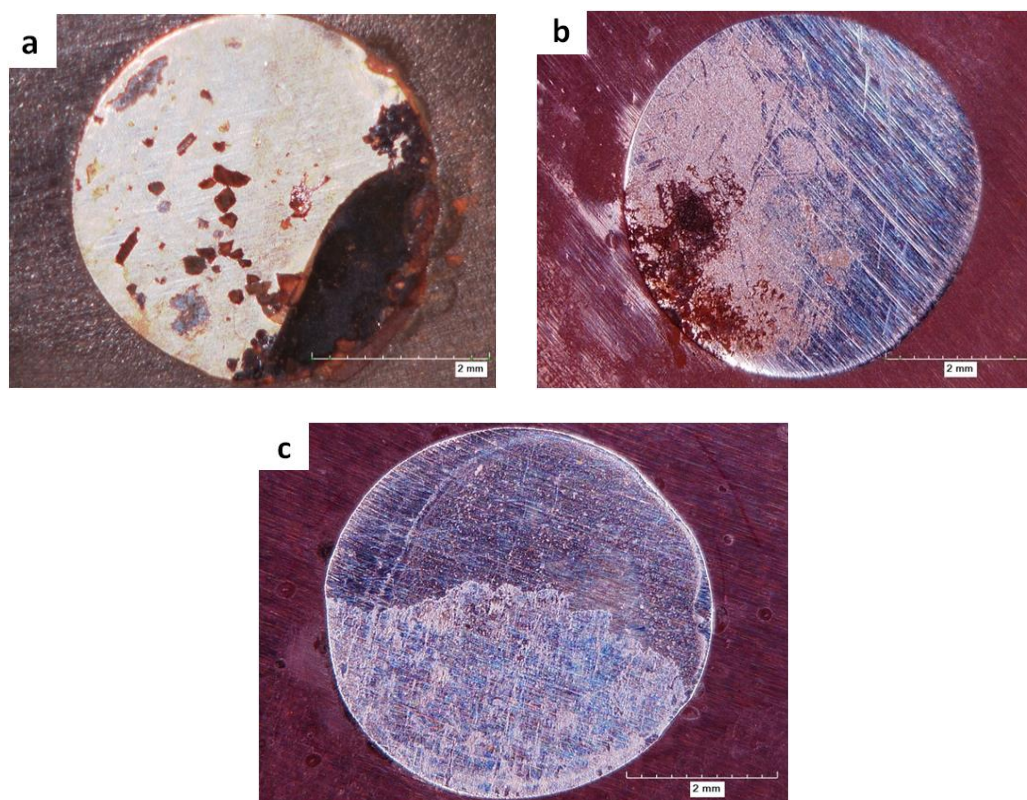


Figure IV- 14: Observations au M.O: **a.** électrode E.T₃ (C_{tém}) après 200 jours d'immersion et des électrodes **b.** E.T₃ (C_{cur}) et **c.** E.T₃ (C_{prét}) après 250 jours d'immersion, sans polarisation

Afin de vérifier la présence des phosphates à la surface des électrodes E.T₃ (C_{cur}) et E.T₃ (C_{prét}), ces dernières ont été observées au MEB et analysées par EDX. Les résultats de ces analyses sont illustrés par la figure IV-15.

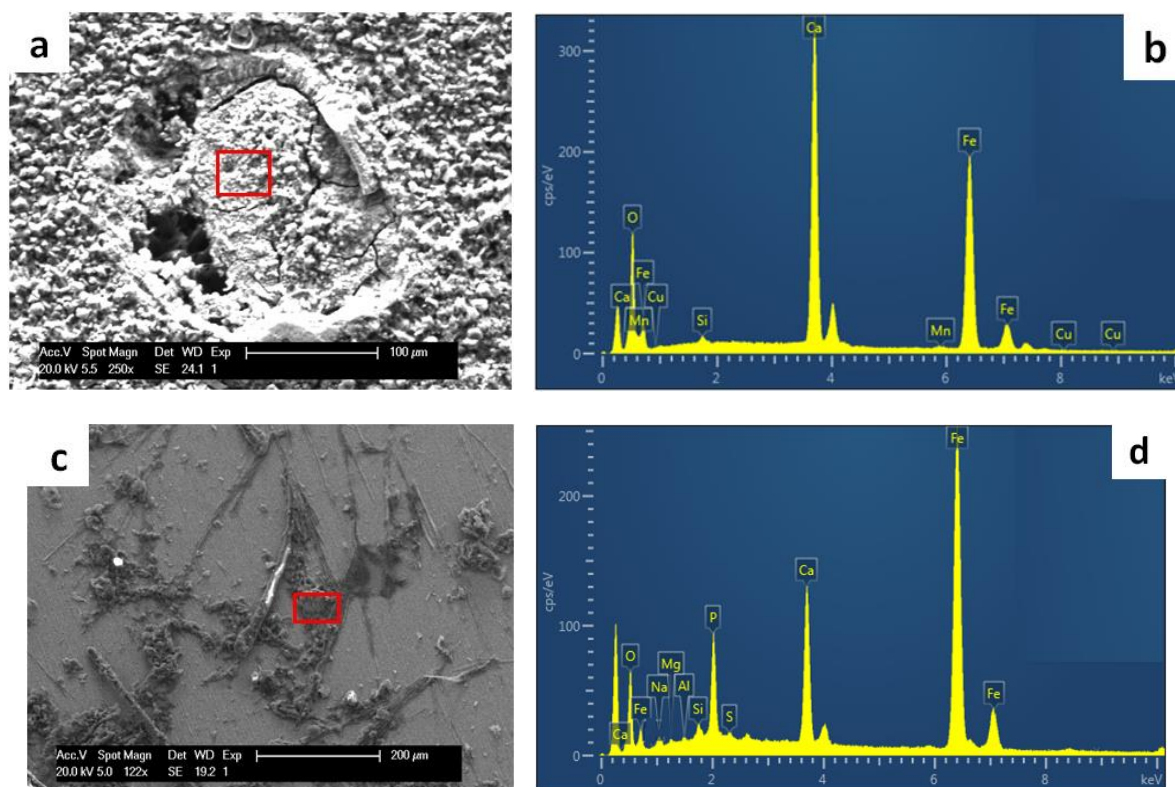


Figure IV- 15: Observations MEB et analyse EDX des électrodes $E.T_3$ retirées des cellules C_{cur} (a et b) et $C_{prét}$ (c et d) après 250 jours d'essai et sans polarisation.

Tableau IV- 11: Composition chimique déterminée à partir du spectre EDX de la figure IV-15b

Eléments	Fe	Ca	O	Mn	Si	Cu
% massique	47,3	27,1	24,9	0,4	0,3	0,1

Tableau IV- 12: Composition chimique déterminée à partir du spectre EDX de la figure IV-15d

Eléments	Fe	O	Ca	P	Na	Si	Mg	S	Al
% massique	55,1	27,8	9,7	4,9	1,3	0,5	0,3	0,2	0,2

La figure IV-15a montre une destruction locale de la couche protectrice établie à la surface de l'électrode $E.T_3$ (C_{cur}). En comparant cette image avec celle obtenue après 120 jours d'immersion (Fig. IV13-c), nous remarquons que, le dépôt formé après 250 jours est devenu assez dense. L'analyse EDX de cette zone témoigne de la présence majoritaire des éléments fer, oxygène, et calcium et l'absence du phosphore qui pourrait provenir de l'inhibiteur. Ceci corrobore les résultats précédents et confirme que les phosphates rajoutés dans le compartiment 3% NaCl de la cellule C_{cur} n'ont pas atteint la surface de l'acier à une teneur

significative et détectable par EDX, même après 250 jours d'essai. Par conséquent l'amorçage de la corrosion était inévitable malgré l'augmentation de la durée de passivation. D'ailleurs des travaux antérieurs réalisés par Dhouibi et al [25], ont montré que, le Na_3PO_4 est efficace contre la corrosion de l'acier en milieu simulant le béton que, si et seulement si, le rapport $[\text{PO}_4^{3-}]/[\text{Cl}^-] \geq 1$.

L'observation au MEB de l'électrode E.T₃ de la cellule C_{prét}, révèle une morphologie de bâtonnets similaire à celle observée dans le cas de l'électrode E.T₂ (C_{prét}) (Fig. IV-7a) mais un peu plus développée. L'analyse EDX confirme que, cette morphologie est relative aux phosphates de fer, ce qui est justifié par l'apparition du pic de phosphore sur le spectre de la figure IV-15d. Le tableau IV-12 indique que, le pourcentage massique de phosphore détecté s'élève à environ 5%.

Les résultats des analyses de l'état de surface des différentes électrodes concordent avec les résultats issus des mesures électrochimiques.

V. Analyse du mortier et des résidus minéraux après la période de passivité

Afin de mieux suivre l'acheminement des phosphates dans les cellules C_{cur} et C_{prét} et mieux comprendre leur interaction dans la matrice cimentaire, une étude analytique complémentaire a été réalisée. Les échantillons qui ont fait l'objet de ces analyses sont d'une part les mortiers et d'autre part les résidus minéraux récupérés après évaporation du contenu du compartiment test de la cellule C_{cur} et celui du compartiment 3% NaCl de la cellule C_{prét}.

V.1. Analyse EDX des résidus minéraux.

Le but de ces analyses est de vérifier la diffusion des phosphates à travers la couche de mortier qui sépare les cellules de diffusion C_{cur} et C_{prét} et d'évaluer leur pouvoir migrateur. Il s'agit du compartiment test de la cellule C_{cur} et celui contenant 3% NaCl de la cellule C_{prét}. Pour ce faire, les solutions contenues dans ces compartiments ont été récupérées à la fin des essais (t = 250 jours). Un volume de 25 ml a été prélevé de chacune de ces deux solutions dans un bécher puis introduit dans l'étuve à 100°C pour faire évaporer l'eau. Les résidus formés au fond des béchers après évaporation ont été récupérés puis analysés par EDX. La figure IV-16 et le tableau IV-13 présentent l'ensemble des éléments détectés à l'issue de ces analyses.

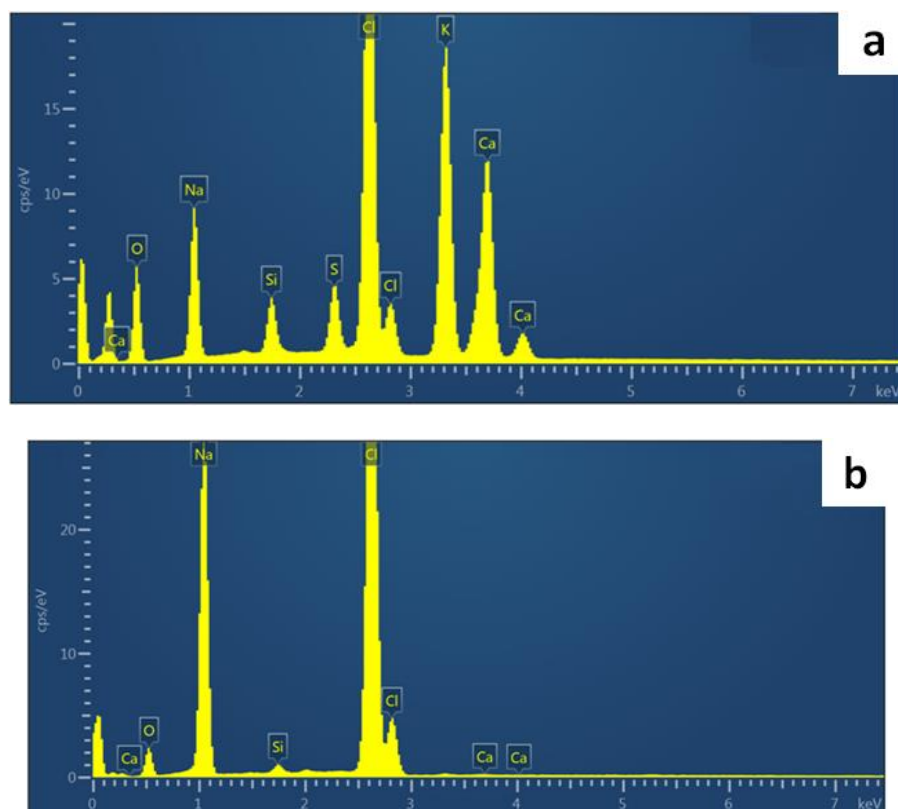


Figure IV- 16: Spectres EDX relatifs aux résidus obtenus du compartiment test de la cellule C_{cur} (a) et le compartiment 3% NaCl de la cellule $C_{prét}$ (b) après 250 jours d'essai

Tableau IV- 13: Composition chimique déterminée à partir des spectres EDX indiqués à la figure IV-16 (a et b)

Eléments		O	Ca	Na	Cl	Si	S	K
% massique	Compartiment test de la cellule C_{cur}	35,8	11,5	11,5	21,0	1,9	2,4	15,9
	Compartiment 3% NaCl de la cellule $C_{prét}$	17,0	0,1	36,0	46,2	0,7	-	-

La figure IV-16a et la première ligne du tableau IV-13 révèlent que, les éléments majoritairement détectés dans le résidu obtenu à partir du compartiment test de la cellule C_{cur} sont l'oxygène, le chlore, le calcium, le sodium et le potassium. Ces analyses confirment la diffusion des chlorures et des ions sodium à travers la couche de mortier placée entre les deux compartiments de la cellule C_{cur} sous l'influence d'un gradient de concentrations. Le potassium et les éléments à faibles pourcentages (silicium et soufre) ne pourraient provenir que, de la matrice cimentaire. Dans le cas du résidu obtenu à partir du compartiment 3% NaCl

de la cellule $C_{\text{prét}}$, le tableau IV-13 montre des pourcentages plus élevés en chlore (46,2%) et en sodium (36%) qui sont justifiés par la forte concentration en NaCl introduite au départ.

Les résultats ci-dessus n'ont pas confirmé la présence du phosphore dans les résidus récupérés à partir des compartiments initialement exempts d'inhibiteur. Ceci nous conduit à émettre deux hypothèses. La première serait que, les phosphates n'ont pas diffusé dans les compartiments analysés et sont restés emprisonnés sous formes de précipités dans les pores du mortier ; tandis que la deuxième serait en faveur de leur diffusion mais à l'état de traces difficiles à détecter par EDX.

V.2. Analyse par MEB et EDX des mortiers

Après avoir analysé par EDX les résidus minéraux, nous avons enchaîné avec les analyses MEB et EDX des éprouvettes en mortier afin de vérifier la présence des chlorures et des phosphates. Les analyses ont concerné les deux faces (A) et (B) des éprouvettes comme le montre la figure IV-17. La face (A) est celle qui est en contact avec le compartiment rempli de 3% NaCl tandis que, la face (B) elle est en contact avec le compartiment test.

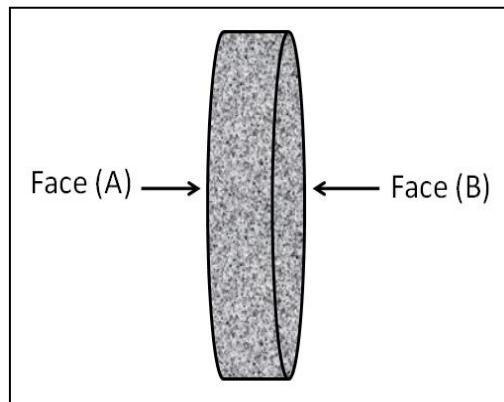


Figure IV- 17: Les différentes faces analysées d'une éprouvette en mortier

Des échantillons de faibles dimensions ont été découpés des éprouvettes en mortier. Dans un premier temps, ces échantillons non conducteurs ont été analysés par EDX à l'état brut en appliquant le mode « électrons rétrodiffusés » et sous vide partiel. Ensuite, les échantillons ont été métallisés à l'or pour pouvoir observer à forts grossissements les morphologies présentes dans la matrice cimentaire et éviter le phénomène de charge.

La figure IV-18 et le tableau IV-14 regroupent les résultats afférents au mortier de la cellule témoin.

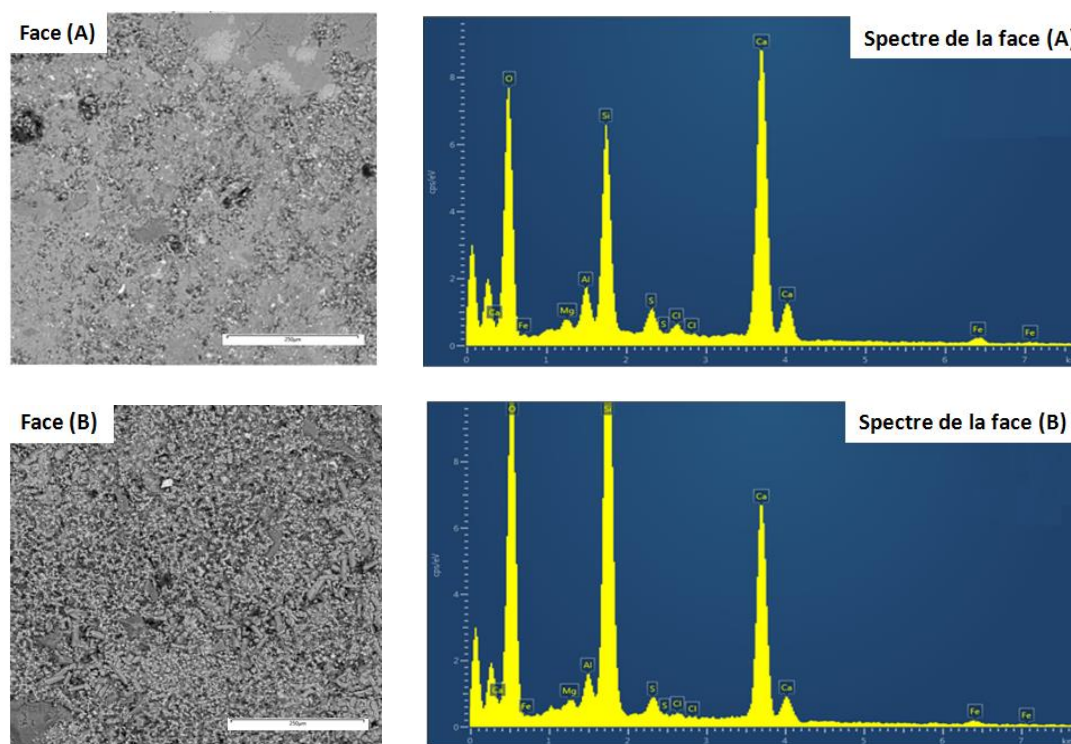


Figure IV- 18: Micrographies MEB et spectres EDX relatifs aux faces (A) et (B) de l'éprouvette en mortier ayant séjourné 200 jours dans la cellule $C_{tém}$

Tableau IV- 14: Composition chimique déterminée par EDX des faces (A) et (B) relatives au mortier ayant séjourné 200 jours dans cellule $C_{tém}$

Eléments		O	Ca	Si	Al	S	Fe	Mg	Cl
% massique	Face (A)	49,5	32,5	10,5	2,2	1,7	2,1	0,6	0,9
	Face (B)	52,2	22,0	21,3	1,5	1,1	1,1	0,5	0,3

D'après la figure IV-18, les deux faces du mortier de la cellule témoin présentent une structure assez poreuse avec des sels cristallisés. L'analyse EDX des deux sections révèle la présence d'éléments habituels du mortier dont l'oxygène, le calcium et le silicium qui sont majoritaires. Le tableau IV-14 montre que, le chlore aussi a été détecté sur les deux faces avec un pourcentage plus élevé pour la face (A), égal à 0,9%. Ce qui est tout à fait évident.

Les figures IV-19 et IV-20 ainsi que, les tableaux IV-15 et IV-16 présentent les résultats relatifs au mortier des cellules contenant l'inhibiteur.

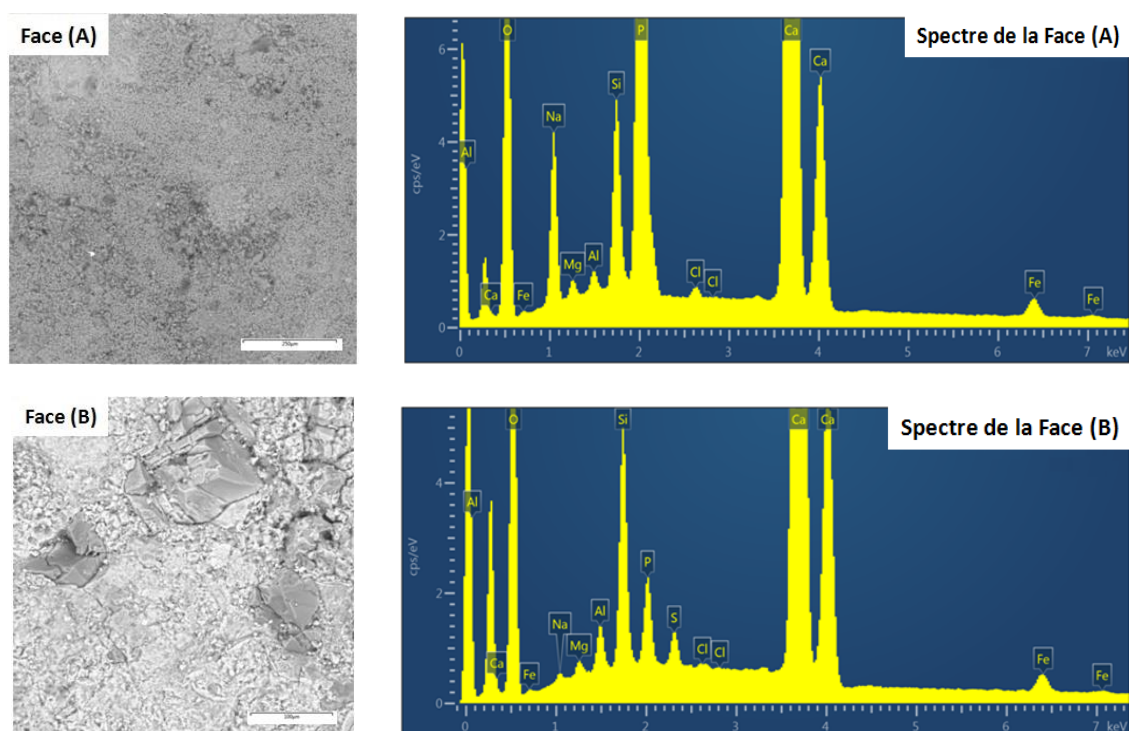


Figure IV- 19: Micrographies MEB et spectres EDX relatifs aux faces (A) et (B) de l'éprouvette en mortier ayant séjourné 250 jours dans la cellule C_{cur}

Tableau IV- 15: Composition chimique déterminée à partir des spectres EDX indiqués à la figure IV-19

Eléments		O	Ca	P	Na	Si	Fe	Mg	Al	S	Cl
% massique	Face (A)	51,4	27,7	13,1	4,3	2,0	0,7	0,3	0,2	-	0,3
	Face (B)	58,1	36,1	1,1	0,2	2,6	0,7	0,3	0,6	0,4	0,1

Les images MEB correspondant aux deux faces du mortier de la cellule C_{cur} montrent une structure dense du matériau et assez hétérogène. Les spectres de la figure IV-19 marquent la présence du pic du phosphore provenant de l'inhibiteur sur les deux faces. Cependant, le pourcentage de cet élément varie d'une section à une autre. En effet, il est plus important sur la face (A) du côté du compartiment riche en phosphate et s'élève jusqu'à 13%, mais il ne dépasse quasiment pas 1% sur la face (B) du côté du compartiment initialement exempt de Na_3PO_4 . Le tableau IV-15 montre également la présence du chlore sur les deux sections du mortier mais à de très faibles teneurs (0,3% et 0,1%).

Les micrographies de la figure IV-20 témoignent de la structure compacte mais aussi hétérogène du mortier de la cellule $C_{prét}$. Cette hétérogénéité est plus remarquable sur la face

(B) du côté du compartiment test ce qui est probablement dû à la présence l'inhibiteur. D'après les spectres EDX, le pic du phosphore est également apparu sur les deux sections du mortier ayant séjourné dans la cellule $C_{\text{prét}}$. Le tableau IV-16 indique que, le pourcentage de cet élément obtenu sur la face (A) s'élève jusqu'à 7% ce qui montre une diffusion importante des phosphates dans le mortier et confirme leur pouvoir migrateur à travers cette couche de mortier. Le chlore a été uniquement détecté sur la face (A) avec une très faible teneur de 0,2%.

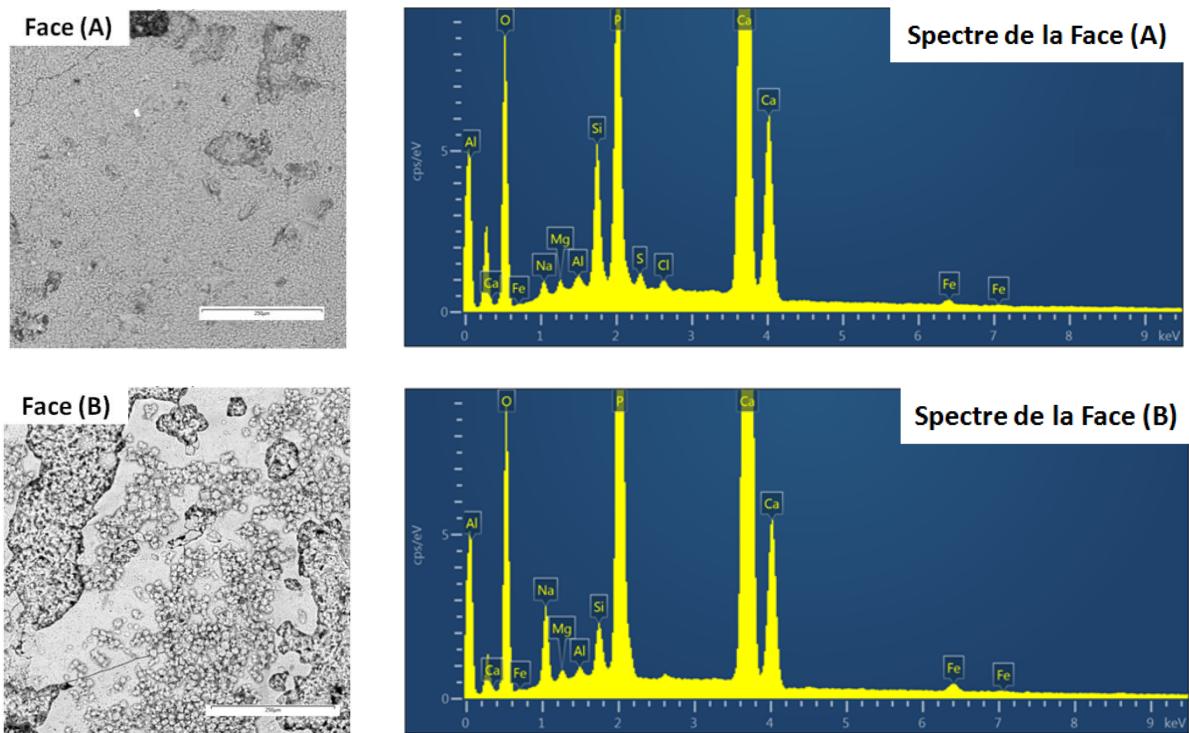


Figure IV- 20: Micrographies MEB et spectres EDX relatifs aux faces (A) et (B) de l'éprouvette en mortier ayant séjourné 250 jours dans la cellule $C_{\text{prét}}$

Tableau IV- 16: Composition chimique déterminée à partir des spectres EDX indiqués à la figure IV-20

Eléments		O	Ca	P	Na	Si	Fe	Mg	Al	S	Cl
% massique	Face (A)	53,1	35,3	7,0	0,7	2,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2
	Face (B)	50,6	31,4	12,7	3,4	0,9	0,5	0,3	0,2	-	-

L'observation des échantillons en mortier après leur métallisation à l'or a permis d'identifier différentes morphologies relatives aux produits d'hydratation du ciment. L'ensemble des résultats obtenus sont illustrés dans la figure IV-21.

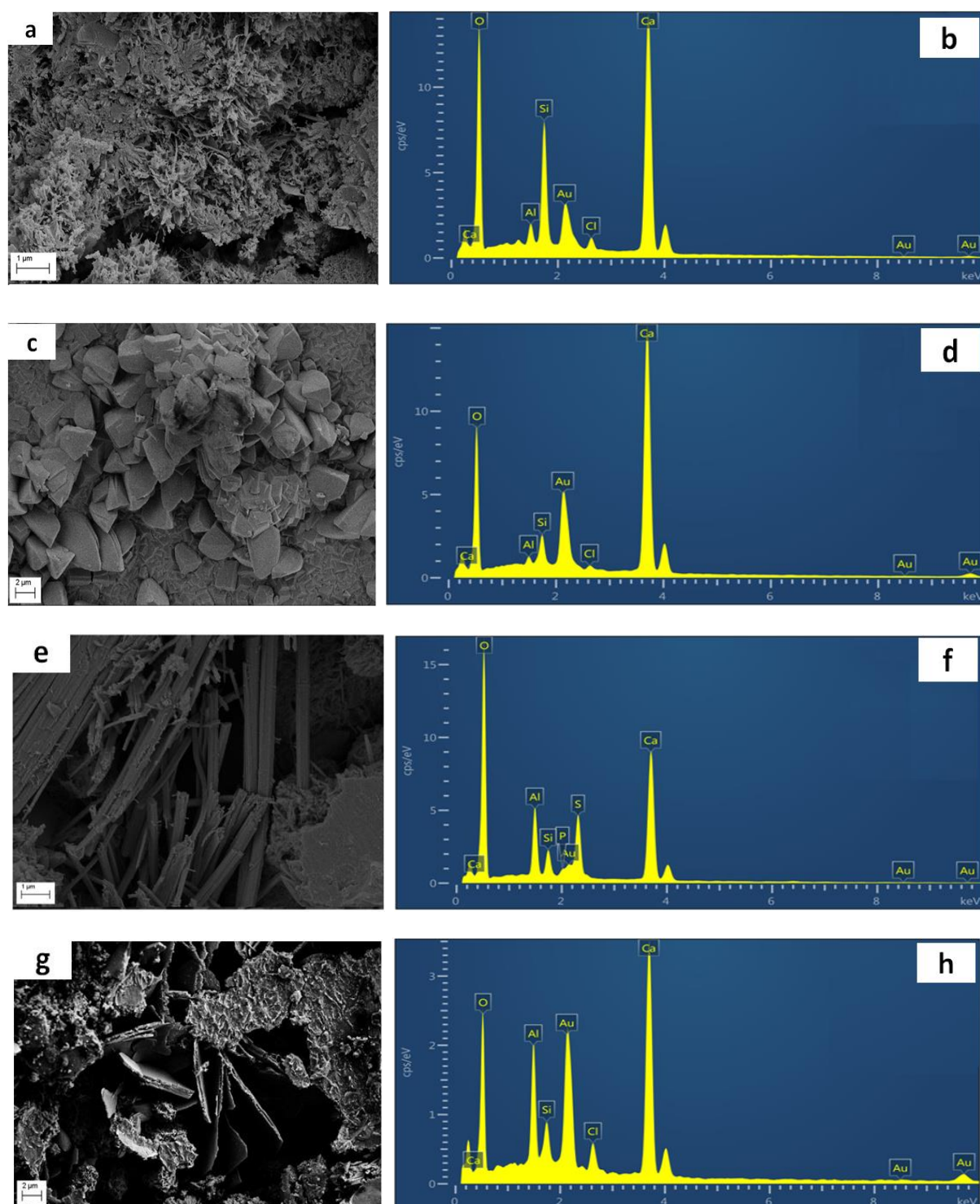
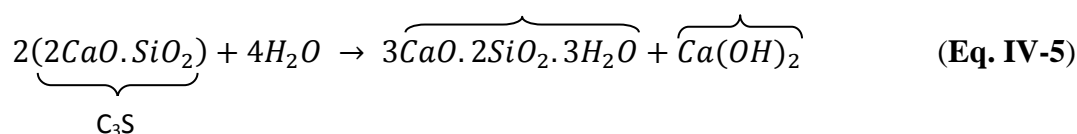
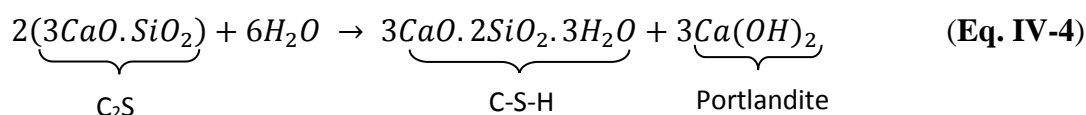


Figure IV- 21: Micrographies MEB et spectres EDX des produits formés dans les mortiers : (a et b) le gel C-S-H, (c et d) des plaquettes de portlandite, (e et f) des aiguilles d'ettringite et (g et h) des feuillets de chloroaluminates

D'après ces images MEB, les mortiers étudiés renferment des structures amorphes et d'autres qui sont bien cristallisées. Les figures IV-21a et IV-21b présentent les produits majeurs

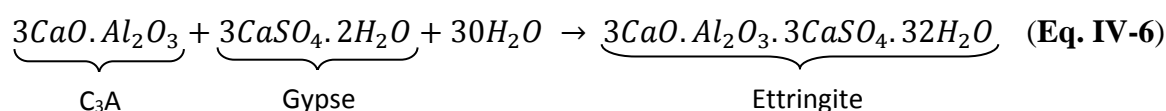
d'hydratation du ciment qui sont respectivement le silicate de calcium hydraté (C-S-H) et la portlandite ($Ca(OH)_2$ ou CH). Le C-S-H apparaît sous la forme d'un gel poreux tandis que la portlandite se caractérise par des plaquettes ayant différentes formes géométriques.

Ces deux produits sont obtenus à partir de l'hydratation des deux composés majoritaires du clinker : la alite (C_3S) et la bélite (C_2S) selon les équations IV-4 et IV-5.



Le C-S-H représente environ 70% de la matrice cimentaire durcie [26] et il assure la cohésion entre ses différents constituants. Quant à la portlandite, elle est le composé responsable de la forte alcalinité de la solution interstitielle de cette matrice.

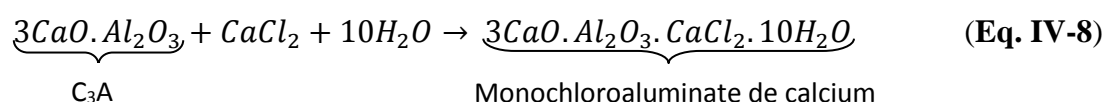
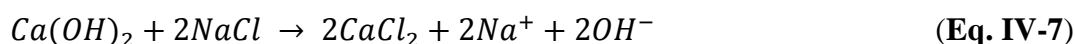
Outre le C-S-H et la CH, une morphologie d'aiguilles à bases hexagonales a été également observée dans les échantillons en mortier et qui correspond à l'ettringite (Fig. IV-21e). Ce composé est le produit d'hydratation des aluminates tricalciques (C_3A) du clinker. L'hydratation de ces particules se fait très rapidement et elle est régulée par la présence du gypse. L'ettringite est formée selon l'équation IV-6.



Le spectre EDX de la figure IV-20f montre la présence de traces de phosphore en plus des pics habituels relatifs à l'ettringite (O, Ca, Si, S et Al). Cet élément a été détecté dans le cas des mortiers afférents aux cellules C_{cur} et $C_{prét}$ et il témoigne de l'interaction des phosphates avec les produits d'hydratation du ciment. Les analyses par DRX qui seront développées dans la section suivante permettront d'identifier les composés phosphatés formés dans ces mortiers.

Les micrographies MEB des mortiers ont également permis d'identifier les chloroaluminates de calcium (Fig. IV-21g et IV-21h) qui se présentent sous forme de feuillets. Ces composés sont connus également sous le nom de sel de Friedel et leur précipitation dépend de la

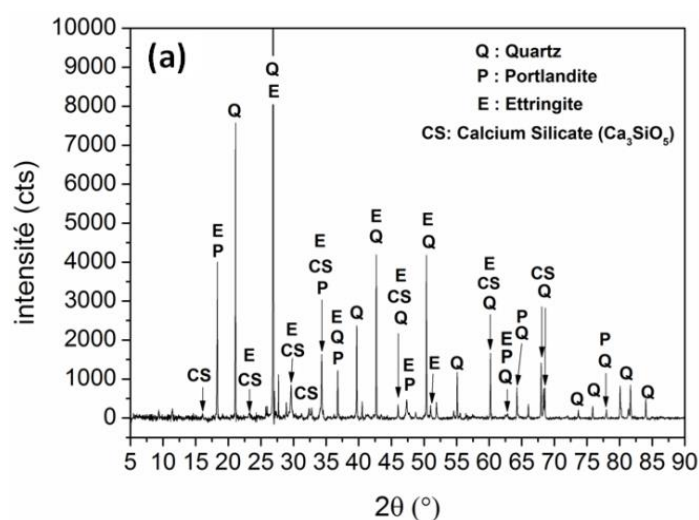
quantité des aluminates tricalciques (C_3A) présente dans le ciment [27]. La pénétration des chlorures dans le mortier entraîne d'abord la consommation des ions Ca^{2+} provenant de la portlandite et du C-S-H pour former le chlorure de calcium qui est soluble. Ce dernier réagit ensuite avec le C_3A pour donner le monochloroaluminate de calcium. Le schéma réactionnel de la formation des chloroaluminates est résumé dans les équations IV-7 et IV-8 [28].



L'incorporation des chlorures dans les chloroaluminates entraîne la libération d'ions OH^- dans la solution interstitielle du mortier pour assurer la neutralité électrique et par conséquent le pH du milieu augmente (Eq. IV-7) [27], [29]. La formation des chloroaluminates est considérée comme réaction bénéfique car elle permet de diminuer le taux des chlorures libres et ainsi réduire le risque de corrosion des armatures [29], [30].

V.3. Analyse DRX des mortiers

Avant de démarrer l'analyse par DRX, les échantillons découpés à partir des éprouvettes en mortiers ont été d'abord réduits en poudres. Ces dernières ont été tamisées par la suite à l'aide d'un tamis de très faible granulométrie pour enlever le maximum de grains de sables et limiter ainsi l'intensité des pics de quartz. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure IV-22.



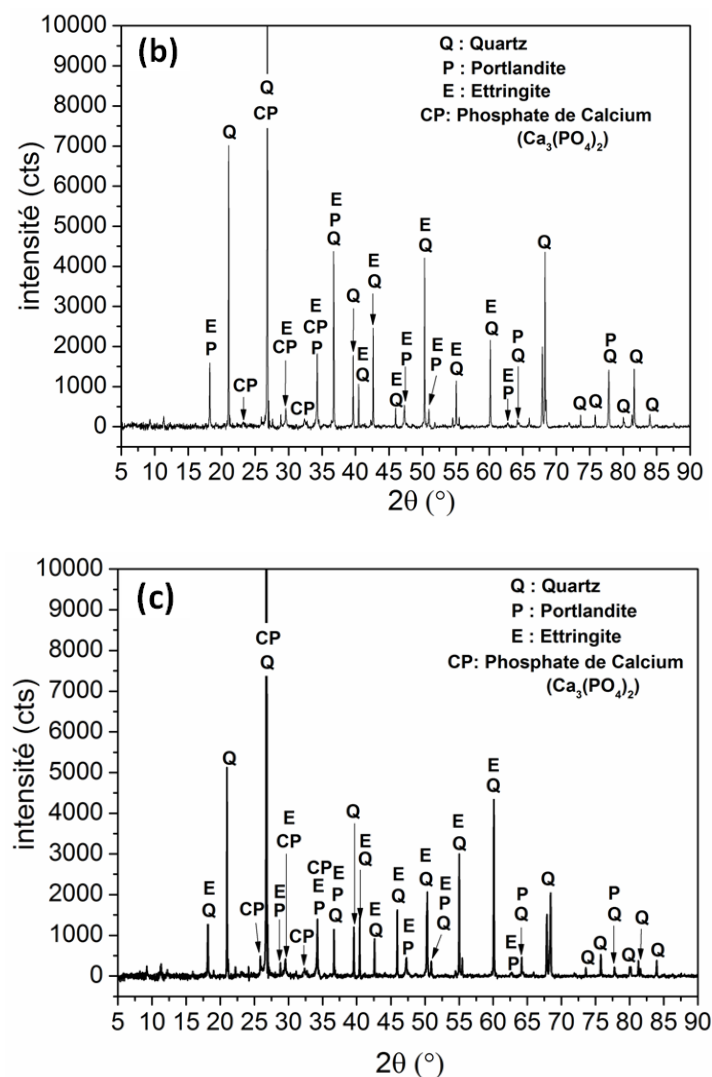
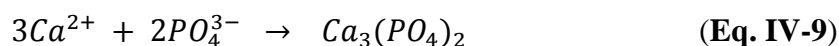


Figure IV- 22: Diffractogrammes issus de l'analyse DRX des poudres de mortiers ayant séjournés dans les cellules **a.** $C_{tém}$, **b.** C_{cur} et **c.** $C_{prét}$

Les diffractogrammes obtenus montrent que, les phases les plus abondantes et communes à tous les échantillons analysés sont le quartz, la portlandite et l'ettringite, considérées toutes comme phases habituelles de la matrice cimentaire. Dans le cas des mortiers relatifs aux cellules contenant l'inhibiteur, un autre composé a été également détecté. Il s'agit du phosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_2$ qui précipite selon l'équation IV-9.



Ce composé très peu soluble s'accumule dans les micropores et les microfissures du mortier ce qui retarde la diffusion des chlorures et diminue le risque de corrosion [18].

VI. Conclusion

L'étude détaillée dans ce chapitre a prouvé l'efficacité de la technique de cellule de diffusion pour estimer, aussi bien la période de passivité précédant l'amorçage de corrosion de l'acier de précontrainte que sa résistance à la corrosion à long terme. Cette étude a également permis d'évaluer l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 dans un système considéré comme intermédiaire entre le milieu simulant et le mortier durci. Elle a aussi, confirmé le pouvoir migrateur des phosphates dans le mortier, et leur efficacité comme moyen de prétraitement de l'acier de précontrainte. Les résultats obtenus ont montré aussi que l'ajout des phosphates dans un milieu riche en chlorures retarde l'initiation de la corrosion de 45 ± 10 jours. Cette période dépasse les 250 jours lorsque l'inhibiteur est au voisinage immédiat des armatures. L'ensemble des analyses établies a montré que l'augmentation de la durée de passivité de l'acier est due à la diffusion de l'inhibiteur à travers le mortier et à son interaction avec les composées d'hydratation du ciment. En effet, la formation de composés phosphatés tels que le $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dans les micropores du mortier entraîne le ralentissement de la diffusion des chlorures. Par conséquent la passivité est maintenue et l'amorçage de la corrosion des armatures est retardé.

VII. Références bibliographiques

- [1] L. Basheer, J. Kropp, et D. J. Cleland, « Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review », *Constr. Build. Mater.*, vol. 15, n° 2-3, 2001.
- [2] R. D. Hooton et M. P. Titherington, « Chloride resistance of high-performance concretes subjected to accelerated curing », *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, n° 9, p. 1561-1567, sept. 2004.
- [3] V. Baroghel-Bouny, T. Q. Nguyen, et P. Dangla, « Assessment and prediction of RC structure service life by means of durability indicators and physical/chemical models », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 31, n° 8, p. 522-534, sept. 2009.
- [4] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2 édition. Oxford: Oxford University Press, 1980.
- [5] J. M. Gaidis, « Chemistry of corrosion inhibitors », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, n° 3, p. 181-189, avr. 2004.
- [6] H. Hornain, *GranDuBé: grandeurs associées à la durabilité des bétons*. Presses des Ponts, 2007.
- [7] T. S. Nguyen, S. Lorente, et M. Carcasses, « Effect of the environment temperature on the chloride diffusion through CEM-I and CEM-V mortars: An experimental study », *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, n° 2, p. 795-803, févr. 2009.
- [8] S. Kamali-Bernard et F. Bernard, « Effect of tensile cracking on diffusivity of mortar: 3D numerical modelling », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 47, n° 1, p. 178-185, nov. 2009.
- [9] H. Nahali, H. Ben Mansour, L. Dhouibi, et H. Idrissi, « Effect of Na_3PO_4 inhibitor on chloride diffusion in mortar », *Constr. Build. Mater.*, vol. 141, p. 589-597, juin 2017.
- [10] Alonso M. C. et Sanchez M., « Analysis of the variability of chloride threshold values in the literature », *Mater. Corros.*, vol. 60, n° 8, p. 631-637, août 2009.
- [11] K. Y. Ann et H.-W. Song, « Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete », *Corros. Sci.*, vol. 49, n° 11, p. 4113-4133, nov. 2007.
- [12] H. Nahali, « Evaluation de l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 contre la corrosion des armatures du béton. Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion », Thèse, Université de Tunis El-Manar et l'INSA de Lyon, Tunisie, France, 2015.

- [13] Naceur Etteyeb, « Etude de l'inhibition de la corrosion des armatures du béton par des composés phosphatés », Thèse, Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie, 2007.
- [14] H.-P. Volkland, H. Harms, B. Muller, G. Repphun, O. Wanner, et A. J. B. Zehnder, « Bacterial phosphating of mild (unalloyed) steel », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 66, n° 10, p. 4389-4395, 2000.
- [15] H. Nahali, L. Dhouibi, et H. Idrissi, « Effect of phosphate based inhibitor on the threshold chloride to initiate steel corrosion in saturated hydroxide solution », *Constr. Build. Mater.*, vol. 50, p. 87-94, 2014.
- [16] V. P. Lemos, M. L. da Costa, R. L. Lemos, et M. S. G. de Faria, « Vivianite and siderite in lateritic iron crust: an example of bioreduction », *Quím. Nova*, vol. 30, n° 1, p. 36-40, févr. 2007.
- [17] J. Benzakour et A. Derja, « Electrochemical passivation of iron in phosphate medium », *Electrochimica Acta*, vol. 38, n° 17, p. 2547-2550, déc. 1993.
- [18] J. J. Shi et W. Sun, « Effects of phosphate on the chloride-induced corrosion behavior of reinforcing steel in mortars », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 45, p. 166-175, 2014.
- [19] N. Etteyeb, M. Sanchez, L. Dhouibi, M. C. Alonso, H. Takenouti, et E. Triki, « Effectiveness of pretreatment method to hinder rebar corrosion in concrete », *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 45, n° 6, p. 435-441, 2010.
- [20] R. G. Duarte, A. S. Castela, R. Neves, L. Freire, et M. F. Montemor, « Corrosion behavior of stainless steel rebars embedded in concrete: An electrochemical impedance spectroscopy study », *Electrochimica Acta*, vol. 124, p. 218-224, 2014.
- [21] A. Królikowski et J. Kuziak, « Impedance study on calcium nitrite as a penetrating corrosion inhibitor for steel in concrete », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 23, p. 7845-7853, 2011.
- [22] H. E. Jamil, A. Shrirri, R. Boulif, C. Bastos, M. F. Montemor, et M. G. S. Ferreira, « Electrochemical behaviour of amino alcohol-based inhibitors used to control corrosion of reinforcing steel », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 17-18, p. 2753-2760, 2004.
- [23] « ASTM C876-09, Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete ». American Society for Testing and Materials, 2009.
- [24] M. E. Orazem, N. Pébère, et B. Tribollet, « Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 4, p. B129-B136, avr. 2006.

- [25] L. Dhouibi, E. Triki, A. Raharinaivo, G. Trabanelli, et F. Zucchi, « Electrochemical methods for evaluating inhibitors of steel corrosion in concrete », *Br. Corros. J.*, vol. 35, n° 2, p. 145-149, 2000.
- [26] N. Rafai, « Les composants de la matrice cimentaire (Rappels et interactions) », *Cim. Bétons Plâtres Chaux*, n° 890, p. 60-66, 2008.
- [27] D. A. Koleva, J. Hu, A. L. A. Fraaij, P. Stroeven, N. Boshkov, et J. H. W. De Wit, « Quantitative characterisation of steel/cement paste interface microstructure and corrosion phenomena in mortars suffering from chloride attack », *Corros. Sci.*, vol. 48, n° 12, p. 4001-4019, 2006.
- [28] A. Souchu, « Attaque de la matrice cimentaire par les chlorures », *Site documentaire du Lerm*, 23-avr-2012. .
- [29] D. A. Koleva, K. Van Breugel, J. H. W. De Wit, E. Van Westing, N. Boshkov, et A. L. A. Fraaij, « Electrochemical behavior, microstructural analysis, and morphological observations in reinforced mortar subjected to chloride ingress », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 3, p. E45-E56, 2007.
- [30] F. P. Glasser, J. Marchand, et E. Samson, « Durability of concrete—degradation phenomena involving detrimental chemical reactions », *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, n° 2, p. 226-246, 2008.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both ending in small circular curls.

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'inhibition de la corrosion des aciers de précontrainte. Pour cela nous avons choisi un inhibiteur inorganique et non toxique qui est le triphosphate de sodium $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Des mesures électrochimiques couplées à l'émission acoustique ainsi que d'autres techniques d'analyse comme le MEB, l'EDX et la DRX ont été mises en œuvre pour mener à bien ce projet.

L'efficacité inhibitrice de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a été, tout d'abord, évaluée selon une approche préventive dans un milieu simulant le béton (0,2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et contaminé par les ions chlorure. Dans cette étude, l'accent a été mis sur le rapport critique $R = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ à partir duquel la corrosion localisée s'amorce. L'effet de la contrainte mécanique sur ce paramètre a été également abordé. Les résultats obtenus ont montré que, la mise en tension des aciers de précontrainte entraîne une baisse du seuil critique R d'amorçage de corrosion. Ce seuil étant égal à 0,6 en absence de contrainte devient égal à 0,4 lorsque les armatures sont tendues à 80% de leur résistance à la rupture (R_m). L'ajout de 5% du triphosphate de sodium dans le milieu chloruré, augmente remarquablement ce seuil critique d'amorçage de corrosion des aciers de précontrainte jusqu'à la valeur de 5. L'augmentation du seuil critique est due au double effet exercé par les phosphates. Ces derniers favorisent, d'une part, l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} pour former une couche d'oxydes de fer plus stable à la surface de l'acier. D'autre part, ils précipitent sous forme de phosphates de fer très peu solubles pour bloquer les sites anodiques et retarder l'amorçage de corrosion localisée. Pour $R > 5$, la corrosion localisée est amorcée. Elle a été liée à la dépassivation des armatures due à présence d'une forte teneur en chlorure dans le milieu.

La technique d'émission acoustique a prouvé sa capacité à détecter des défauts évolutifs dans le matériau. Elle a permis d'identifier deux phases d'endommagement des armatures tendues ayant lieu avant leur rupture. La première phase est relative à la propagation des piqûres jusqu'à l'amorçage des fissures dans le matériau tandis que la deuxième phase correspond à la propagation des fissures. En présence des phosphates, les durées de ces deux phases ont considérablement augmenté ce qui a retardé la rupture de l'armature.

Les observations MEB des faciès de rupture ont révélé que, les fissures démarrent à partir d'une attaque localisée. Ensuite, elles se propagent selon un mode I, perpendiculairement à la direction de la contrainte mécanique et finissent par dévier selon un mode II avant la rupture. D'après ces mêmes observations, nous avons pu déduire que, le mécanisme d'endommagement du matériau dépend de la teneur des chlorures dans le milieu.

L'effet de l'inhibiteur sur les propriétés mécaniques du mortier et sur le comportement à la corrosion des armatures enrobées de mortier précontraint a été testé. Les résultats de cette étude ont montré que, l'ajout de l'adjuvant $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dans le mortier engendre une légère diminution de sa résistance à la compression. Cette diminution est due à la réaction des phosphates avec une partie des hydrates usuels responsables de la bonne cohésion entre les éléments de la matrice cimentaire. Néanmoins, les composés phosphatés issus de cette réaction bloquent les pores du mortier et freinent la diffusion des chlorures. Il s'ensuit une amélioration de la résistance à la corrosion des armatures enrobées de mortier précontraint en milieu 3% NaCl. Ce résultat confirme à nouveau l'efficacité du triphosphate de sodium en tant qu'inhibiteur préventif.

La dernière partie expérimentale a concerné l'évaluation de la performance de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ à long terme. Pour cela, nous avons eu recours à la technique de la cellule de diffusion et deux approches différentes ont été adoptées. La première approche qui est curative consiste à tester le pouvoir migrateur des phosphates à travers le mortier. Ces derniers ont été alors introduits dans le compartiment 3%NaCl. Dans une deuxième approche, l'inhibiteur a été utilisé comme moyen de prétraitement des armatures. Dans ce cas, les ions phosphates ont été rajoutés dans le compartiment test.

Les résultats issus de cette étude ont confirmé l'efficacité du triphosphate de sodium à long terme. En effet, la période de passivité, estimée à 150 ± 10 jours pour l'éprouvette témoin, atteint 195 ± 10 jours quand le phosphate est utilisé en tant qu'inhibiteur "curatif". L'augmentation de la durée nécessaire à l'amorçage de corrosion est due à la diffusion de l'inhibiteur à travers le mortier et son interaction avec les composées d'hydratation du ciment. Ceci a entraîné une diminution importante de la vitesse de diffusion des ions chlorure à travers le mortier.

Lorsque l'inhibiteur est employé comme moyen de prétraitement, la période de passivité dépasse les 250 jours.

L'ensemble de ces résultats, confirme l'efficacité de Na_3PO_4 en tant qu'inhibiteur préventif, curatif et de prétraitement pour les armatures tendues du béton.

Afin de compléter cette étude il nous semble opportun, d'une part, d'envisager l'évaluation du pouvoir inhibiteur de ce composé dans du mortier/béton précontraint soumis à des cycles d'immersion-séchage, et d'autres part, de continuer ces recherches pour améliorer d'avantage la protection des armatures d'acier contre la corrosion localisée. L'idée consiste à trouver une

formule inhibitrice capable de maintenir au fond des piqûres un pH élevé et par conséquent d'augmenter le seuil critique d'amorçage de cette corrosion au-delà de celui qui a été atteint en présence des phosphates. Pour ce faire il serait intéressant d'élaborer de nouvelles formulations couplant des composés à base de phosphates avec d'autres inhibiteurs, et d'étudier la complexité de leur synergie.

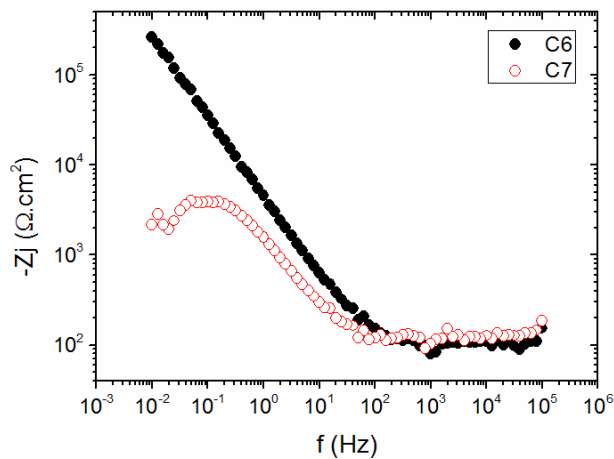
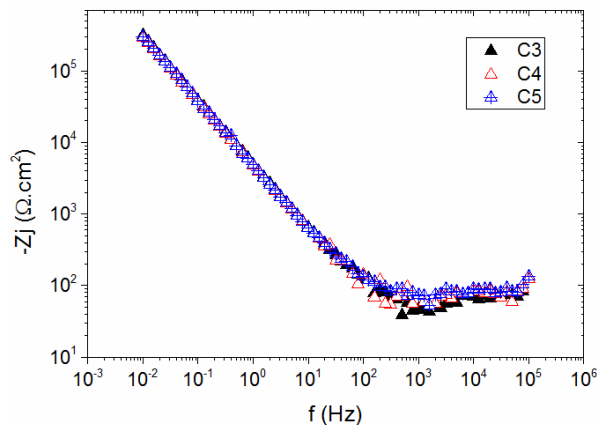
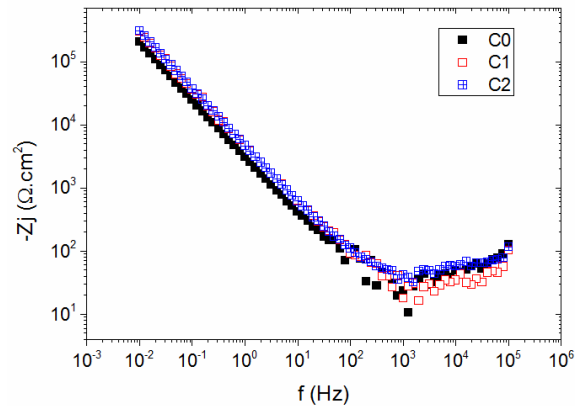
A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both ending in small circular curls.

Annexes

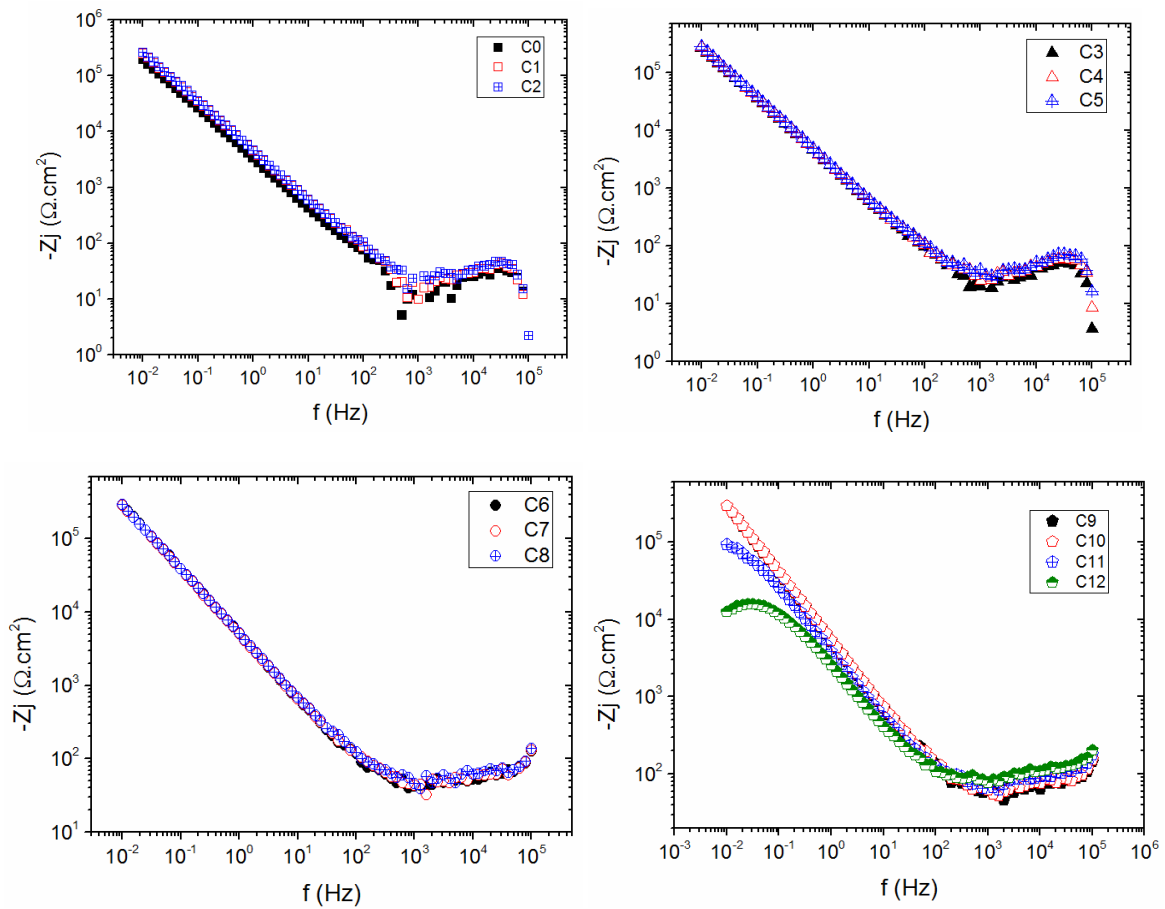
Annexe I : tracés de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et diagrammes de Bode (module et phase) des éprouvettes en mortier précontraint témoin et adjuvanté

I. Tracé de la partie imaginaire en fonction de la fréquence en échelle logarithmique

I.1. Mortier témoin

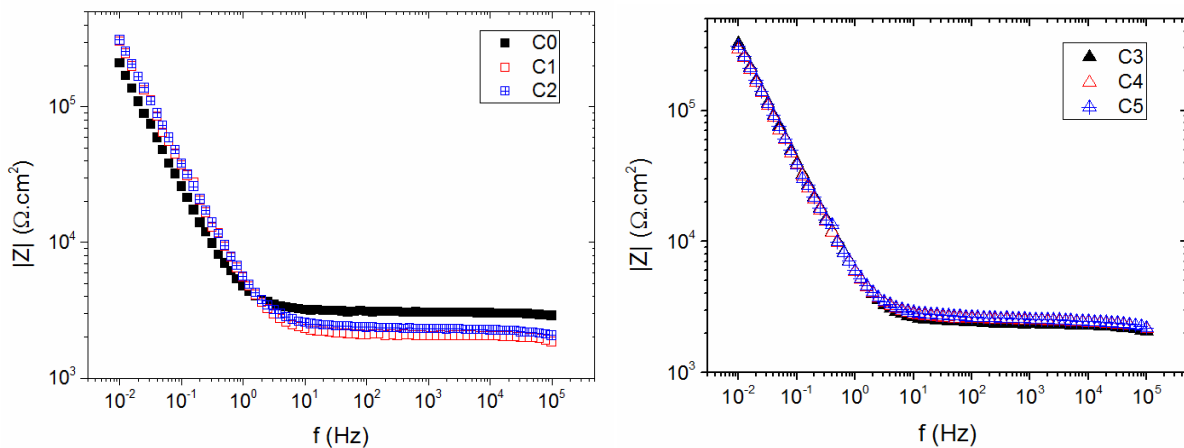


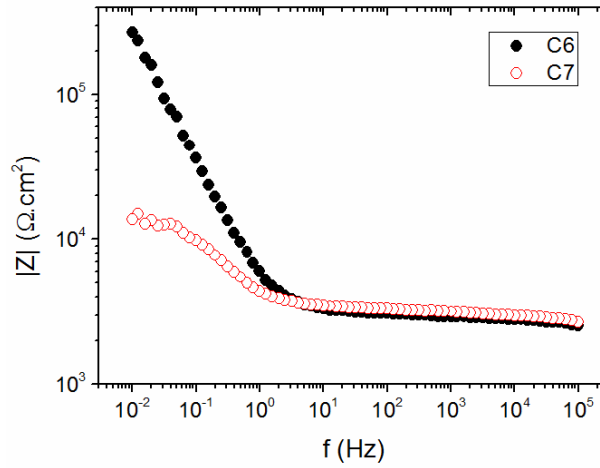
I.2. Mortier adjuvanté



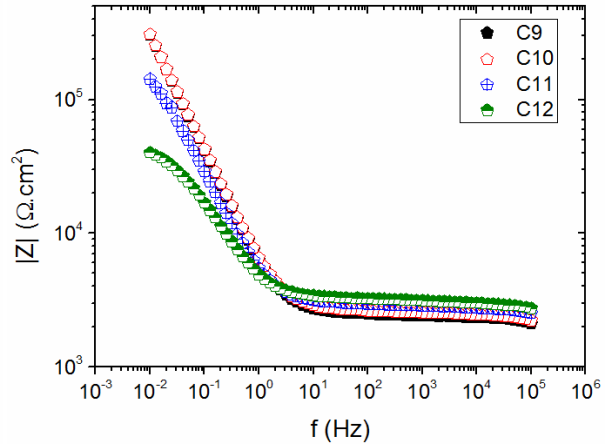
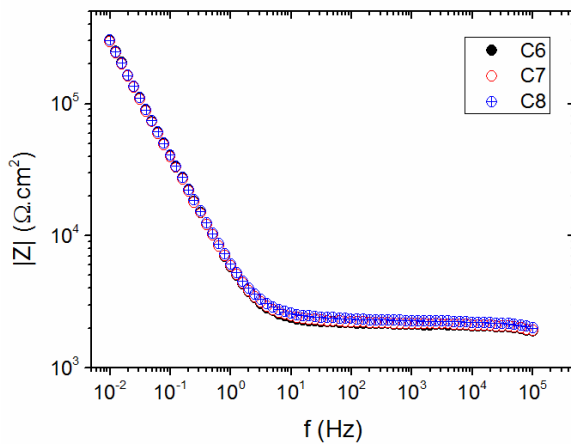
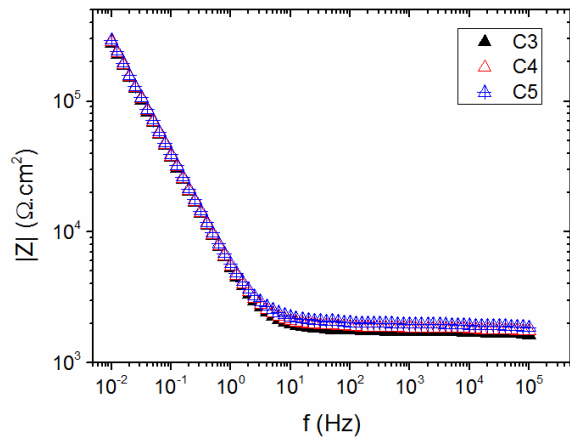
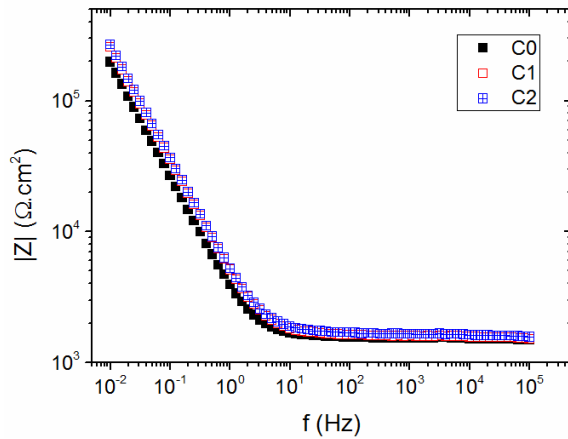
II. Diagrammes de Bode (module) en fonction de la fréquence en échelle logarithmique

II.1. Mortier témoin



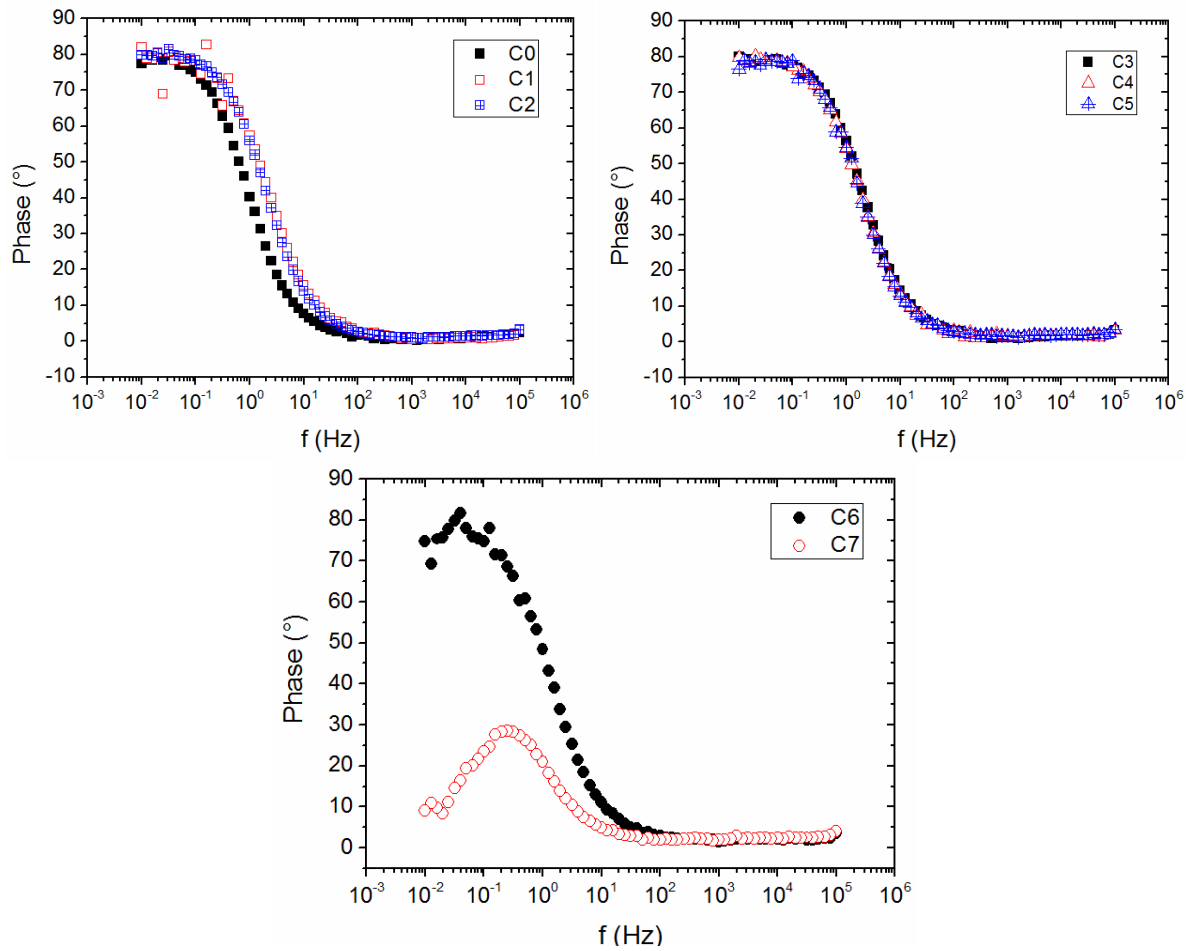


II.1. Mortier adjuvanté

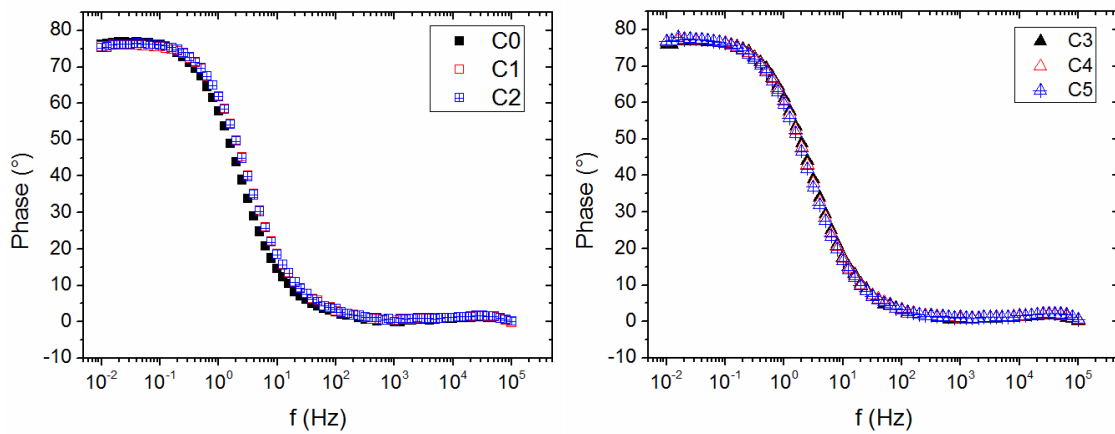


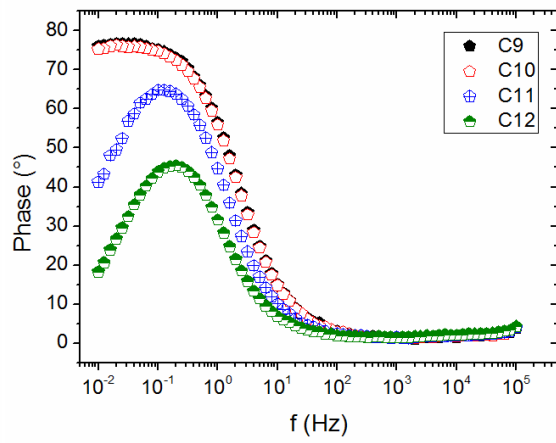
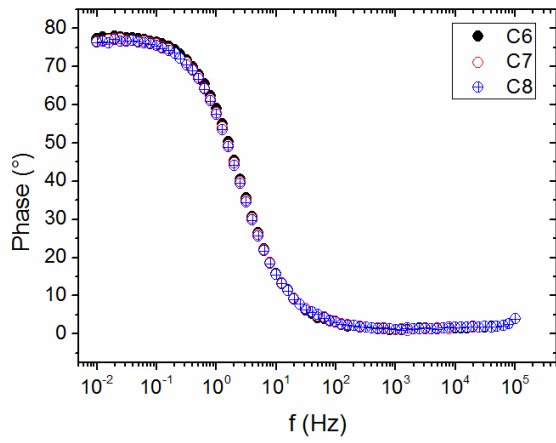
III. Diagrammes de Bode (phase) en fonction de la fréquence en échelle logarithmique

III.1. Mortier témoin



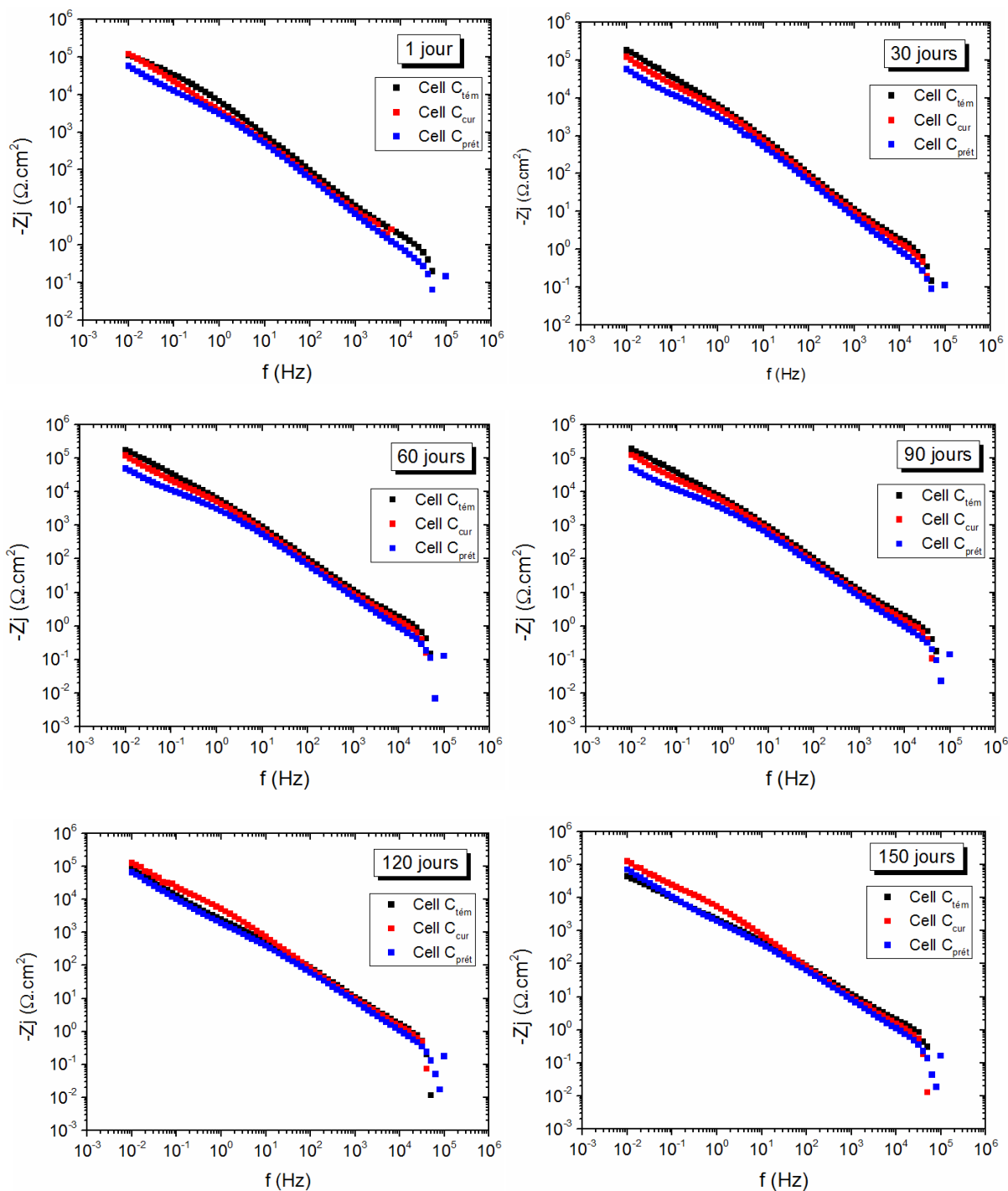
III.1. Mortier adjuvanté

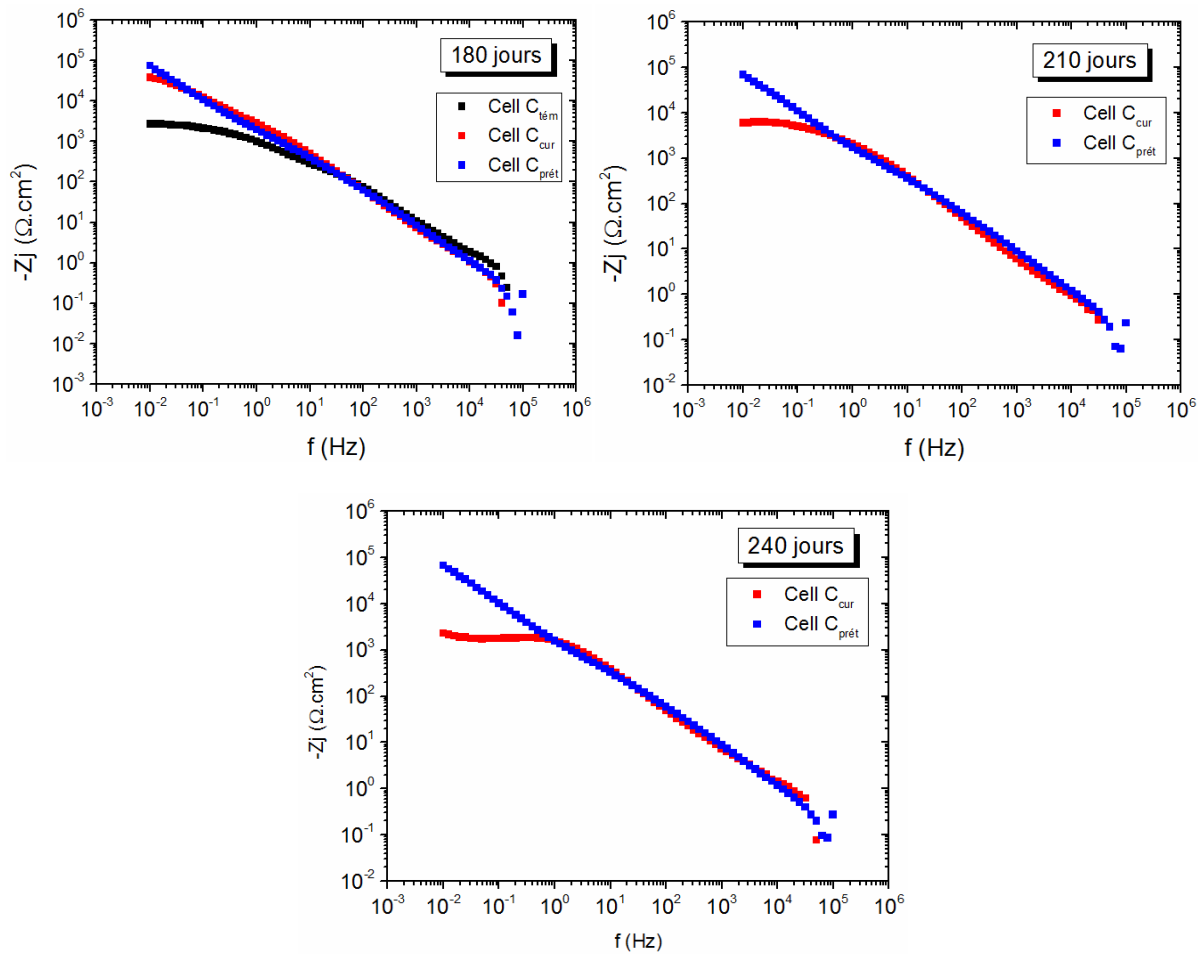




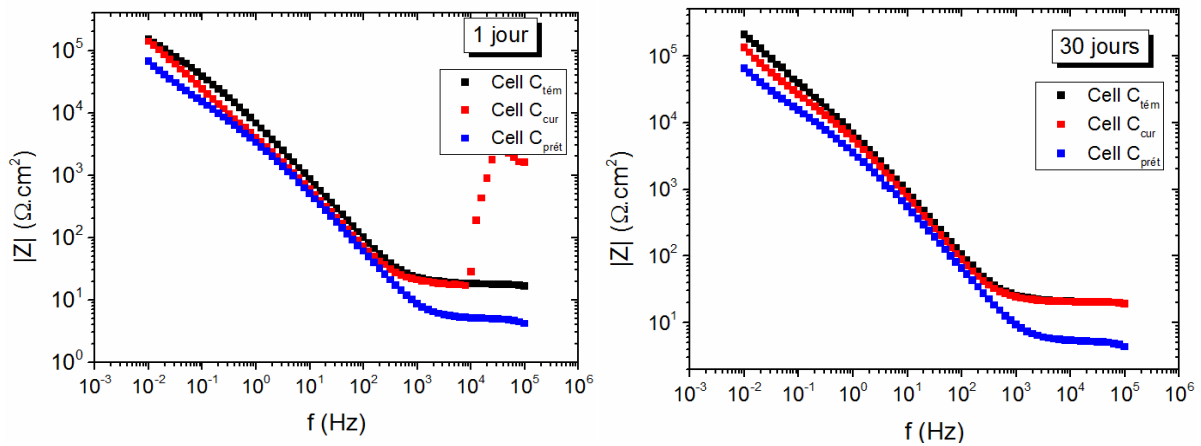
Annexe II : tracés de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et diagrammes de phase des cellules de diffusions

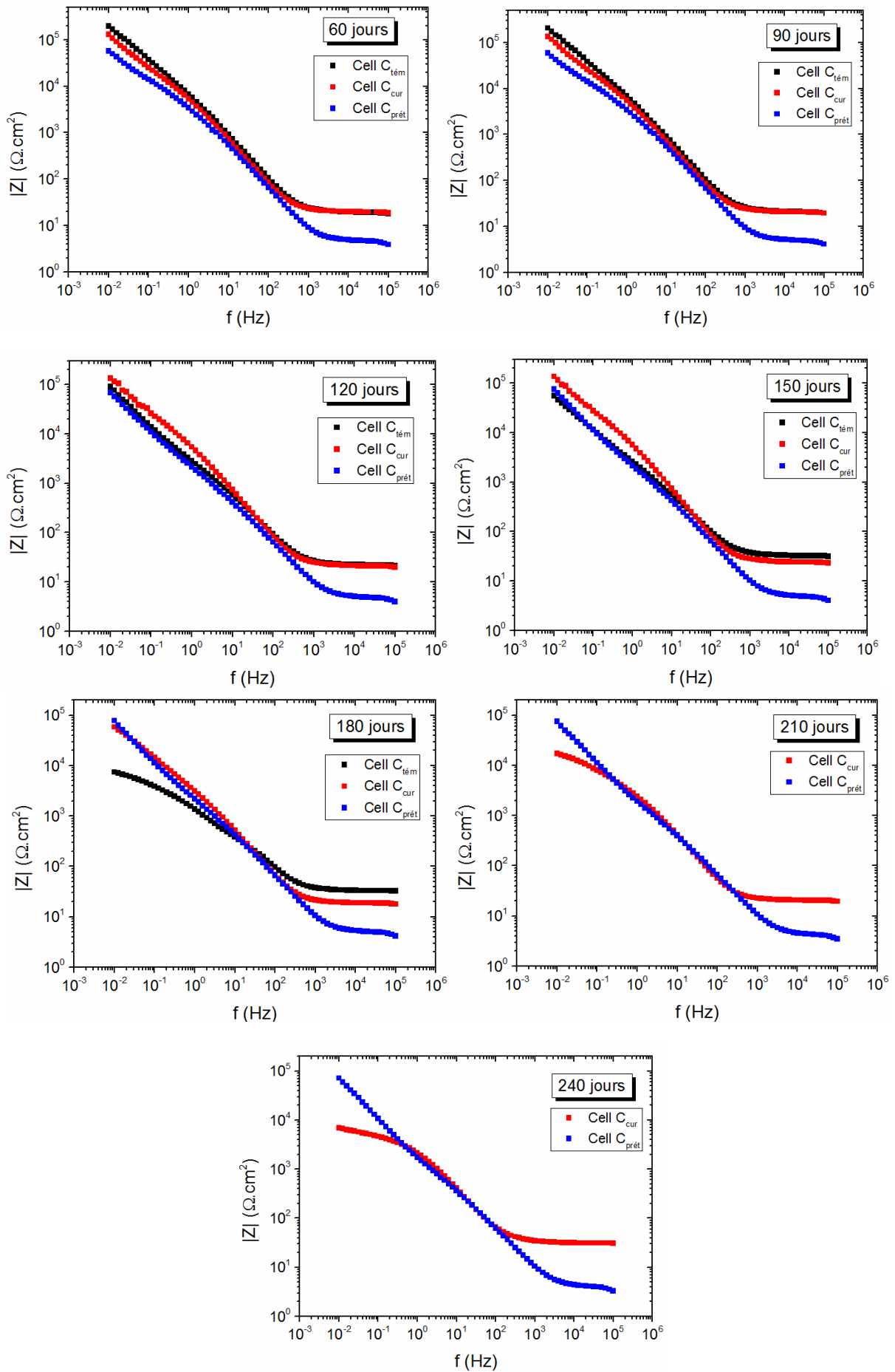
I. Tracé de la partie imaginaire en fonction de la fréquence en échelle logarithmique



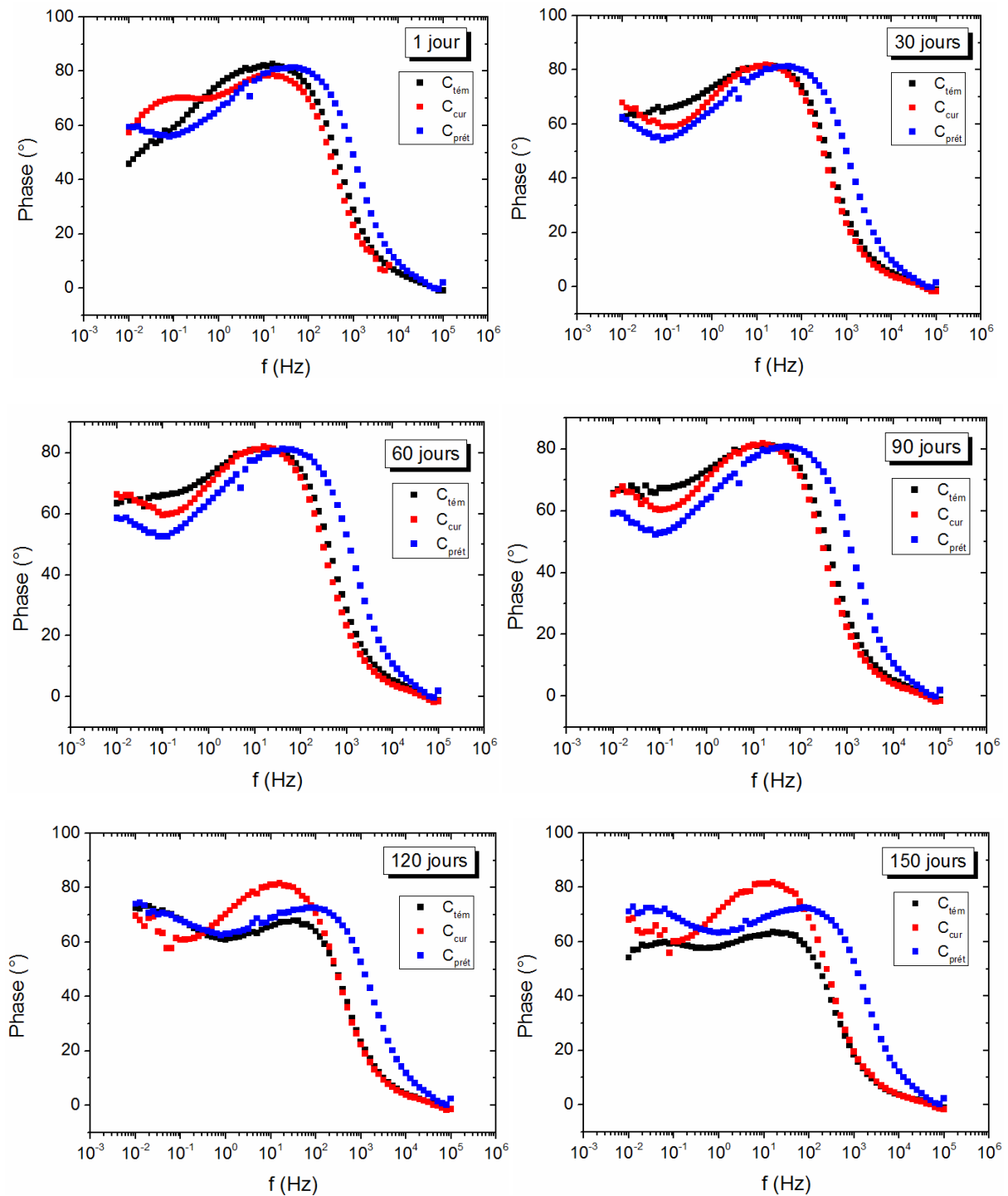


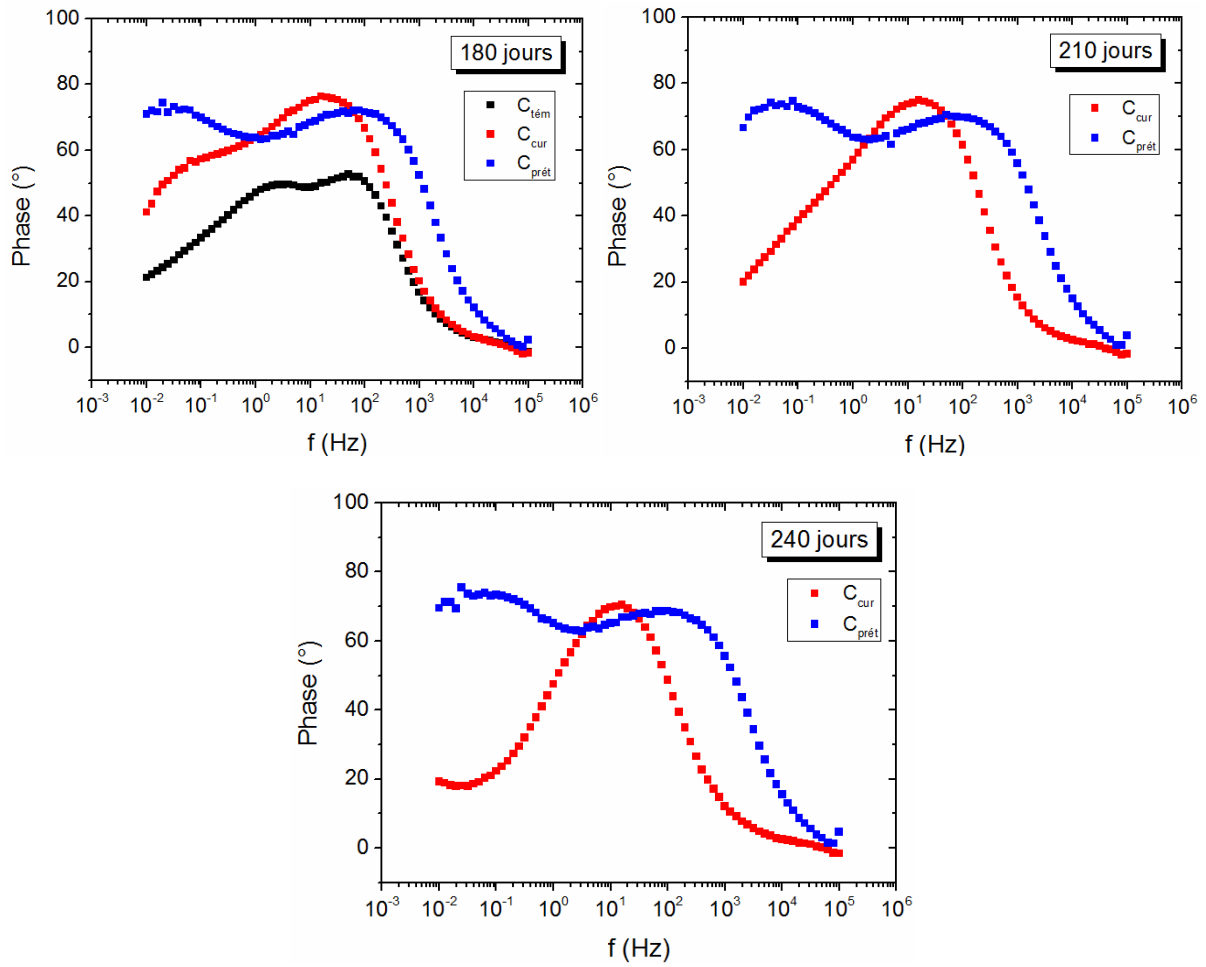
II. Diagramme de Bode : tracé du module en fonction de la fréquence en échelle logarithmique





III. Diagramme de Bode : tracé de la phase en fonction de la fréquence en échelle logarithmique





Liste des publications et des communications

Les publications

1. H. Nahali, H. Ben Mansour, L. Dhouibi, H. Idrissi, Effect of Na_3PO_4 inhibitor on chloride diffusion in mortar, *Construction and Building Materials* 141 (2017) 589-597.
2. H. Ben Mansour, L. Dhouibi, H. Idrissi, Effect of Phosphate-based inhibitor on prestressing tendons corrosion in simulated concrete pore solution contaminated by chloride ions, *Construction and Building Materials* 171 (2018) 250-260.

Les communications

1. H. Ben Mansour, L. Dhouibi, H. Idrissi, Preliminary study of the electrochemical behavior of high strength steel in simulated concrete solution in the presence of chloride and Na_3PO_4 , *Corrosion & Materials' Protection (CMP14)*, December 03-06, 2014, Sousse-Tunisia.
2. H. Ben Mansour, L. Dhouibi, H. Idrissi, Evaluation of the trisodium phosphate inhibitor's efficiency against prestressing steel chloride-induced corrosion in concrete pore solution, *European Corrosion Congress (EUROCORR 2016)*, September 11-15, 2016, Montpellier-France.
3. H. Ben Mansour, L. Dhouibi, H. Idrissi, An investigation of reinforcing steel electrochemical behavior in the presence of chloride and phosphate ions using the diffusion cell technique, *Journées d'Electrochimie (JE 2017)*, June 26-29, 2017, Bordeaux-France.
4. H. Ben Mansour, L. Dhouibi, H. Idrissi, Inhibition of prestressing steel chloride-induced corrosion in simulated concrete pore solution, *Corrosion & Materials' Protection (CMP18)*, Nov-Dec 28-01, 2018, Monastir-Tunisia.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : BEN MANSOUR

DATE de SOUTENANCE : Le 28 Novembre 2018

Prénoms : Hela

TITRE : Etude du comportement à la corrosion des armatures tendues dans le béton contaminé par des ions chlorure. Effet anticorrosif d'un inhibiteur à base de phosphates.

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2018LYSEI085

Ecole doctorale : ED Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

RESUME :

La corrosion dans le béton précontraint est considérée parmi les pathologies les plus dangereuses dans le secteur du génie civil. En effet ce phénomène se caractérise par la gravité de ses conséquences économiques et sécuritaires. L'objectif de ce travail consiste à évaluer l'efficacité d'un inhibiteur à base de phosphates $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ contre la corrosion des aciers de précontrainte. L'étude a été d'abord menée en milieu synthétique simulant le béton chloruré sur des armatures tendues à 80% R_m , puis d'une part sur des éprouvettes en mortier précontraint conçues à l'échelle laboratoire, et d'autre part en utilisant la technique de cellule de diffusion pour tester l'efficacité de l'inhibiteur à long terme. Les résultats issus de l'étude réalisée dans le milieu simulant ont révélé que la présence des phosphates entraîne l'augmentation du seuil critique d'amorçage de corrosion localisée $R=[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ jusqu'à la valeur de 5 au lieu de 0,4. Ceci semble être dû à deux actions inhibitrices des phosphates à savoir : la stabilisation de la couche protectrice à base d'oxyde de fer et la précipitation de composés phosphatés très peu solubles qui bloquent les sites anodiques actifs, augmentant ainsi la résistance de l'acier à la corrosion localisée. L'emploi de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en tant qu'adjuvant diminue légèrement la résistance à la compression du mortier. Cependant les composés phosphatés provenant de la réaction de l'inhibiteur avec les hydrates de ciment colmatent les pores du mortier et freinent la diffusion des chlorures. Ceci améliore le comportement à la corrosion des armatures enrobées de mortier précontraint. Enfin, lorsque le triphosphate de sodium est utilisé comme inhibiteur migrateur ou comme moyen de prétraitement des armatures, la technique de la cellule de diffusion a montré son efficacité à long terme, grâce à l'augmentation de la période précédant l'amorçage d'une corrosion localisée, où l'armature est en état passif.

MOTS-CLÉS : armatures tendues – chlorures – mortier précontraint – corrosion – inhibiteur – émission acoustique

Laboratoire (s) de recherche :

MATEIS – UMR CNRS 5510 – INSA de Lyon, 21 Avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne Cedex (France)
Unité de Recherche Mécanique-Energétique UR11ES05 – ENIT, Rue Béchir Salem Belkhiria Campus universitaire, BP 37, 1002, Le Bélvédère 1002, Tunis (Tunisie)

Directeur de thèse: Hassane IDRISSE (MC-HDR à l'INSA de Lyon) et Leila DHOUBI (Professeur à l'IPEIT)

Président de jury : M. Ismaïl Khattech

Composition du jury :

M. Berçot, Patrice	(MC-HDR à l'ENSMM, Rapporteur)
Mme. Besbes Hentati, Salma	(Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte, Rapporteur)
M. Jeannin, Marc	(MC-HDR à l'Université de La Rochelle, Examineur)
M. Khattech Ismaïl	(Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, Examineur)
M. Idrissi, Hassane	(MC-HDR à l'INSA de Lyon, Directeur de thèse)
Mme. Dhoubi, Leila	(Professeur à l'IPEIT, Co-directrice de thèse)

RESUME :

La corrosion dans le béton précontraint est considérée parmi les pathologies les plus dangereuses dans le secteur du génie civil. En effet ce phénomène se caractérise par la gravité de ses conséquences économiques et sécuritaires. L'objectif de ce travail consiste à évaluer l'efficacité d'un inhibiteur à base de phosphates $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ contre la corrosion des aciers de précontrainte. L'étude a été d'abord menée en milieu synthétique simulant le béton chloruré sur des armatures tendues à 80% R_m , puis d'une part sur des éprouvettes en mortier précontraint conçues à l'échelle laboratoire, et d'autre part en utilisant la technique de cellule de diffusion pour tester l'efficacité de l'inhibiteur à long terme. Les résultats issus de l'étude réalisée dans le milieu simulant ont révélé que la présence des phosphates entraîne l'augmentation du seuil critique d'amorçage de corrosion localisée $R = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ jusqu'à la valeur de 5 au lieu de 0,4. Ceci semble être dû à deux actions inhibitrices des phosphates à savoir : la stabilisation de la couche protectrice à base d'oxyde de fer et la formation de composés phosphatés très peu solubles qui bloquent les sites anodiques actifs, augmentant ainsi la résistance de l'acier à la corrosion localisée. L'emploi de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en tant qu'adjuvant diminue légèrement la résistance à la compression du mortier. Cependant les composés phosphatés provenant de la réaction de l'inhibiteur avec les hydrates de ciment colmatent les pores du mortier et freinent la diffusion des chlorures. Ceci améliore le comportement à la corrosion des armatures enrobées de mortier précontraint. Enfin, lorsque le triphosphate de sodium est utilisé comme inhibiteur migrateur ou comme moyen de prétraitement des armatures, la technique de la cellule de diffusion a montré son efficacité à long terme, grâce à l'augmentation de la période précédant l'amorçage d'une corrosion localisée, où l'armature est en état passif.

Mots clés : armatures tendues – chlorures – mortier précontraint – corrosion – inhibiteur – émission acoustique

ABSTRACT:

Corrosion in prestressed concrete is considered among the most dangerous pathologies in the civil engineering sector. Indeed, this phenomenon is characterized by the seriousness of its economic and security consequences. The objective of this work is to evaluate the efficiency of a phosphate based inhibitor $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ against the corrosion of prestressing steels. The study was first conducted on wires tensioned at 80% R_m and immersed in simulating concrete pore solution. Then it concerned, on one hand, prestressed mortar specimens designed on a laboratory scale and, on the other hand, the long term efficiency of the inhibitor using diffusion cell technique. The results obtained from the study carried out in the concrete simulating medium revealed that the presence of the phosphates causes the increase in the critical threshold of localized corrosion initiation $R = [\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$ up to the value of 5 instead of 0.4. This seems to be due to two phosphate inhibiting actions, namely: the stabilization of the iron oxide protective layer and the formation of very insoluble phosphate compounds which block the active anodic sites, increasing prestressing steel resistance to localized corrosion. The use of $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ as an additive slightly reduces the compressive strength of the mortar. However, phosphate compounds resulting from the reaction of the inhibitor with the cement hydrates clog the pores of the mortar and slow down the diffusion of the chlorides. This improves the corrosion behavior of prestressed mortar reinforcement. Finally, when sodium triphosphate is used as a migratory inhibitor or as a means of steel reinforcement pretreatment, the diffusion cell technique has shown its long-term efficiency, thanks to the increase of the period preceding the initiation of a localized corrosion, where the reinforcement is in a passive state.

Keywords: tensioned tendons – chlorides – prestressed mortar – corrosion – inhibitor – acoustic emission