

### Vers une conception plus robuste des systèmes de protection cathodique de l'acier dans le béton armé Simon Deharo

### ► To cite this version:

Simon Deharo. Vers une conception plus robuste des systèmes de protection cathodique de l'acier dans le béton armé. Génie civil. INSA de Toulouse, 2021. Français. NNT: 2021ISAT0021. tel-03622126

### HAL Id: tel-03622126 https://theses.hal.science/tel-03622126

Submitted on 28 Mar 2022

**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.





## En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

Présentée et soutenue par

**Simon DEHARO** 

Le 19 mai 2021

Vers une conception plus robuste des systèmes de protection cathodique de l'acier dans le béton armé

Ecole doctorale : MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés

Spécialité : Génie civil

Unité de recherche :

LMDC - Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse

Thèse dirigée par Raoul FRANCOIS et Stephane LAURENS

Jury

M. Benoît BISSONNETTE, Rapporteur Mme Stéphanie BONNET, Rapporteure M. Karim AIT-MOKHTAR, Examinateur M. Carl REDON, Examinateur M. Raoul FRANCOIS, Directeur de thèse M. Stéphane LAURENS, Co-directeur de thèse

> Membre invité M. Stéphane PANIN

## Remerciements

Qu'est-ce que l'aventure ? C'est avant tout un voyage vers l'inconnu, un élément qui s'étend dans l'espace et le temps, parfois prend des directions droites, obliques, courbes, parfois même s'enroulant autour de lui-même. Au moment où l'on se lance, cet instant où on pose le premier pas sur le chemin de l'aventure, on ne peut être sûr que d'une chose : l'endroit d'où on part. On ne sait pas où cela va nous emmener, quand cela va finir, et qui nous accompagnera tout au long de notre périple. Bien sûr, nombre d'entre nous pensent savoir tout cela lorsqu'ils s'élancent vers l'inconnu. Il arrive que le simple fait de diverger de notre trajectoire initiale constitue à lui seul un riche enseignement. On apprend alors beaucoup des relations humaines ; on apprend surtout à connaître les êtres qui nous accompagnent. Je faisais partie de ceux qui pensaient savoir avec qui ils s'embarquaient dans cette aventure. J'ai donc appris beaucoup.

Je mets donc à profit cette courte opportunité pour adresser mes remerciements aux personnes qui m'ont accompagné tout au long de ma thèse, de mon aventure, que leur contribution soit antérieure à la rédaction de ce mémoire ou non, ponctuelle ou continue, qu'ils m'aient apporté un soutien matériel, émotionnel, spirituel ou technique, qu'ils m'aient suivi et supporté jusqu'à la toute fin ou que nos chemins se soient séparés en cours de route.

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur émérite Raoul François pour sa confiance. Je te suis très reconnaissant de m'avoir permis d'évoluer en grande autonomie dans mes recherches, tout en m'apportant régulièrement une aide bienveillante et expérimentée. Ta maîtrise et ton aisance acquises après tant d'années de recherche dans le domaine de la corrosion – parfois contre vents et marées – m'ont inspiré tout au long de cette aventure, et m'inspirent encore. Cela me pousse à en apprendre toujours davantage, à être curieux de tout, et surtout de garder à l'esprit qu'on n'atteint jamais la science absolue, qu'il demeure toujours quelque chose, quelque part, que l'on ne comprend pas et qui mérite notre attention.

Je tiens à remercier tout aussi chaleureusement le docteur Stéphane Laurens, qui, je m'en doute, désapprouverait probablement l'usage de ce titre. Merci, Stéphane, d'avoir été là depuis le début, et même avant. Je me souviendrai toujours des premiers amphithéâtres de résistance des matériaux, une science qui me paraissait alors opaque et désordonnée, et de comment tu es parvenu à me montrer qu'avec de la maîtrise, tout peut s'éclaircir tout à coup. Tu as tellement contribué au bon déroulement de ma thèse que je ne saurais par où commencer. Devrais-je citer ces sessions théoriques intensives dans des salles de cours vides ? Ces visioconférences jusqu'au bout de la nuit pour faire converger un modèle récalcitrant ? En réalité, comme tu le vois, il y a bien trop à dire que je ne saurais écrire. Je vais donc procéder concisément : merci du fond du cœur.

Je remercie également Stéphane Panin, président de la société R3S, qui a financé cette thèse. Merci de m'avoir fait confiance, merci d'avoir fait confiance à mes deux encadrants, et surtout merci de faire partie de ces industriels qui promeuvent chaque jour l'innovation. Si bien de tes pairs te considèrent comme un irréductible ariégeois, je te vois personnellement comme un explorateur et un pionnier de l'introduction du numérique et de l'expertise dans le domaine de la protection cathodique. À travers toi, j'en profite pour remercier l'intégralité des employés de R3S qui ont chacun, de près ou de loin, contribué au bon déroulement de cette thèse ainsi qu'à l'acquisition de nombreux résultats expérimentaux.

Je remercie bien sûr les membres du jury qui ont accepté de participer à ma soutenance de thèse. Vos remarques et conseils ainsi que nos échanges ont été riches et instructifs. Je remercie mes rapporteurs, Dr. Stéphanie Bonnet et Pr. Benoît Bissonnette, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de thèse ainsi qu'à ma soutenance. Vos remarques et suggestions m'ont été précieuses dans l'amélioration de ce document, que vous découvrez, cher lecteur sous sa forme définitive. Je remercie mes examinateurs, Pr. Karim Aït-Mokhtar et Dr. Carl Redon pour leur attention, et pour avoir suscité eux aussi des discussions passionnées plusieurs heures durant !

Je remercie également un autre professeur émérite, Erick Ringot, qui bien que ne figurant pas sur la liste de mes encadrants de thèse, y a énormément contribué. Sans toi, Erick, il n'y aurait pas de cinquième chapitre à ce mémoire ! Je remercie par la même occasion le docteur Arnaud Dubosc, à l'origine d'un des cas d'étude de ce mémoire lui aussi.

Je remercie enfin les deux directeurs du LMDC qui se sont succédé, les professeurs Alain Sellier et Jean-Paul Balayssac, ainsi que l'ensemble de l'effectif du laboratoire pour m'avoir accueilli pendant mes travaux de recherche. Je crois que pour eux comme pour moi, cette aventure s'est inscrite dans la pure continuité de la précédente qui déboucha sur mon diplôme d'ingénieur.

Je remercie maintenant mes proches et surtout ma famille pour m'avoir soutenu, épaulé, encouragé, tout au long de ce voyage dans l'inconnu. Je sais combien il est parfois difficile de côtoyer un doctorant aux prises avec la rédaction de sa thèse. Merci de l'avoir compris et de m'avoir donné l'énergie et l'amour nécessaires pour poursuivre ma route, même quand celle-ci s'annonçait sinueuse et pentue. J'en profite pour présenter mes excuses à ceux qui m'ont vu disparaître, subitement, un jour sans doute peu lumineux de décembre 2017 lorsque je me suis engagé sur le chemin de l'aventure. Je suis rentré à bon port, maintenant. Certes un peu différent de quand je suis parti, mais sachez que j'ai pensé à vous tout le long, et que je ne vous ai pas oublié !

Comment rédiger une lettre de remerciements sans mentionner mon ami de toujours, mon frère spirituel, le docteur (fraîchement nommé) David Garcia ? Merci d'avoir été là tout le long, merci d'avoir été là avant, et merci d'être encore là après. Merci pour tes conseils de chercheur et d'ami. Tu as tellement fait partie de cette aventure que ce ne serait pas mentir que d'écrire que nous l'avons traversée à deux. J'espère que bien d'autres expériences attendent les deux aventuriers que nous sommes, et j'ai d'ores et déjà hâte de les éprouver à tes côtés !

Je remercie également les personnes à l'origine du succès des deux précédents stages de mon parcours en école d'ingénieur qui aboutirent à cette aventure. Merci à Olivier Lesieutre de m'avoir mis le pied à l'étrier : c'est aussi grâce à toi si je chevauche aujourd'hui le pur-sang capricieux qu'est la R&D en matière de corrosion dans le béton armé. Thank you, Professor Rod Jones, for welcoming me warmly to the CTU at the University of Dundee. We did not get to talk about corrosion at length, but my Scottish experience taught me a lot about being resourceful when dealing with a subject that few have studied – let alone mastered – before us. Thanks also to Professor Niamh Nic Daéid and Dr Craig McKenzie for making this experience possible. Je remercie enfin les personnes qui me furent chères lorsque je me suis embarqué sur les eaux tumultueuses de la recherche mais qui ne sont aujourd'hui plus à mes côtés pour diverses raisons. On peut oublier ceux qui ont décidé d'emprunter une autre voie que la nôtre, mais jamais je n'oublierai ce que vous m'avez apporté lorsque vous étiez là.

Je suis aujourd'hui lancé sur une autre voie navigable, elle aussi en continuité avec la précédente, heureux d'être entouré de nombre de ceux dont les noms ont été cités précédemment. J'ai, je le répète, beaucoup appris humainement de cette aventure – peut-être plus que je n'ai acquis de connaissances scientifiques et technologiques – et je compte bien mettre à profit tout cela au cours de ma carrière professionnelle.

À bientôt,

Simon

## Résumé

**Titre :** Vers une conception plus robuste des systèmes de protection cathodique de l'acier dans le béton armé

**Mots-clés :** Conception Assistée par Ordinateur - Modélisation multiphysique - Jumeau numérique - Corrosion de l'acier dans le béton - Protection cathodique - Optimisation du dimensionnement

La thèse « Vers une conception plus robuste des systèmes de protection cathodique de l'acier dans le béton armé » traite du dimensionnement et de la modélisation de la protection cathodique des structures en béton armé exposées à la corrosion. La prise de conscience des enjeux engendrés par le risque de corrosion a contribué au développement de la protection cathodique des ouvrages en béton armé afin de prévenir les risques associés ou prolonger la durée de vie des structures corrodées. Cependant, la conception de ces systèmes s'appuie sur des règles empiriques simples essentiellement basées sur un retour d'expérience issu d'autres environnements (terre, mer). Or, ces règles ne sont pas réellement étayées par une description physique détaillée des phénomènes mis en jeu.

De nombreuses dispositions de conception telles que l'emplacement du système anodique sur la structure, sa zone d'influence, ou la surface d'acier supposée être protégée sont choisies de manière empirique. L'impact de l'environnement – en particulier des conditions climatiques – n'est pas intégré au dimensionnement. Par conséquent, l'approche actuelle de la conception de la protection cathodique ne permet pas une optimisation efficace du système. En effet, le béton armé est un matériau composite hétérogène multi-phases et les ouvrages construits à partir de celui-ci présentent des géométries très variées. La spatialité et les propriétés physiques de ces systèmes varient donc de manière importante : chaque structure est unique. Le dimensionnement des systèmes de protection cathodique représente alors un véritable problème en 3D.

Dans ce contexte, une conception assistée par ordinateur (CAO) des systèmes de PC, basée sur la modélisation numérique 3D, est nécessaire pour prendre en compte les paramètres influents prédominants et proposer une offre de dimensionnement adaptatif et robuste. L'intégration des spécificités des ouvrages dans les simulations numériques nécessite plusieurs données d'entrée, dont la nature, les méthodes d'acquisition et l'implémentation sont présentées dans ce document. En particulier, l'impact de la température et du degré de saturation sur la cinétique de corrosion et de protection cathodique sont étudiés. Une revue des systèmes de protection cathodique usuels est réalisée, accompagnée d'une étude expérimentale en laboratoire destinée à mesurer leur comportement électrochimique.

Afin d'illustrer l'apport effectif de la modélisation 3D dans le processus de conception de la protection cathodique, une étude de cas est proposée concernant une maquette à taille réelle, en l'occurrence un mur en béton armé de huit mètres carrés équipé d'un système de protection cathodique par courant galvanique surfacique. La structure, spécifiquement conçue pour cette étude, dispose d'une instrumentation électrochimique et climatique. Les données collectées sur site sont complétées par des analyses en laboratoire afin d'alimenter le modèle de calcul. Le modèle numérique ainsi construit, qualifié de jumeau numérique, permet d'évaluer le comportement du système de protection et d'étudier l'influence de l'environnement sur les phénomènes physiques à l'œuvre. La thèse apporte ainsi une contribution utile à l'adaptation de la conception des systèmes de protection cathodique de l'acier dans le béton armé. L'approche n'est pas seulement théorique puisque les lois gouvernant les phénomènes de corrosion et de protection cathodique sont implémentables dans un code de calcul par éléments finis multiphysique. La légitimité de la démarche est éprouvée par des études de cas réels et numériques et des expérimentations de laboratoire.

## Abstract

**Title:** Towards a stronger design of cathodic protection systems for steel in reinforced concrete

**Keywords:** Computer Assisted Design - Multiphysics modelling - Digital Twin - Corrosion of steel in concrete - Cathodic protection - Design Optimisation

The thesis "Towards a stronger design of cathodic protection systems for steel in reinforced concrete" deals with the dimensioning and modelling of the cathodic protection of reinforced concrete structures exposed to corrosion. The awareness of the stakes generated by the risk of corrosion has contributed to the development of the cathodic protection of reinforced concrete structures in order to prevent the associated risks or to extend the service life of corroded constructions. However, the design of these systems is based on simple and empirical rules essentially based on feedback from other environments (soil, sea). However, these rules are not really supported by a detailed physical description of the phenomena involved.

Many design dispositions such as the location of the anodic system on the structure, its zone of influence, or the steel surface supposed to be protected are chosen empirically. The impact of the environment - in particular climatic conditions - is not integrated into the design. Consequently, the current approach to the design of cathodic protection does not allow an efficient optimisation of the systems. Indeed, reinforced concrete is a heterogeneous multi-phase composite material and the structures built from it material have very varied geometries. The spatiality and the physical properties of these systems therefore vary significantly: each structure is unique. The dimensioning of cathodic protection systems therefore represents a real 3D problem.

In this context, a computer-aided design (CAD) of the PC systems, based on 3D digital modelling, is necessary to take into account the predominant influential parameters and to propose an adaptive and robust dimensioning offer. The integration of the specificities of structures in numerical simulations requires several input data, whose nature, acquisition methods and implementation are presented in this document. In particular, the impact of temperature and degree of saturation on corrosion and cathodic protection kinetics are studied. A review of the usual cathodic protection systems is carried out, along with an experimental laboratory study intended to measure their electrochemical behaviour.

In order to illustrate the effective contribution of 3D modelling in the design process of cathodic protection, a case study is proposed concerning a full-scale model, in this case an eight square metre reinforced concrete wall equipped with a sacrificial cathodic protection system. The structure, specifically designed for this study, features electrochemical and climatic instrumentation. The data collected on site is supplemented by laboratory analyses to provide input to the numerical simulations. The model thus constructed, described as a digital twin, makes it possible to evaluate the behaviour of the protection system and to study the influence of the environment on the ongoing physical phenomena.

The thesis thus makes a useful contribution to the adaptation of the design of cathodic protection systems for steel in reinforced concrete. The approach is not only theoretical since the laws governing the phenomena of corrosion and cathodic protection can be implemented in a multiphysical finite element calculation code. The legitimate basis of the approach is proven by real and digital case studies and laboratory experiments.

## Table des matières

1.1 Notions générales sur les systèmes	de corrosion dans le béton armé 21
1.1.1 Phénoménologie	
1.1.1.1 États de l'acier d'armature dans	s les bétons21
1.1.1.1.1 État passif de l'acier dans le	e béton21
1.1.1.1.2 État actif de l'acier dans le	béton : initiation de la corrosion22
1.1.1.2 Fondements théoriques et typo 2.5	logie de la corrosion de l'acier dans le béton armé
1.1.1.2.1 Notion d'électrode réversit	ole25
1.1.1.2.2 Couplage de deux électrode	es réversibles : corrosion uniforme29
1.1.1.2.3 Couplage de deux électrode	es « mixtes » : corrosion localisée
1.1.1.3 Polarisation d un systeme elect	rochimique de corrosion et mésure de la loi de
comportement a l'interface	
1.1.1.4 Facteurs innuents de la cinetique	u du hóton 42
1.1.1.4.1 Champ de saturation en ea 1.1.1.4.2 Champ de résistivité électr	440 beton $42$
1.1.1.4.3 Diffusion du dioxygène au	travers du béton 43
1.1.2 Métrologie usuelle de la corrosion p	ar techniques électrochimiques
1.1.2.1 Cartographie de potentiel en su	rface du béton44
1.1.2.2 Mesure de résistance de polaris	ation linéaire46
1.1.2.3 Analyses physicochimiques sur	prélèvements48
1.1.2.4 Mesure de résistivité électrique	du béton49
1.2 Systèmes de protection cathodique	de l'acier dans le béton52
1.2.1 Réactions anodiques en PCCG et PC	CI53
1.2.1.1 Protection cathodique par cour	ant galvanique (PCCG)53
1.2.1.2 Protection cathodique par cour	ant imposé (PCCI)55
1.2.2 Technologies de Protection Cathodi	que par Courant Galvanique (PCCG) appliquées
aux structures aériennes	
1.2.2.1 PCCG par anodes surfaciques et	longitudinales57
1.2.2.2 PCCG par anodes discrètes	
1.2.2.2.1 Systèmes installés sur les a	rmatures
1.2.2.2.2 Systemes en chapelet ou «	peigne »
1.2.2.3 Durée de vie d'un système de p	rotection galvanique
1.2.5 Systemes de Protection Cathodique	62
1.2.3.1 Systemes a base de titale MMO	63
1.2.3.2 Alimentation des systèmes de F	PCCI 63
1.2.4 Notion de résistance anodique et m	éthodes usuelles de prédiction
1.2.5 Effets secondaires indésirables de la	a protection cathodique
1.2.6 Effets secondaires favorables de la p	protection cathodique66
1.3 Contexte normatif du diagnostic de	corrosion et de la protection cathodique
dans le secteur béton	
1.3.1 Diagnostic de corrosion	
1.3.1.1 Cartographie de potentiel	
1.3.1.2 Mesure de résistance de polaris	ation linéaire70
1.3.1.3 Mesure de la résistivité du béto	n72

	1.3.2	Dimensionnement et mise en œuvre de la protection cathodique	74
	1.3.3	Évaluation de performance de la protection cathodique	76
	1.3.4	Contrôle du niveau de protection cathodique	79
	1.3.5	Certification	81
	1.4 A	pproche générique actuelle du dimensionnement de la protection catho	dique
et ses	limites 8	4	
	1.4.1	Hypothèses fortes	
	1.4.2	Méthodes de calcul	85
	1.4.3	Limites de l'approche générique actuelle	
	1.5 M	lodélisation et simulation numérique de la corrosion de l'acier dans le b	éton et
des sy	stèmes d	e protection cathodique	
	1.5.1	Corrosion de l'acier dans le béton	
	1.5	1.1 Modèle électrochimique	
	1	.5.1.1.1 Phénomènes électriques dans le volume	
	]	.5.1.1.2 Phénoménes électrochimiques aux interfaces	
	1.5	1.2 Transport du dioxygène	
	1.5	1.3 I ransfert thermique	91
	1.5	1.4 Modele multiphysique	92
	1	<b>15.1.4.1</b> Limitation de la cinetique electrochimique à l'interface	92
	1 5 2		92
	1.5.2	21 Systèmes de Protection catholique	
	1.5.	2.1 Systèmes de PCCU	
	1.5	2.2 Systemes de l'Oci	
	1.6 C	onclusion	95
2	CAO	de la protection cathodique : enjeux, données d'entrée et cas d'étu	de 97
	21 I	$\sim CAO$ , une entreche de dimensionnement nen cénérique des quetèmes	da
protec	Z.I L	a CAO : une approche de dimensionnement non generique des systemes odique.	ue 
protec			
	2.2 II	ntégration des spécificités géométriques de l'ouvrage	100
	2.3 D	lagnostic de l'état de corrosion initial	102
	2.3.1	Cartographies de potentiel	
	2.3	1.1 Protocole expérimental	
	2.3	1.2 Biais de mesure majeur à intégrer dans l'approche de CAO	
	2.3.2	Analyses destructives sur prélèvements : chlorures, carbonatation, propriétés	;
élec	triques, po	prosité	
	2.4 C	onditions d'exposition environnementale de l'ouvrage	109
	2.4.1	Facteurs de risque environnementaux : norme NF EN 206	109
	2.4.2	Champ de saturation, disponibilité en dioxygène et variabilité saisonnière	
	2.4.3	Champ de température et variabilité saisonnière	
	2.5 P	ropriétés de transfert du béton	114
	2.5.1	- Résistivité électrique	
	2.5.2	Transferts de masse et transferts thermiques	115
	2.6 C	omportement électrochimique de l'acier in situ	116
	2.6.1	Mesure en laboratoire sur prélèvements avec acier	
	2.6.2	Essai de polarisation du réseau d'armatures en place : exemple d'application e	en

laboratoire 117

2.6.3 Essai de polarisation du réseau d'armatures en place : exemple d'application	ı in situ -
Piscine Galin (Bordeaux)	
2.6.3.1 Protocole expérimental in situ et inversion numérique	
2.6.3.1.1 Cartographie de potentiel	
2.6.3.1.2 Polarisation du réseau d'armatures	
2.6.3.2 Résultats d'inversion des tests de polarisation EPR	
2.6.4 Prise en compte du système anodique en CAO de la protection cathodique	
2.7 Cas d'étude : optimisation géométrique du système de protection de po	utres en
zone maritime	128
2.7.1 Géométrie du système : poutres sous quai	
2.7.2 Approche de simulation numérique	
2.7.3 Optimisation d'un système de PCCG	
2.7.3.1 Configurations étudiées	
2.7.3.2 Résultats numériques	
2.7.4 Résistance anodique d'un système de PCCI et confrontation aux méthodes d	e calcul
analytiques 136	
2.7.4.1 Configurations étudiées	
2.7.4.2 Résultats numériques	
2.7.4.3 Confrontation des résultats numériques avec la formule analytique de S	unde 139
2.8 Conclusion	
	4.40
<i>3 Influence des parametres climatiques sur les systèmes electrochimiqu</i>	ies 143
3.1 Influence théorique des paramètres climatiques	143
3.1.1 Paramètres d'interface	
3.1.1.1 Paramètres réversibles	
3.1.1.1.1 Potentiels d'équilibre réversible	
3.1.1.1.2 Coefficients de Tafel	
3.1.1.1.3 Densités de courant d'échange (densité de courant à l'équilibre)	147
3.1.1.1.4 Effet de la température sur le système Fer-Dioxygène (Fe-O <sub>2</sub> )	
3.1.1.2 Paramètres mixtes	151
3.1.1.2.1 Potentiel d'équilibre mixte	
3.1.1.2.2 Densité de courant du système mixte Fe-O <sub>2</sub>	
3.1.2 Paramètres propres à l'électrolyte	154
3.1.2.1 Résistivité électrique du béton	154
3.1.3 Coefficient de diffusion du dioxygène	155
3.2 Étude expérimentale des effets thermiques sur les caractéristiques	
électrochimiques de l'acier passif et la résistivité du béton	159
3.2.1 Protocole expérimental	
3.2.2 Influence de la température et du degré de saturation sur la résistivité du be	éton163
3.2.3 Influence de la température et du degré de saturation sur les paramètres	
électrochimiques de l'acier dans le béton armé	
3.2.3.1 Influence des conditions de température et de saturation sur les courbe	s de
polarisation 167	5 de
3232 Influence des conditions de température et de saturation sur les param	ètres de
Butler-Volmer 170	
3.2.3.2.1 Influence sur le potentiel mixte Ecorr	
3.2.3.2.2 Influence sur la densité de courant de corrosion icorr	
$32.32.3$ Discussion relative aux pentes de Tafel ( $\beta_{r}$ et $\beta_{r}$ )	174
3.3 Lonciusion	

4 Étude	e du comportement électrochimique des systèmes anodiques	177
4.1 D	escription du protocole expérimental	178
4.2 C	aractérisation des mortiers utilisés	180
4.3 C	aractérisation des anodes	183
4.3.1	Anodes galvaniques	
4.3.	1.1 Galvastar	
4	.3.1.1.1 Éprouvettes et protocole	
4	.3.1.1.2 Surface d'échange	
4	.3.1.1.3 Dispositif expérimental	
4		
4.3.	1.2 Anodes DAS	
4	.3.1.2.1 Éprouvettes	
4	A.3.1.2.2 Courbes de polarisation	
4.3.	1.3 Anodes de la gamme XP	
4	.3.1.3.1 Éprouvettes	
4	A.1.3.2 Surface d'échange	
4	A.3.1.3.3 Courbes de polarisation	
4.3.	1.4 Anodes de la gamme CC®	
4	v.3.1.4.1 Éprouvettes	
4		
4	A.1.4.3 Courbes de polarisation	
4.3.	1.5 Comparaison des comportements électrochimiques des systèmes anodi	ques
testés	210	
4.3.2	Système anodique de PCCI : titane MMO	
4.3.	2.1 Eprouvettes	213
4.3.	2.2 Courbes de polarisation	
4.4 C	onclusion	216
5 Valida	ation de l'approche de CAO d'un système de protection galvaniqu	1e :
étude d'une maq	uette expérimentale	217
5.1 C	onception et réalisation de la maquette	
511	Composants principaux	217
5.1.1	Instrumentation	220
5.1.2	21 Instrumentation électrochimique	220
5.1.	2.2 Mesure de la température de la résistivité électrique de la saturation du	ı héton
011	221	1 Decom
5.1.3	Vérifications	222
5.1.4	Génération d'un site de corrosion active	
5.1.5	Mise en œuvre du système de protection cathodique galvanique	225
5.1.	5.1 Feuilles de zinc collées en surface du béton (ZLA)	
5.1.	5.2 Revêtements de protection étanches	
5.1.6	Système de monitoring	
5.2 C	aractérisations préliminaires en laboratoire	228
5.2.1	Porosité du béton accessible à l'eau	
5.2.2	Caractéristiques électrochimiques de l'acier dans le béton utilisé	
5.3 E	xploitation des données expérimentales	231
5.3.1	Estimation de la résistivité et de la saturation du béton par les cellules de m	esure
internes	231	

5.3.2	5.3.2 Influence de la température sur le courant délivré par le système de PCCG		
5.3.3	Influ	ience de la température sur le potentiel mesuré par le système de référenc	es.239
5.3.4	Éval	uation expérimentale de la performance	244
5.3.4	4.1	Critères normatifs (potentiel)	245
5.3.4.2		Évaluation de la performance du système par atténuation du courant de	
corrosion		246	
5.4 Si	imula	tions numériques	248
5.4.1	Mod	lèle (jumeau numérique)	248
5.4.	1.1	Implémentation des caractéristiques électrochimiques des composants	249
5	.4.1.1	.1 Caractéristiques électrochimiques de l'acier et du système de PCCG (Z	ĽLA)
		249	
5	.4.1.1	.2 Implémentation	250
5.4.	1.2	Champs de saturation et de température	251
5.4.	1.3	Champs de résistivité et de concentration en dioxygène	252
5.4.2	Rési	ultats numériques et confrontation aux observations expérimentales	255
5.4.	2.1	Corrélation entre densité de courant de protection et température	255
5.4.	5.4.2.2 Influence de la température sur la polarisation induite par la PCCG2		256
5.4.	2.3	Évaluation de la performance du système par atténuation du courant de	
corrosion		258	
5.5 Co	onclu	ision de l'étude	260

## Introduction générale

Dès la découverte et l'utilisation massive du cuivre, du bronze, puis du fer, l'Humanité a pris conscience du phénomène de corrosion. Les Romains, par exemple, alliaient cuivre et étain (bronze) afin de limiter la corrosion de leurs outils. Cette technique empirique fut perpétuée jusqu'au début du Moyen Âge [1].

Pendant de nombreux siècles, la corrosion semble pourtant avoir suscité peu de curiosité scientifique. La conception de la corrosion en tant que phénomène électrochimique a été exprimée tardivement, dans un article publié en 1819 attribué à l'auteur français Louis Jacques Thénard, découvreur du peroxyde d'hydrogène un an plus tôt. Les recherches de Faraday, notamment celles menées entre 1834 et 1840, ont mis en évidence quant à elles le lien essentiel entre l'action chimique et la génération de courants électriques [2]. L'un des chapitres les plus intéressants de l'œuvre de Faraday concerne l'étude de la passivité des métaux.

Ce n'est donc qu'au début du XIX<sup>ème</sup> siècle que les conséquences économiques de la corrosion émergèrent parmi les sujets de préoccupation majeurs de la révolution industrielle. Par exemple, la British Association for the Advancement of Science a offert des subventions pour étudier l'action de l'eau et de la température sur le fer forgé en 1837 [3]. C'est ainsi que les procédés et notamment les revêtements anticorrosion apparurent comme une source considérable d'économies. Parallèlement, le concept de protection cathodique (PC) fut décrit pour la première fois par Sir Humphry Davy en 1824. Une première application de cette technologie a été mise en œuvre sur le navire HMS Samarang au cours de la même année sur la base d'anodes sacrificielles en acier protégeant la coque en cuivre du vaisseau [4]. Cependant, ce type de PC aux capacités limitées tarda à se développer pour des raison économiques et technologiques, la découverte de nouveaux alliages sacrificiels plus efficaces étant nécessaire. Aujourd'hui, la protection cathodique dite « sacrificielle » ou « par courant galvanique » (PCCG) de la coque des navires est assurée par des pains de métaux ou alliages sacrificiels fixés dans des réservations spécifiquement prévues à cet effet.

L'efficacité de la protection cathodique par courant imposé (PCCI) impliquant un générateur électrique a quant à elle été démontrée au début des années 1940 dans le secteur des structures métalliques enterrées. La PC fut appliquée à un ancien réseau de tuyauterie de gaz naturel affecté de nombreuses fuites provoquées par la corrosion du métal. La réduction du nombre de ces fuites immédiatement après l'installation du système de protection cathodique fut considérable. En ce qui concerne le secteur du béton armé, la PCCI fut appliquée pour la première fois sur une poutre de support de pont en 1959 par R. F. Stratfull et al. [5]. Un système plus avancé a ensuite été installé sur un tablier de pont en 1974 par les mêmes chercheurs [6]. Il est important de noter que le système anodique utilisé dans les deux cas n'était qu'une adaptation à la géométrie de la structure des systèmes classiques de PCCI utilisés pour les canalisations enterrées.

Depuis lors, même si des avancées technologiques importantes ont été observées dans le domaine du béton armé, il demeure que l'approche conceptuelle de la protection cathodique dans ce secteur est souvent calquée sur celle adoptée dans les secteurs terre et mer. Or, la complexité du contexte béton armé nécessite le développement de techniques spécifiques de maintenance électrochimique. Contrairement au secteur mer, le béton est un matériau résistif, ce qui interdit de nombreuses hypothèses simplificatrices pourtant valides pour les structures métalliques immergées. D'autre part, la complexité géométrique des éléments métalliques contenus dans le béton interdit d'autres hypothèses valides pour les structures métalliques enterrées, s'agissant majoritairement de canalisations de section constante et de grande longueur.

Ainsi, malgré une compréhension basique et empirique de la phénoménologie des techniques de protection cathodique, leur niveau de maîtrise scientifique et technique n'est toujours pas satisfaisant malgré de nombreuses années de recherches et de développements conduits parallèlement par de nombreux chercheurs et concepteurs de systèmes anodiques. En particulier, les textes normatifs rédigés afin d'encadrer les travaux de réparation des structures en béton armé exposées à la corrosion proposent des critères génériques d'évaluation de la performance de la PC décorrélés du niveau de complexité des systèmes électrochimiques en question. La chaîne de réhabilitation entière (conception, application, contrôle, évaluation et suivi) nécessite alors une remise en question profonde, quasiment dogmatique.

Cette remise en question porte principalement sur la prise en compte du caractère tridimensionnel de l'ensemble des phénomènes physiques impliqués à la fois dans la corrosion de l'acier dans le béton armé mais aussi dans les systèmes de maintenance par protection cathodique. Un petit nombre d'équipes de recherche internationales ont initié ce changement profond et indispensable il y a une vingtaine d'années, convaincus de la complexité des problématiques auxquels ils étaient confrontés. Ce changement de paradigme passe par le recours aux simulations numériques 3D pour relever le défi technique auquel ils font face. Ce nouveau courant de pensée a conquis de nouveaux adeptes à travers le monde. Le développement de la simulation numérique pour la conception de la protection cathodique connait ainsi un essor important, mais il reste encore quelques efforts à produire pour atteindre un niveau satisfaisant de maîtrise scientifique et technique dans le domaine de l'anticorrosion des structures.

Cette introduction générale a pour objectif de replacer la corrosion des infrastructures dans son contexte économique, social et environnemental afin de justifier le développement nécessaire du niveau de maîtrise scientifique et technique de la conception des systèmes de PC. La thèse développée ci-après s'attache quant à elle à démontrer le potentiel d'un outil de simulation numérique en matière d'interprétation du suivi des installations implantées sur site et de prédiction de leur comportement – notamment sous l'influence des variations de température – dans une démarche globale de conception assistée par ordinateur de la protection cathodique.

### A. Les enjeux liés à la corrosion des structures en béton armé

De nos jours, la corrosion est devenue un sujet de préoccupation majeur. Au cours des trois dernières années, la corrosion des armatures est en effet impliquée dans plusieurs sinistres de grande ampleur, suscitant un émoi à l'échelle internationale. On peut évidemment citer l'effondrement du pont Morandi à Gênes le 14 août 2018 [7], [8]. Cette catastrophe en particulier a engendré une prise de conscience collective massive et révélé l'impact économique, sociétal et environnemental de la dégradation prématurée des ouvrages de génie civil provoquée par la corrosion des armatures dans le béton armé.

La maîtrise de la corrosion constitue naturellement un enjeu économique. En effet, tous secteurs industriels confondus, le coût total induit par la corrosion dans les pays développés est

de l'ordre de 4% du PIB, devançant d'autres menaces pourtant plus médiatisées comme le tabagisme, l'obésité et la pollution de l'air. Ce propos est illustré sous la forme d'un histogramme par Garcia [9] sur la base des travaux de Angst [10]. Concernant la corrosion, la moitié du coût global est imputable aux seules infrastructures.



*Figure 1 : Comparaison du coût économique total de la corrosion avec ceux engendrés par d'autres fléaux dans les pays développés (PDEM)* [9]

L'impact de la corrosion commence à être mesuré par différents organismes dans divers pays ; certains d'entre eux prévoient d'ores-et-déjà d'y allouer des budgets conséquents. Par exemple, le coût de la corrosion aux Émirats Arabes Unis (EAU) devrait s'élever à 13,5 milliards de dollars par an, ce qui représente 5 % du PIB des EAU [11]. En France, à la suite de la catastrophe du pont Morandi, une mission d'information a été commandée par le Sénat afin d'évaluer l'état des ponts du Réseau Routier National (RRN). Il en ressort qu'un tiers des ponts auscultés nécessite des réparations au cours des prochaines années ; un dixième d'entre eux est dans un mauvais état structurel, jugé problématique pour la sécurité des usagers [12]. Aux États-Unis, Joe Biden souhaite allouer 110 des 1200 milliards de dollars de son plan d'infrastructures pour des rénovations du réseau de routes et de ponts américains (40 milliards pour ces derniers) [13].

Les enjeux associés à la corrosion des structures de génie civil ne sauraient évidemment être résumés au seul volet économique. En effet, en cas de sinistre, les pertes humaines et les troubles sociaux peuvent être considérables. Les catastrophes induites par la corrosion sont notamment responsables de pertes humaines importantes, 43 morts pour le seul viaduc génois. Au-delà des vies humaines perdues ou des blessés plus nombreux encore, on constate l'émergence d'un sentiment d'insécurité grandissant et d'une certaine défiance à l'égard des organismes responsables de la gestion des ouvrages.

Outre les problématiques évidentes de sécurité, la corrosion a également des répercussions sur la qualité de vie des usagers. Les bouleversements associés à l'effondrement du pont Morandi, par exemple, peuvent être quantifiés du point de vue de la dégradation du trafic

routier : le seul itinéraire de substitution possible impliquait nécessairement la traversée de l'agglomération de Gênes. Ainsi, plusieurs centaines de milliers d'habitants de la ville ont été affectés quotidiennement par la déviation du flux autoroutier ; les poids lourds, quant à eux, virent leur itinéraire rallongé de plusieurs heures. À cet alarmant bilan s'ajoute l'évacuation de plusieurs centaines de logements impactés par la chute de débris du viaduc.

Face au constat des conséquences économiques et sociétales de la corrosion des structures en béton armé, il pourrait paraître naturel de prime abord de proposer une démolition complète des ouvrages vieillissants pour les reconstruire à l'aide de matériaux et de technologies plus performants dans le temps. Cette stratégie pose cependant un problème environnemental majeur. En effet, la construction de structures en béton armé contribue fortement à l'émission de dioxyde de carbone et subséquemment au changement climatique. De manière générale, l'industrie de la construction, et plus particulièrement du ciment, est au rang des activités les plus polluantes. En 2019, l'activité liée au béton émettait 2,9 gigatonnes de CO<sub>2</sub> soit 5,6% des 51,8 Gt émises par l'Humanité cette année-là [14] (Figure 2). En tenant compte de la production de fer et d'acier, on peut y ajouter 3,7 Gt supplémentaires, une part significative étant consommée par les activités de construction civile. Associées à l'explosion de la consommation de béton et d'acier à travers le monde, les émissions de CO<sub>2</sub> induites par les activités de construction deviennent ainsi un problème environnemental majeur. En 20 ans, la consommation mondiale de béton a été multipliée par 3 [15]. À elle seule, la Chine a produit 6,6 Gt de béton entre 2011 et 2013, soit près de 150 % de la production des États-Unis au cours du 20<sup>e</sup> siècle entier (4,5 Gt entre 1901 et 2000)[16].



*Figure 2 : Répartition par types d'industrie des émissions de dioxyde de carbone dans le monde en 2019 – source : United Nations Environment Programme (UN), 2019*[14]

Au-delà de la problématique liée à l'émission de dioxyde de carbone lors de la production de ciment et d'acier, la consommation de sable et d'eau constitue également un enjeu environnemental fort. Le sable utile au domaine de la construction ne concerne en effet qu'une partie limitée du sable total disponible. L'extraction massive de sable le long des côtes et des lits de rivière pose notamment un problème important de sauvegarde des écosystèmes. Il en est de même lorsque cette ressource naturelle non renouvelable est collectée directement par dragage depuis les fonds marins. Un rapport du United Nations Environment Programme (UNEP) a estimé en 2019 que la consommation de sable avait doublé entre 2013 et 2019 [17].

Enfin, l'utilisation de l'eau dans la production mondiale de béton en 2012 représente 9 % des prélèvements mondiaux d'eau industrielle (soit environ 1,7 % du total des prélèvements d'eau mondiaux). L'enjeu associé à cette ressource est à la fois environnemental et sociétal : en effet, les prélèvements mondiaux sont de plus en plus réalisés dans des zones géographiques pauvres en eau. Une projection de la consommation en eau pour la construction mesurée en 2012 a été publiée dans la revue Nature [18]. En 2050, 75 % de la demande en eau pour la production de béton sera prélevée dans des régions en état de stress hydrique.

Face à ces enjeux environnementaux, la stratégie de démolition/reconstruction des infrastructures vieillissantes apparait clairement inadaptée, voire nuisible. La préservation des structures existantes au moyen de technologies efficientes constitue alors la seule stratégie pertinente du point de vue environnemental.

### B. La protection cathodique, une technique de maintenance électrochimique au long terme

La problématique de dégradation prématurée des ouvrages de génie civil exposés à la corrosion peut être efficacement gérée par une maintenance adéquate, un suivi scrupuleux de l'état de l'ouvrage et des travaux de réparation le cas échéant. Il existe plusieurs méthodes et techniques de réhabilitation des ouvrages corrodés ; outre les réparations traditionnelles visant à remplacer les parties défectueuses de l'ouvrage, les techniques de maintenance électrochimique permettent de ralentir voire d'annihiler la cinétique de la corrosion des armatures. On compte aujourd'hui trois techniques principales de maintenance électrochimiques : extraction électrochimique des chlorures, réalcalinisation, et protection cathodique. Les deux premières technologies sont des traitements de court terme : en effet, elles consistent à appliquer un traitement intense sur une courte durée dans le but de rétablir un environnement favorable à l'acier dans le béton armé. La déchloruration vise à extraire les chlorures des structures contaminées ; la réalcalinisation consiste à relever le pH d'un béton carbonaté. Une fois l'environnement du réseau d'armatures jugé sécuritaire à l'aide de mesures complémentaires, le système de traitement est retiré.

La protection cathodique, en revanche, consiste à contrer la cinétique naturelle de corrosion tout au long de la durée de vie de l'ouvrage. Dans le système libre, c'est-à-dire non protégé, le mécanisme de corrosion détaillé ultérieurement consiste en un transfert d'électrons de sites anodiques (zones localisées de dissolution de l'acier) vers des sites cathodiques (zones d'acier protégées par l'apport d'électrons). Un système de protection cathodique permet alors de fournir des électrons en quantité suffisante aux sites cathodiques, en lieu et place des sites anodiques à la surface de l'acier. Cette source d'électrons additionnelle (système anodique de PC), permet de diminuer voire d'annihiler la réaction d'oxydation du fer. Cette technologie est donc considérée comme un traitement électrochimique au long terme. Au-delà de l'effet protecteur direct, la technique de PC présente plusieurs effets secondaires favorables à la stabilité électrochimique de l'acier dans le béton (déchloruration lente par effet de champ électrique et

réalcalinisation lente de l'environnement immédiat des aciers dans le béton). Elle est de plus compatible avec la majorité des techniques de réparations structurelles.

Cette thèse est centrée sur l'étude de cette dernière technologie. La réaction anodique en protection cathodique consiste soit à oxyder un métal sacrificiel moins noble que l'acier (PCCG), soit à fournir les électrons nécessaires par le biais d'un système anodique durable associé à un générateur électrique (PCCI). Le support physique de la réaction anodique est communément appelé « anode ». Les différentes anodes peuvent êtres de constitution et de forme très variées, et feront l'objet d'un paragraphe propre.

# C. Intérêt de la conception assistée par ordinateur des systèmes de protection cathodique et objectifs de la thèse

Le secteur de la réparation et de la maintenance des ouvrages exposés à la corrosion est en évolution technologique constante dans l'optique de faire face aux défis économique, sociétal et environnemental qui s'annoncent. Un premier axe de progression du secteur est d'améliorer la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu. Un deuxième axe est porté sur l'amélioration des techniques de diagnostic. Le troisième axe de développement concerne l'évolution des techniques de maintenance en elles-mêmes. Parmi ces techniques, on trouve principalement l'ensemble des méthodes de maintenance électrochimique, dont la protection cathodique. Comme évoqué, une voie d'amélioration de ces techniques est le recours à des outils de simulation numérique adaptés, développés sur la base de campagnes de recherche vouées à une compréhension avancée des phénomènes physiques. En effet, si de nombreuses solutions techniques ont été mises au point de façon empirique pour lutter contre le phénomène naturel de corrosion des armatures, de nombreux travaux récents montrent la nécessité de construire des modèles numériques tridimensionnels pour prédire le comportement de systèmes de corrosion et/ou de maintenance électrochimique [9], [19]-[23]. Le dimensionnement rigoureux d'une installation de protection cathodique ne peut négliger la spatialisation du problème physique. La tendance actuelle est donc au développement de jumeaux numériques électrochimiques des structures comme socle de conception des solutions de maintenance électrochimique.

La thèse « Vers une conception plus robuste des systèmes de protection cathodique de l'acier dans le béton armé » s'inscrit dans cet axe de développement et apporte une contribution fondée sur deux objectifs principaux :

- 1) Démontrer la faisabilité et la pertinence de l'approche de conception assistée par ordinateur des systèmes de protection cathodique ;
- 2) Démontrer et prendre en compte l'effet majeur de la température sur ces systèmes.

Un premier chapitre à vocation bibliographique aborde les notions générales sur les systèmes de corrosion dans le béton armé et l'approche actuelle, qualifiée de classique, de la protection cathodique des structures, incluant technologies, contexte normatif et analyse critique. Il présente également les concepts généraux de modélisation des phénomènes en jeu.

Le deuxième chapitre est consacré à la mise en évidence des enjeux et des données d'entrée de la conception assistée par ordinateur des systèmes de protection cathodique. Il

présente également un premier cas d'étude pédagogique voué à mettre en évidence la richesse d'une approche de CAO en matière d'ingénierie de la PC.

Un troisième chapitre s'attache tout d'abord à étudier de façon théorique l'incidence des paramètres climatiques sur le fonctionnement d'un système de protection cathodique, et en premier lieu l'effet de la température. Il présente ensuite un ensemble de résultats expérimentaux, montrant notamment l'effet prépondérant de la température sur la résistivité électrique du béton.

Le quatrième chapitre vise notamment à enrichir la base de données utiles pour la conception assistée par ordinateur des systèmes de protection cathodique. Il traite des comportements électrochimiques de différents systèmes anodiques mesurés expérimentalement.

Enfin, le cinquième chapitre de la thèse démontre la validité et la pertinence d'une approche de conception assistée par ordinateur des systèmes de protection cathodique. À cet effet, une maquette instrumentée en béton armée à l'échelle 1:1 a été conçue et réalisée spécifiquement (mur de 4m x 2m x 0.2m), incluant une zone corrodée et deux lits d'armatures. Un système de protection cathodique sacrificiel a été installé et monitoré pendant plusieurs mois. La maquette est conservée en conditions extérieures et donc sujette aux fluctuations météorologiques. En parallèle, un jumeau numérique électrochimique de cette expérience a été développé. Les résultats des prédictions numériques sont alors confrontés aux données expérimentales issues du système de monitoring mis en œuvre dans la maquette.





# Approche actuelle de la conception des systèmes de protection cathodique

L'optimisation du processus global de dimensionnement, de mise en œuvre et de vérification des systèmes de maintenance électrochimique requiert une description précise des phénomènes physiques mis en jeu. Ce chapitre présente donc une synthèse bibliographique détaillant les phénomènes se produisant au sein des systèmes de corrosion et de maintenance électrochimique dans le béton armé.

Les opérations d'ingénierie relative à la corrosion de l'acier dans le béton armé peuvent être décomposées en quatre étapes se succédant dans le temps :

- l'étude et la prédiction de l'initiation, incluant l'identification des causes,
- la détection des sites actifs une fois le processus initié et la caractérisation de leur cinétique d'avancement (diagnostic),
- le cas échéant, une éventuelle étude de capacité portante résiduelle,
- et enfin les actions préventives et/ou curatives (réparations, renforcement, maintenance électrochimique) opérées afin de l'atténuer, voire de l'inhiber.

L'initiation de la corrosion dans le béton armé peut être causée par deux facteurs : la diffusion d'ions chlorures (notés Cl<sup>-</sup>) dans la matrice cimentaire et la carbonatation avancée du béton d'enrobage. Si cette phase d'initiation ne sera pas développée au sein de cette thèse, il est toutefois utile d'étudier dans un premier temps les phénomènes impliqués afin d'acquérir une bonne compréhension de cette étape préliminaire du processus de corrosion dans le béton armé.

Les systèmes étudiés au cours des travaux qui s'ensuivent présentent un certain degré de complexité et mêlent des domaines scientifiques divers. Cet état de l'art a donc pour but, dans un second temps, d'identifier distinctement les différentes composantes physiques des systèmes de corrosion. Les phénomènes à l'œuvre dans de tels systèmes et décrits dans la littérature peuvent être classifiés de la manière suivante :

- Phénomènes électrochimiques à l'interface : mécanismes d'oxydoréduction et modèles physiques associés ;
- Transport électrique ionique : résistivité électrique du milieu électrolytique, soit la solution interstitielle du béton ;
- Transport des espèces réactives, telles que le dioxygène, au travers du réseau poreux jusqu'au siège des réactions anodique et cathodique. Cet apport est régi par des lois de diffusion.

Un aspect supplémentaire viendra compléter cette étude phénoménologique : l'influence des conditions climatiques sur l'ensemble des phénomènes. En effet, les variations saisonnières des conditions météorologiques peuvent impacter le comportement des systèmes électrochimiques étudiés.

Les phénomènes cités jusqu'ici concernent les systèmes de corrosion libre, c'est-à-dire de corrosion en l'absence de tout système de maintenance électrochimique. La description des systèmes de corrosion sous protection cathodique nécessite seulement l'ajout de nouvelles conditions aux limites. Les phénomènes électrochimiques à l'interface entre le système anodique de protection cathodique et le béton seront décrits dans un troisième temps.

On distingue deux familles de techniques de protection cathodique, et conséquemment deux types de réaction électrochimiques à décrire :

- Les systèmes de protection cathodique par courant galvanique (PCCG), reposant sur le couplage galvanique naturel (spontané) entre l'acier à protéger et un métal sacrificiel plus électronégatif (moins noble); le métal sacrificiel s'oxyde, produisant continument des électrons au bénéfice du métal à protéger;
- Les systèmes de protection cathodique par courant imposé (PCCI), reposant sur l'oxydation forcée de molécules d'eau à l'interface anode-béton à l'aide d'un générateur de courant externe.

Une fois la description de ces phénomènes réalisée, il conviendra de recenser les différents types de dispositifs proposés sur le marché générique de la protection cathodique. Il existe en effet de nombreuses variantes, tant en PCCG qu'en PCCI.

Une analyse approfondie du contexte normatif encadrant ces installations est ensuite proposée afin d'identifier les enjeux et les opportunités que représente la Conception Assistée par Ordinateur dans le domaine de la maintenance électrochimique. En effet, c'est dans ce contexte normatif que s'est construite l'approche générique actuelle de dimensionnement des systèmes de protection cathodique ; les hypothèses fortes qui en découlent et les simplifications auxquelles elles conduisent seront présentées et discutées, tout comme les méthodes de dimensionnement qui ont été élaborées dans ce contexte. En synthèse de cette partie, une discussion sur l'approche globale de diagnostic, dimensionnement et contrôle des systèmes de protection cathodique sera proposée. Les verrous scientifiques rencontrés seront mis en avant.

La finalité des trois années de recherche décrites dans ce mémoire est de promouvoir et renforcer la CAO de la protection cathodique, en tant qu'approche de dimensionnement non générique, permettant de prendre en compte autant que possible les spécificités d'une structure à protéger. La CAO doit s'appuyer sur des modèles mathématiques éprouvés par des campagnes d'essais expérimentaux en laboratoire et in situ. Les phénomènes en question sont modélisés soit sous forme de conditions aux limites (phénomènes électrochimiques à l'interface), soit d'équations de volume (résistivité du milieu, lois de diffusion). L'impact des conditions climatiques peut ensuite être traduit sous la forme de variables dans l'approche développée, ce qui fait l'objet du troisième chapitre de cette thèse.

En résumé, ce chapitre présente :

- la façon dont les acteurs du monde de la corrosion et de la protection cathodique dans le béton armé appréhendent aujourd'hui les phénomènes physiques en jeu,
- les approches génériques très empiriques qu'ils ont développées pour y remédier et leurs limites ;
- le potentiel des outils numériques actuels en matière d'amélioration de la maîtrise technique de la protection cathodique ; ce dernier point constitue la voie incontournable pour élaborer des systèmes de protection cathodique à la fois plus fiables (car mieux maîtrisés) et optimisés.

# 1.1 Notions générales sur les systèmes de corrosion dans le béton armé

La description des approches actuelles de diagnostic de corrosion et de conception et contrôle des systèmes de protection cathodique nécessite une introduction théorique à l'ensemble des phénomènes physiques à l'œuvre. Dans ce cadre, cette première partie est axée sur la phénoménologie et la métrologie des mécanismes de corrosion dans le béton armé.

### 1.1.1 Phénoménologie

Le béton armé est un milieu complexe. Il contient des éléments présents dans chacun des trois états fondamentaux de la matière : solide, liquide et gazeux. Contrairement aux apparences, le béton n'est certainement pas un matériau inerte. De nombreux équilibres entre la matrice cimentaire, la solution interstitielle, l'acier et l'environnement extérieur sont à l'œuvre. Leur compréhension requiert des notions thermodynamiques, électriques, électrochimiques et diffusives.

### 1.1.1.1 États de l'acier d'armature dans les bétons

La corrosion des armatures du béton est principalement liée à l'état électrochimique de l'acier. En effet, en conditions normales, l'acier des armatures se passive au contact du pH basique du béton. Une couche dite de « passivation » se forme à la surface des armatures, constituée d'oxydes de fer produits par l'équilibre entre le fer solide et les cations Fe<sup>2+</sup>. La formation du film passif résulte ainsi d'une cinétique de corrosion très intense de l'acier au moment du coulage du béton frais. Cependant, cette vitesse de corrosion est quasiment annihilée sitôt la couche passive formée, cette dernière créant une barrière électrochimique entre l'acier et le milieu électrolytique qui l'entoure. En toute rigueur, l'acier passif continue à s'oxyder, mais selon un cinétique négligeable eu égard aux durées de vie usuelles des ouvrages de génie civil.

Dans certaines conditions, le film protecteur ainsi formé est dissous localement ; la vitesse de la réaction alors observée est bien plus importante : le métal au niveau des zones concernées par le phénomène, dit « acier actif », échange avec le reste du ferraillage demeurant protégé par la couche de passivation et nommé « acier passif ».

### 1.1.1.1.1 État passif de l'acier dans le béton

L'épaisseur, la porosité ou encore l'adhérence de cette couche passive sont directement liées à la nature des oxydes qui la composent, fonction du processus de fabrication de l'acier et de son environnement électrolytique. Ces différents oxydes et leurs proportions proviennent du processus de fabrication, d'entreposage et de mise en œuvre de l'acier dans les structures en béton armé.

L'acier est généralement fabriqué à partir de la fusion de minerai de fer : hématite  $Fe_2O_3$  ou magnétite  $Fe_3O_4$  auxquelles est ajouté du carbone à haute température sous forme liquide [24]. En surface, le fer pur réagit directement avec l'oxygène présent dans l'atmosphère, pour donner un oxyde ferreux FeO (1.1).

$$2Fe_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2FeO_{(s)} \tag{1.1}$$

Néanmoins, l'oxyde ferreux est thermodynamiquement instable à température ambiante. Il se dissocie en fer pur Fe et magnétite  $Fe_3O_4$  lors du refroidissement (1.2).

$$4\text{FeO}_{(s)} \rightleftarrows \text{Fe}_{(s)} + \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} \tag{1.2}$$

Cette dernière est oxydée à son tour en hématite au contact du dioxygène atmosphérique (1.3).

$$4Fe_{3}O_{4(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 6\left(\alpha - Fe_{2}O_{3(s)}\right)$$
(1.3)

La proportion des différents oxydes reliés les uns aux autres par ces équations d'équilibre est déterminée par la durée du refroidissement lors de la fabrication de l'acier. Lors de son stockage à température ambiante, un nouvel équilibre apparaît entre fer pur et magnétite (1.4).

$$6Fe_{(s)} + 4O_{2(g)} \rightleftharpoons 2Fe_3O_{4(s)}$$
 (1.4)

Au contact de l'air humide ou de la pluie, la magnétite entre en équilibre avec deux de ses formes hydratées : la goethite et la lépidocrocite [25] (1.5)(1.6).

$$4Fe_{3}O_{4(s)} + 4O_{2(g)} + 6H_{2}O_{(l)} \rightleftharpoons 12(\alpha - FeOOH_{(s)})$$
(1.5)

$$4Fe_{3}O_{4(s)} + 4O_{2(g)} + 6H_{2}O_{(l)} \rightleftharpoons 12(\gamma - FeOOH_{(s)})$$
(1.6)

À température ambiante, l'oxygène traverse la couche extérieure d'oxydes hydratés (FeOOH) et réagit avec la magnétite qui s'oxyde en maghémite (1.7).

$$4Fe_{3}O_{4(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 6\left(\gamma - Fe_{2}O_{3(s)}\right)$$
(1.7)

Lorsque l'acier est immergé dans le béton armé, une partie de la lépidocrocite se transforme en goethite sous l'effet de son pH élevé [26] (1.8).

$$\gamma - \text{FeOOH}_{(s)} \rightleftarrows \alpha - \text{FeOOH}_{(s)} \tag{1.8}$$

D'autre part, les oxydes hydratés (goethite, lépidocrocite) sont réduits en magnétite [27] (1.9).

$$8Fe00H_{(s)} + Fe_{(s)} \rightleftharpoons 3Fe_30_{4(s)} + 4H_20_{(l)}$$
(1.9)

Ce sont ces formes d'oxydes qui forment la couche de passivation protégeant les armatures dans le béton armé des échanges électrochimiques issus d'agents extérieurs agressifs. Leur stabilité nécessite un pH élevé (supérieur à 12).

### 1.1.1.1.2 État actif de l'acier dans le béton : initiation de la corrosion

L'initiation de la corrosion correspond à la destruction de la couche de passivation : l'acier mis à nu subit l'oxydation du fer transformé en ions ferreux Fe<sup>2+</sup> (ou ferrique Fe<sup>3+</sup> dans certains cas). La dépassivation locale induit alors un couplage galvanique avec les sites demeurés passifs.

L'initiation de zones actives par l'action des ions chlorure concerne les structures en environnement marin ou sujettes à l'épandage de sels de déverglaçage. Les chlorures pénètrent dans le réseau poreux du béton par diffusion et convection. On parle généralement de corrosion par piqûres car la dépassivation de l'acier est très localisée sur une partie du ferraillage (Figure 1.1).



Figure 1.1 : Initiation de la corrosion des armatures par pénétration des ions chlorures [28]

L'initiation par diffusion d'ions chlorure est un phénomène complexe qui demeure discuté au sein de la communauté scientifique. Garcia et al. le décrivent comme une pénétration des ions à travers les défauts de la couche passive et qui sont ensuite adsorbés à la surface des oxydes. Ils agissent comme une « pompe à cations » et catalysent de ce fait la réaction de dissolution du fer par formation de chlorure ferreux FeCl<sub>2</sub> (1.10) et chlorures ferriques FeCl<sub>3</sub> [9] (1.11).

$$\operatorname{Fe}_{(\operatorname{aq})}^{2+} + 2\operatorname{Cl}_{(\operatorname{aq})}^{-} \rightleftarrows \operatorname{FeCl}_{2} \tag{1.10}$$

$$\operatorname{Fe}_{(\operatorname{aq})}^{3+} + \operatorname{3Cl}_{(\operatorname{aq})}^{-} \rightleftarrows \operatorname{FeCl}_{3(\operatorname{aq})}^{-} \tag{1.11}$$

A leur tour, les produits formés réagissent avec les ions hydroxydes de la solution interstitielle pour former des complexes ferreux hydratés selon les réactions (1.12)(1.13).

$$\operatorname{FeCl}_{3(aq)}^{-} + 2\operatorname{HO}_{(aq)}^{-} \rightleftarrows \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{2} + 3\operatorname{Cl}_{(aq)}^{-}$$

$$(1.12)$$

$$\operatorname{FeCl}_{2} + 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{(l)} \rightleftarrows \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{2} + 2\operatorname{HCl}$$

$$(1.13)$$

L'hydroxyde ferreux, instable en solution à température ambiante, se transforme en magnétite (1.14).

$$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^-$$
 (1.14)

L'ensemble de ces équilibres conduit à la catalyse de consommation des oxydes lorsque la concentration locale en Cl<sup>-</sup> augmente, initiant sur de petites surfaces la corrosion dans le béton armé.

Par ailleurs, la déstabilisation de la couche de passivation par carbonatation du béton d'enrobage provient de la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans la solution interstitielle du béton. Ce phénomène fait également l'objet de nombreuses études [29] et de moins de désaccords que le précédent. Le CO<sub>2</sub> pénètre dans le béton par son réseau poreux. Il se dissout alors pour former de l'acide carbonique (1.15).

$$\mathrm{CO}_{2(g)} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(l)} \longrightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{CO}_3 \tag{1.15}$$

L'acide carbonique forme un couple acido-basique avec les ions bicarbonate en milieu aqueux (1.16).

$$H_2CO_3 + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O_{(aq)}^+ + HCO_{3(aq)}^-$$
 (1.16)

Ces derniers sont eux-mêmes impliqués dans le couple acido-basique bicarbonate/carbonate (1.17).

$$HCO_{3}^{-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O_{(aq)}^+ + CO_{3}^{2-}_{(aq)}$$
(1.17)

Les ions carbonate réagissent à leur tour avec la portlandite  $Ca(OH)_2$ , conduisant à la production d'ions  $Ca^{2+}$  dans la solution interstitielle (1.18).

$$Ca(OH)_{2(s)} + H_3 O^+_{(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + HO^-_{(aq)} + 2H_2 O_{(l)}$$
 (1.18)

Les ions calcium et les carbonates issus de la dissolution du dioxyde carbone s'associent ensuite pour former du carbonate de calcium  $CaCO_3$ , plus communément connu sous le nom de calcite (1.19).

$$Ca^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)} \to CaCO_{3(s)}$$
 (1.19)

La réaction d'ensemble de la carbonatation du béton d'enrobage à partir du dioxyde de carbone atmosphérique et des produits d'hydratation du béton peut alors être résumée en une seule équation (1.20).

$$Ca(OH)_{2(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)}$$
 (1.20)

A l'état normal, la portlandite permet de maintenir la solution interstitielle du béton à un pH élevé (supérieur à 12). C'est une condition nécessaire à la stabilité thermodynamique des oxydes constituant la couche passive protectrice des armatures. Lorsque celle-ci est consommée au cours de la carbonatation, la solution interstitielle s'acidifie et la couche de passivation est déstabilisée voire détruite, initiant le processus de corrosion [9].

La carbonatation étant un phénomène de large ampleur, agissant sur de grandes surfaces et avançant sous forme d'un front dense et quasi uniforme, elle est considérée à tort comme source de corrosion uniforme de l'acier (état totalement actif dans les zones carbonatées, totalement passif dans les zones saines). En réalité, tant qu'il subsiste des zones passives en continuité électronique avec des zones actives au sein du réseau d'armatures, un couplage galvanique est généré (Figure 1.2). Les lignes de courant traversent toujours un électrolyte résistif (d'autant plus que la calcite tend à réduire la porosité du béton) ; les mécanismes à l'œuvre correspondent à une corrosion localisée et non uniforme (cf. corrosion localisée : association de deux électrodes mixtes).



*Figure 1.2 : Corrosion des armatures par carbonatation du béton d'enrobage : illustration du couplage galvanique entre acier actif en zone carbonatée et acier passif en zone saine* [20]

### 1.1.1.2 Fondements théoriques et typologie de la corrosion de l'acier dans le béton armé

Ce chapitre vise à définir de façon synthétique les modes de fonctionnement respectifs d'un système de corrosion uniforme et d'un système de corrosion galvanique (ou localisée) à partir de la notion élémentaire d'électrode réversible. En effet, la corrosion de l'acier dans les structures de génie civil est un processus électrochimique résultant du couplage de deux électrodes réversibles appariées par des échanges électroniques (réseau métallique) et ioniques (solution interstitielle du béton).

#### 1.1.1.2.1 Notion d'électrode réversible

Une électrode est dite réversible si les réactions chimiques auxquelles elle participe n'altèrent pas ses propriétés au cours du temps. Le comportement électrochimique à l'interface de ces électrodes peut être modélisé à l'aide de la relation densité de courant-potentiel décrite dans l'équation de Butler-Volmer.

L'équation d'équilibre réversible d'une espèce chimique en solution entre sa forme réduite (notée Red) et sa forme oxydée (notée Ox) est la suivante :

$$\operatorname{Red} \leftrightarrows \operatorname{Ox}^{z+} + z. e^{-} \tag{1.21}$$

Dans le cas d'un métal M de valence z plongé dans une solution conductrice, l'équation d'équilibre s'écrit :

$$M_{(s)} \leftrightarrows M_{(aq)}^{z+} + z. e^{-}$$
(1.22)

À cet équilibre est associé un potentiel d'équilibre réversible  $E_{rev}$  (V).

Les réactions d'oxydation (à l'anode),

$$M_{(s)} \to M_{(aq)}^{z+} + z.e^{-}$$
 (1.23)

Et de réduction (à la cathode),

$$\mathbf{M}_{(s)} \leftarrow \mathbf{M}_{(aq)}^{z+} + z. e^{-} \tag{1.24}$$

Ont lieu concomitamment et leur cinétique est identique. Ainsi, les densités de courant produite par chacune des réactions sont égales en valeur absolue, mais de signes opposés. La densité de courant net apparent à l'interface i s'écrivant comme la somme algébrique des densités de courant produites par chacune des réactions, il vient [20] :

$$i = i_a + i_c = 0$$
  $(i_a = -i_c)$  (1.25)

Les densités de courant sont exprimées en Ampère par unité de surface d'échange entre l'électrode réversible et la solution conductrice (A.m<sup>-2</sup>). L'équation de Butler-Volmer décrit le déplacement de l'équilibre suite à l'application d'une surtension. L'électrode subit alors une polarisation. Si la surtension  $\eta$  appliquée est positive, on parle de polarisation anodique car c'est la réaction d'oxydation (1.26) qui est forcée. Si cette surtension est négative, on parle de polarisation cathodique (1.27).

$$\eta = E - E_{rev} > 0 \Longrightarrow |i_a| > |i_c| \Longrightarrow i > 0$$
(1.26)

$$\eta = E - E_{rev} < 0 \Longrightarrow |i_a| < |i_c| \Longrightarrow i < 0$$
(1.27)

Les potentiels E et  $E_{rev}$  sont exprimés en Volt par rapport à l'électrode normale à hydrogène (V vs ENH) mais sont souvent convertis par rapport à des couples de référence plus communs dans le domaine du béton armé, comme Ag/AgCl ou Cu/CuSO<sub>4</sub>.

La réponse i = f(E) décrite par l'équation de Butler-Volmer est la suivante :

$$i = i_0 \cdot \left( \exp\left( \ln(10) \frac{E - E_{rev}}{\beta_a} \right) - \exp\left( -\ln(10) \frac{E - E_{rev}}{\beta_c} \right) \right)$$
(1.28)

L'équation (1.28) correspond à la somme des deux sous-équations décrivant respectivement les réponses anodiques et cathodiques séparées :

$$i_a = i_0 . \exp\left(\ln(10) . \frac{\eta}{\beta_a}\right)$$
(1.29)

$$i_{c} = -i_{0} \cdot \exp\left(-\ln(10) \cdot \frac{\eta}{\beta_{c}}\right)$$
(1.30)

- i<sub>0</sub> est la densité de courant d'échange de l'électrode, exprimée en Ampère par unité de surface d'échange [A. m<sup>-2</sup>];
- i<sub>a</sub> est la densité de courant anodique [A. m<sup>-2</sup>] ;
- i<sub>c</sub> est la densité de courant cathodique [A. m<sup>-2</sup>] ;

0ù :

•  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique de l'électrode réversible exprimés en [V. dec<sup>-1</sup>].

La relation i = f(E) au sens de Butler-Volmer, qualifiée de courbe de polarisation ou encore courbe intensité-potentiel, est une somme de 2 fonctions exponentielles de signes opposés, la courbe résultante étant centrée en  $E_{rev}$ . Il s'agit de la loi de comportement électrochimique de l'électrode réversible. La partie tendant vers  $+\infty$  correspond à la réponse anodique, tandis que la partie négative correspond à la réponse cathodique. Il est possible de visualiser ces trois fonctions sur un même graphique. La Figure 1.3 met en évidence la réponse anodique en rouge, la réponse cathodique en bleu et la loi de comportement électrochimique de l'électrode réversible en noir.



Figure 1.3 : Courbe de polarisation d'une électrode réversible plongée dans un électrolyte [22]

Une représentation semi-logarithmique de la courbe de polarisation est également couramment utilisée. La valeur absolue de la densité de courant est positionnée en ordonnée et tracée en échelle logarithmique, l'axe des potentiels (en abscisses) est représenté en échelle linéaire (Figure 1.4).



Figure 1.4 : Exemple de courbe de polarisation en représentation semi-logarithmique

Cette représentation permet une lecture facilitée des paramètres de Tafel  $\beta_a$  et  $\beta_c$ : pour des valeurs de potentiel/surtension importantes, la courbe de polarisation prend ici une allure pseudo-linéaire dont le coefficient directeur correspond à l'inverse de la pente de Tafel associée. De même, le paramètre i<sub>0</sub> peut être lu comme l'ordonnée du point d'intersection des droites asymptotiques anodique et cathodique. L'abscisse de ce point est le potentiel d'équilibre réversible  $E_{rev}$ .

Le modèle de Butler-Volmer décrivant le comportement d'une électrode réversible se caractérise donc par deux variables d'état : i et E. i est une fonction d'état qui dépend de E mais également de quatre paramètres ( $E_{rev}$ ,  $i_0$ ,  $\beta_a$ , et  $\beta_c$ ). Ces paramètres sont également des fonctions d'état car ils dépendent d'autres variables, dont la température.

Le potentiel d'équilibre réversible E<sub>rev</sub> est exprimé à l'aide de la loi de Nernst :

$$E_{rev} = E^0 + \frac{R.T}{z.F} \cdot \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right)$$
(1.31)

- E<sup>0</sup> est le potentiel standard d'équilibre mesuré par rapport à l'électrode normale d'hydrogène [V/ENH] ;
- R est la constante des gaz parfaits [8,3145 J. mol<sup>-1</sup>. m<sup>-3</sup>];
  - T est la température de l'interface électrode réversible/solution électrolytique [K] ;
  - F est la constante de Faraday [964<u>85 C]</u> ;
  - a<sub>ox</sub> et a<sub>red</sub> sont les activités en solution des formes oxydée et réduite.

Lorsque l'espèce concernée est le solvant ou sous forme solide, son activité est égale à 1. L'activité d'une espèce en solution s'écrit :

$$a_{i} = \gamma_{i} \cdot \frac{C_{i}}{C_{0}}$$
(1.32)

- $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'espèce i compris entre 0 et 1 ;
- C<sub>i</sub> est la concentration molaire en solution de l'espèce i ;
- $C_0$  est la concentration molaire de référence égale à 1 mol. L<sup>-1</sup>.

Le coefficient  $\gamma_i$  définit l'écart entre le potentiel chimique  $\mu_i$  d'un corps dans un mélange réel et le potentiel chimique  $\mu_i^{id}$  de ce corps dans la solution idéale aux mêmes conditions de pression et température. Il décrit donc l'écart entre les propriétés d'une espèce dans un mélange idéal et celles dans un mélange réel. Si l'activité d'un solide est égale à 1, l'activité d'une espèce en phase gazeuse s'écrit en revanche à partir des fugacités réelle et idéale (1.33).

$$a_i = \frac{f_i}{f_0} \tag{1.33}$$

0ù :

0ù :

0ù :

•  $f_i$  est la fugacité réelle de l'espèce i dans le mélange gazeux ;

•  $f_0$  est la fugacité du gaz dans son état de référence.

La densité de courant d'échange de l'électrode est décrite par la loi d'Arrhenius :

$$i_0(T) = i_0(T_0) . \exp\left(\alpha. z. F. E_{rev}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$
 (1.34)

• α est le coefficient de transfert de charges de l'électrode ;

0ù :

- z le nombre d'électrons mis en jeu dans l'équation d'équilibre de l'électrode ;
  - i<sub>0</sub>(T<sub>0</sub>) la densité de courant d'échange de l'électrode à la température standard T<sub>0</sub>
     [A. m<sup>-2</sup> de surface d'échange].

Chacun des paramètres de cette fonction d'état est isotherme. Les valeurs des coefficients de transfert de charges sont disponibles dans la littérature [23]. La loi de Tafel est une autre forme de la relation i-E décrivant une réaction dont les cinétiques anodique et cathodique sont identiques (sans distinction de leur coefficient de transfert) :

$$\eta = E - E_{rev} = \frac{R.T}{\alpha. z. F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$$
(1.35)

L'équation (1.35 est généralement simplifiée en écrivant les coefficients de Tafel :

$$\beta_{a,c} = \frac{R.T}{\alpha_{a,c}.z.F}$$
(1.36)

### 1.1.1.2.2 Couplage de deux électrodes réversibles : corrosion uniforme

La corrosion uniforme peut se définir comme le couplage électrique de deux électrodes réversibles infiniment proches (Figure 1.5).



Figure 1.5 : Principe de corrosion uniforme

Dans le cas de la corrosion supposée uniforme de l'acier dans le béton, les électrodes réversibles appariées sont les suivantes :

• Électrode 1 : équilibre réversible du couple  $Fe^{2+}/Fe$ 

$$\operatorname{Fe}_{(s)} \leftrightarrows \operatorname{Fe}_{(\operatorname{aq})}^{2+} + 2e^{-} \tag{1.37}$$

• Électrode 2 : équilibre réversible du couple **0**<sub>2</sub>/**H0**<sup>-</sup>

$$4HO_{(aq)}^{-} \leftrightarrows O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^{-}$$
(1.38)

A chaque électrode réversible correspond ainsi quatre paramètres de Butler-Volmer :  $E_{rev}, i_0, \beta_a, \beta_c.$ 

Afin d'alléger l'expression du potentiel d'équilibre  $E_{rev}$ , l'oxygène sera considéré comme un gaz parfait dans un mélange parfait dans la mesure où :

- le transfert de masse est purement diffusif (pas d'agitation),
- les éventuels gradients de pression sont négligeables au sein de la solution interstitielle du béton,
- la gamme de température des systèmes étudiés est comprise entre 0 et 50°C.

Les coefficients d'activités sont donc pris égaux à 1, et l'activité des espèces en solution impliquées (anions HO<sup>-</sup> et cations Fe<sup>2+</sup>) est alors assimilée à leur concentration ; l'activité du gaz  $O_2$  est prise égale à sa pression partielle. Ainsi, les potentiels d'équilibre réversible associés à chacune des deux électrodes sont :

(1) 
$$E_{rev,1} = E_1^0 + \frac{R.T}{2F} \cdot \ln([Fe^{2+}]_{(aq)})$$
(1.39)

(2) 
$$E_{rev,2} = E_2^0 + \frac{R.T}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p_{0_2}}{[HO^-]_{(aq)}^4}\right)$$
(1.40)

L'application de la loi de Butler-Volmer à chacun de ces deux équilibres donne [22] :

(1) 
$$i_{1} = i_{0,1} \cdot \left( \exp\left( \ln(10) \cdot \frac{E_{1} - E_{rev,1}}{\beta_{a,1}} \right) - \exp\left( -\ln(10) \cdot \frac{E_{1} - E_{rev,1}}{\beta_{c,1}} \right) \right)$$
(1.41)

(2) 
$$i_{2} = i_{0,2} \cdot \left( \exp\left( \ln(10) \cdot \frac{E_{2} - E_{rev,2}}{\beta_{a,2}} \right) - \exp\left( -\ln(10) \cdot \frac{E_{2} - E_{rev,2}}{\beta_{c,2}} \right) \right)$$
(1.42)

Les potentiels d'équilibre réversibles de ces électrodes sont différents. On a en effet :  $E_{rev,1} < E_{rev,2}$ . La règle dite « du gamma » permet alors de prévoir le sens des échanges entre les deux électrodes. L'oxydant le plus fort (le dioxygène dissout  $O_2$ ) réagit avec le réducteur le plus fort (le Fer solide Fe). Un nouvel équilibre naît de ce couplage :

- L'électrode 1 subit une polarisation anodique ;
- L'électrode 2 subit une polarisation cathodique.

Le comportement cathodique de l'électrode 1 peut alors être négligé devant celui de l'électrode 2 ; de manière analogue, le comportement anodique de l'électrode 2 peut être négligé devant celui de l'électrode 1. On note :

(1) 
$$i_1 = i_{0,1} \cdot \left( \exp\left( \ln(10) \cdot \frac{\eta_1}{\beta_{a,1}} \right) \right)$$
 (1.43)

(2) 
$$i_2 = -i_{0,2} \cdot \left( \exp\left( -\ln(10) \cdot \frac{\eta_2}{\beta_{c,2}} \right) \right)$$
 (1.44)

On écrit ainsi une nouvelle équation de Butler-Volmer décrivant l'équilibre dynamique né du couplage des deux électrodes comme la somme des équations (1.41) et (1.42).

$$i = i_1 + i_2 = i_{0,1} \exp\left(\ln(10) \cdot \frac{\eta_1}{\beta_a}\right) - i_{0,2} \cdot \exp\left(-\ln(10) \cdot \frac{\eta_2}{\beta_c}\right)$$
(1.45)

La courbe de polarisation obtenue par couplage des électrodes (1) et (2) peut être déduite graphiquement du tracé des courbes de polarisation de chacune des électrodes réversibles en supprimant la partie cathodique de l'électrode 1 et la partie anodique de l'électrode 2 [1] (Figure 1.6).



Figure 1.6 : Couplage de deux électrodes réversibles [1]

Une méthode décrivant le couplage de ces deux électrodes réversibles consiste à réécrire l'équation (1.45) en remplaçant les paramètres  $E_{rev,1}$  et  $E_{rev,2}$  par le potentiel mixte  $E_{corr}$  ainsi que  $i_{0,1}$  et  $i_{0,2}$  par  $i_{corr}$ . Ces deux paramètres associés au nouvel équilibre du système mixte Fe-O<sub>2</sub> sont définis respectivement comme le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  et la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$ . Les coefficients de Tafel  $\beta_a$  et  $\beta_c$  mixtes correspondent de leur côté aux paramètres  $\beta_{a,1}$  et  $\beta_{c,2}$  (1.46). Si le modèle obtenu est moins précis, cette méthode a pour avantage de ne compter que quatre paramètres, simplifiant leur mesure expérimentale.

$$i = i_{corr} \cdot \left( exp\left( ln(10) \cdot \frac{E - E_{corr}}{\beta_a} \right) - exp\left( -ln(10) \cdot \frac{E - E_{corr}}{\beta_c} \right) \right)$$
(1.46)

•  $E_{corr}$  le potentiel mixte du système uniforme Fe-O<sub>2</sub> (V vs ref), dit potentiel de corrosion ;

• i<sub>corr</sub> la densité de courant mixte du système uniforme (A.m<sup>-2</sup>), dite densité de courant de corrosion ;

0ù :

-  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique de l'électrode mixte exprimés en V.dec^-1

À partir de l'égalité des courants anodique et cathodique à l'équilibre dynamique  $E = E_{corr}$ , il est possible de déterminer l'expression des paramètres  $E_{corr}$  et  $i_{corr}$  en fonction des paramètres d'équilibre réversible (1.47)(1.48).

$$E_{corr} = \frac{\beta_{a} \cdot \beta_{c}}{\beta_{a} + \beta_{c}} \cdot \left( \frac{\ln\left(\frac{i_{0,2}}{i_{0,1}}\right)}{\ln(10)} + \frac{E_{rev,1}}{\beta_{a}} + \frac{E_{rev,2}}{\beta_{c}} \right)$$

$$i_{corr} = i_{0,1} \cdot \exp\left(\ln(10) \cdot \frac{E_{corr} - E_{rev,1}}{\beta_{a,1}} \right)$$

$$(1.47)$$

### 1.1.1.2.3 Couplage de deux électrodes « mixtes » : corrosion localisée

Dans le cas du béton armé, le mécanisme de corrosion résulte de l'association de deux systèmes de corrosion différents, à savoir les zones actives et les zones passives, pouvant être modélisée comme le couplage de deux électrodes mixtes. Contrairement à l'hypothèse sur laquelle se base le mécanisme de corrosion uniforme, ce couplage a lieu à distance : en effet, les sites anodiques et cathodiques ne sont pas confondus et sont séparés par un électrolyte résistif.

La cinétique de ce phénomène spontané est pilotée par la différence entre les potentiels d'équilibre  $E_{corr}$  de chacune de ces deux électrodes : l'anode est le siège de la réaction d'oxydation, fournissant les électrons nécessaires à la réaction de réduction, supportée par la cathode. Du fait des phénomènes résistifs, la polarisation mutuelle des deux électrodes n'aboutit pas sur un potentiel commun comme c'est le cas lors de l'association de deux électrolyte, l'anode possédant un potentiel plus électronégatif que la cathode. Les espèces ioniques produites par les deux réactions se déplacent dans l'électrolyte sous l'effet de ce champ électrique tandis que les électrons circulent au sein du métal conducteur (Figure 1.7).



Figure 1.7 : Principe de corrosion localisée dans le cas d'une initiation par diffusion des ions chlorure [9]

On distinguera donc acier actif et acier passif, caractérisés chacun par leur propre courbe de polarisation. Le couplage de ces deux éléments conduit à une polarisation anodique de l'acier actif et une polarisation cathodique de l'acier passif. Ainsi, sous polarisation, le potentiel de chacune des deux électrodes évolue respectivement sur la branche anodique de l'acier actif et sur la branche cathodique de l'acier passif (Figure 1.8). On note que le fonctionnement des systèmes de PCCG est basé sur les mêmes phénomènes, le potentiel d'équilibre du métal sacrificiel étant luimême différent de celui des deux états électrochimiques de l'acier.

On distingue ainsi des paramètres de Butler-Volmer différents selon l'état électrochimique dans lequel l'acier se trouve. Les parties cathodiques de ces courbes sont toutefois identiques : elles correspondent toutes deux à la réduction du dioxygène (1.38). En ce qui concerne la partie anodique, la distinction entre l'état actif et l'état passif peut se traduire uniquement par la variation du paramètre  $\beta_{a,1}$ . Laurens et al. [23] distinguent des paramètres mixtes  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  et  $\beta_a$  d'un état à l'autre (Tableau 1.1).



Figure 1.8 : Couplage de deux électrodes mixtes séparées dans l'espace [9]

Paramètre	Acier actif	Acier passif
E <sub>corr</sub> (V vs Cu/CuSO <sub>4</sub> )	-0,7	-0,1
i <sub>corr</sub> (A.m <sup>-2</sup> )	10-1	10-4
$\beta_a$ (V.dec <sup>-1</sup> )	0,06	0,4
$\beta_{c}$ (V.dec <sup>-1</sup> )	0,16	0,16

Tableau 1.1 : Paramètres de Butler-Volmer mixtes proposés par [23]

Le nouvel équilibre galvanique formé par le couplage des deux systèmes de corrosion uniforme n'est plus défini uniquement par des paramètres d'interface, mais également par l'adaptation du principe de conservation de la charge électrique. Dans le cas d'un système de corrosion localisée, celui-ci se traduit sous forme d'égalité en valeur absolue des courants émis par les sites actif et passif (1.49).

$$I_a + I_p = 0 \Longrightarrow I_a = -I_p = I_m \tag{1.49}$$

Où  $I_m$  correspond au courant de macrocellule (A) traversant l'électrolyte depuis les sites actifs vers les sites passifs. La résistance de l'électrolyte  $R_e$  permet alors de relier le courant galvanique de macrocellule à la force électromotrice du système par la loi d'Ohm (1.50).

$$E_a - E_p = R_e I_m \tag{1.50}$$

Ces deux équations régissent la cinétique de corrosion d'un système galvanique unidimensionnel (1D). La transposition aux systèmes réels 3D nécessite leur application sous la forme de problème différentiel aux limites, la force électromotrice scalaire correspondant au champ électrique, la loi d'Ohm globale à son équivalent local, et la loi de conservation de la charge électrique sous sa forme originelle (cf. partie modélisation).

## **1.1.1.3** Polarisation d'un système électrochimique de corrosion et mesure de la loi de comportement à l'interface

Le comportement électrochimique d'un métal au contact d'un électrolyte est caractérisé par sa courbe de polarisation qui exprime la densité de courant nette échangée à l'interface métalélectrolyte sous l'effet d'une polarisation imposée. Ce phénomène est décrit par le modèle mathématique de Butler-Volmer.

La mesure expérimentale d'une courbe de polarisation consiste à imposer une gamme de valeurs de polarisation anodique et cathodique à un système électrochimique et à mesurer les densités de courant nettes associées. On trace ainsi la relation expérimentale entre densité de courant et potentiel du système. Dans un second temps, on ajuste les quatre paramètres du modèle de Butler-Volmer ( $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ) sur les données expérimentales afin d'identifier les propriétés et la loi de comportement électrochimique du système.

Ces mesures sont réalisées ci-après selon un protocole d'échelons potentiostatiques ascendants et descendants proposés par Laurens et al. [23], repris par Garcia et al. [19] puis Chalhoub et al. [31]. Le dispositif de mesure comprend les trois électrodes suivantes :

- L'électrode de travail ou *working electrode* (WE) : il s'agit du système étudié ;
- La contre-électrode ou *counter electrode* (CE) : il s'agit d'un matériau métallique suffisamment stable pour ne pas être impacté par le courant de mesure qui le traverse. Ce métal doit également présenter des caractéristiques électrochimiques lui permettant de ne pas fausser les valeurs des grandeurs mesurées au cours de l'expérience. Un treillis en titane MMO (présenté en partie 2.1. du chapitre 1 et étudié au chapitre 3) généralement utilisé comme système anodique en PCCI jouera ci-après le rôle de contre-électrode ;
- L'électrode de référence : il s'agit d'une électrode impolarisable dans les conditions du protocole de mesure. Elle comporte un élément chimique sous plusieurs états de la matière. Ici, les électrodes utilisées sont des électrodes métalliques au calomel saturé ou au chlorure d'argent contenues dans des tubes en verre de petite taille. La continuité électrolytique est assurée par un matériau poreux faisant office de membrane. Les concentrations en espèces chimiques au sein de l'électrode sont supposées constantes ; le potentiel de Nernst mesuré à l'intérieur demeure alors identique au cours de l'expérience (à température constante).

Un exemple de disposition de ces trois électrodes est présenté en Figure 1.9. On impose ici des conditions de mesure axisymétriques afin que la direction des lignes de courant émises
depuis la contre-électrode vers l'électrode de travail soit radiale. Cette configuration s'apparente à un problème unidimensionnel, facilitant l'exploitation des mesures. Dans des conditions de mesures quelconques (tridimensionnelles), il convient d'avoir recours à une modélisation inverse afin d'interpréter les résultats expérimentaux et d'identifier les propriétés électrochimiques du système testé.

Les électrodes sont connectées à un potentiostat-galvanostat (BioLogic SP50 dans le cadre de ces travaux). Cet appareil, associé à un ordinateur disposant d'un logiciel de pilotage (Ec-Lab®), permet de mettre en œuvre une large gamme de routines de mesure électrochimique.



Figure 1.9 : Disposition des électrodes de mesure (vue de dessus)

Dès lors, il est nécessaire d'appliquer successivement plusieurs valeurs de surtension à l'électrode de travail et de mesurer le courant qu'elle débite. Cependant, la valeur de courant nécessaire à l'obtention d'un point caractérisant un état donné de polarisation du métal correspond à un état d'équilibre lorsque le système est en régime stationnaire. Or, l'application d'une surtension se traduit dans un premier temps par des phénomènes transitoires. Plusieurs modèles ont été proposés pour les prendre en compte [32]. Ici, le circuit de Randles sera utilisé pour décrire les phénomènes survenant au cours du protocole observé. La composition de ce circuit est illustrée dans la Figure 1.10 :

- Une résistance équivalente représentant la résistance électrique opposée par l'électrolyte traversé et noté  $R_{\rm e}$  ;
- Une résistance équivalente à la limitation des échanges électrochimiques par le comportement de l'interface métal-électrolyte et notée R<sub>p</sub>, pour résistance de polarisation (notion de résistance de transfert de charge à l'interface métal-électrolyte);
- Un condensateur traduisant la capacité de double couche électrochimique à l'interface métal-électrolyte, responsable des effets transitoires.



Figure 1.10 : Représentation du circuit de Randles

La polarisation du système électrochimique a lieu selon trois phases successives :

- La réponse instantanée (t = t<sub>0</sub>) : le condensateur n'est pas chargé, il génère un effet de court-circuit instantané. Le courant circule alors intégralement par la branche 2 du circuit. La résistance équivalente totale rencontrée est alors égale à R<sub>e</sub>. Seule la résistance de l'électrolyte affecte le système à ce niveau à l'instant t<sub>0</sub>.
- La réponse transitoire (t > t<sub>0</sub>) : elle correspond à la charge du condensateur. Au fur et à mesure de sa charge, il oppose une résistance équivalente de plus en plus forte. Le courant se distribue entre la branche 1 et la branche 2. La résistance équivalente du circuit est comprise entre R<sub>e</sub> et R<sub>e</sub> + R<sub>p</sub>.
- Le réponse asymptotique (régime permanent, t  $\rightarrow \infty$ ) : une fois le condensateur chargé, il s'apparente à un interrupteur ouvert (résistance infinie). Le courant circule intégralement au travers de la branche 1. La résistance équivalente du circuit est égale à  $R_e + R_p$ .

À chaque échelon potentiostatique correspond une valeur de potentiel et un courant débité en fonction du temps (Figure 1.11). La réponse instantanée correspond au moment auquel un saut de potentiel est appliqué à l'électrode de travail. Un saut de courant  $\Delta I$  est alors associé à l'application de la surtension appliquée. Le courant débité est alors maximum à cet instant : on le note I = I<sub>0</sub>. La phase transitoire correspond à une baisse progressive du courant I vers une valeur asymptotique atteinte lorsque le système se stabilise autour d'une valeur d'équilibre notée I<sub>∞</sub>.



Figure 1.11 : Potentiel et intensité du système électrochimique lors de sa polarisation

Ainsi, à chaque échelon potentiostatique imposé, la réponse instantanée permet d'étudier les propriétés de résistance électrique seules de l'électrolyte (ici, du béton ou du mortier) tandis que le comportement asymptotique permet de mesurer le comportement électrochimique du métal sous polarisation, à condition de déduire du signal obtenu la contribution de l'électrolyte à la résistance équivalente du circuit.

Cependant, le temps nécessaire à l'établissement du régime asymptotique peut s'avérer assez long. Cette période transitoire est d'autant plus longue que la polarisation appliquée est forte (Figure 1.12)



Figure 1.12 : Influence du niveau de polarisation sur le temps de stabilisation du système

Cependant, le protocole de sollicitation par échelons potentiostatiques réversibles permet de réduire significativement la durée des échelons et de fait le temps d'essai, tout en estimant correctement la valeur en régime stationnaire I<sub> $\infty$ </sub> [19], [23], [31] (Figure 1.13). Les échelons se succèdent en effet sans attendre l'établissement du régime stationnaire. Pour un niveau de polarisation imposée donné, l'échelon ascendant fournit une surestimation du courant asymptotique, notée I<sup>+</sup><sub> $\infty$ </sub>, alors que l'échelon descendant correspondant fournit une valeur sousestimée I<sup> $-</sup><sub><math>\infty$ </sub> de ce même courant. Il suffit alors de moyenner ces deux valeurs encadrant le courant débité en régime stationnaire I<sub> $\infty$ </sub> (1.51).</sup>



*Figure 1.13 : Calcul de I*<sup>∞</sup> *par approximations inférieure et supérieure* 

$$I_{\infty} = \frac{(I_{\infty}^+ + I_{\infty}^-)}{2}$$
(1.51)

0ù :

 $I_{\infty}^+$  est la valeur de  $I_{\infty}$  approchée par valeurs supérieures [A] ;

•  $I_{\infty}^-$  est la valeur de  $I_{\infty}$  approchée par valeurs inférieures **[A]**.

Une fois la valeur I<sub>∞</sub> mesurée pour chaque palier de polarisation, il est alors nécessaire de réaliser une correction de la chute ohmique afin d'isoler le comportement électrochimique à l'interface. En effet, R<sub>e</sub> est mesurée en même temps que R<sub>p</sub> (Figure 1.14). Pour ce faire, à chaque échelon potentiostatique, on retranche à la surtension totale appliquée la chute de potentiel due à la résistance d'électrolyte (chute ohmique), estimée grâce aux réponses instantanées et égale pour chaque palier à  $R_e \times I_{\infty}$ .



Figure 1.14 : Réponse du système électrochimique en régime permanent

Pour un échelon n donné, la valeur de  $R_e$  est calculée en traçant le saut de potentiel appliquée en fonction du saut de courant instantané  $\Delta I$  (1.52)(Figure 1.15).



Figure 1.15 : Relation entre ΔE appliqué et ΔI mesuré

Cette estimation réalisée pour l'ensemble des sauts de potentiel imposés (positifs et négatifs), on forme ainsi une droite linéaire passant par l'origine (Figure 1.16).



Figure 1.16 : Calcul de la chute ohmique Re

L'application de la loi d'Ohm permet ensuite de calculer la résistance équivalente relative aux phénomènes purement résistifs induits par l'électrolyte et opposés au passage du courant de la contre-électrode vers l'électrode de travail (1.53).

$$U = R. I \Longrightarrow \Delta E_n = R_e. \Delta I_n \iff R_e = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right)_n$$
(1.53)

 $R_e$  correspond donc au coefficient directeur de la droite présentée en Figure 1.16. Il est ensuite nécessaire de retrancher la différence de potentiel engendrée par la traversée de l'électrolyte résistif (1.54).

$$\Delta E_{(r\acute{e}ellement appliqu\acute{e})}^{r\acute{e}el} = \Delta E_{(sortie de g\acute{e}n\acute{e}rateur)}^{ini} - R_e. I_{\infty,n}$$
(1.54)

La valeur de la surtension ainsi calculée correspond alors à la valeur réellement appliquée à l'électrode de travail.

La valeur de I $_{\infty}$  mesurée pour chaque palier est ensuite convertie en densité de courant en la divisant par la surface de l'électrode de travail, à condition que le courant de polarisation soit distribué uniformément sur cette dernière. En configuration axisymétrique, cette hypothèse est valable. L'estimation de cette surface n'est cependant pas toujours évidente et, comme évoqué plus, il est parfois nécessaire de recourir à une modélisation EF inverse si le courant de polarisation n'est pas distribué uniformément ou procéder à des hypothèses simplificatrices si la surface de l'électrode de travail présente une géométrie complexe. Ces aspects seront abordés au cas par cas dans les prochaines parties de la thèse. La courbe de polarisation du système électrochimique étudié est obtenue en traçant la densité de courant correspondant à chaque palier en fonction de la surtension réelle appliquée, i.e. corrigée des effets de chute ohmique (Figure 1.17).



*Figure 1.17 : Exemple de courbe de polarisation en représentation i* =  $f(\eta)$ 

Cependant, afin qu'apparaisse également l'influence du paramètre  $E_{corr}$  sur la courbe obtenue, il est utile de tracer également  $i = f(E_{corr} + \eta_{réelle})$  soit  $i = f(E_{réel})$ . La courbe obtenue correspond à la précédente translatée de la valeur de  $E_{corr}$  en abscisse (Figure 1.18).



*Figure 1.18 : Courbe de polarisation présentée en Figure 1.18 en représentation i = f(E)* 

Une fois la courbe de polarisation expérimentale tracée, on ajuste ensuite les paramètres de Butler-Volmer pour identifier la loi de comportement électrochimique du système. A cette fin, il est utile d'utiliser la représentation semi-logarithmique, sur laquelle il est aisé d'estimer graphiquement les paramètres visés, tel qu'illustré dans la Figure 1.19.



*Figure 1.19 : lecture graphique des paramètres d'électrode réversible* [28]

#### 1.1.1.4 Facteurs influents de la cinétique de corrosion

Le couplage des sites anodiques (actifs) et cathodiques (passifs) implique la création d'un gradient de potentiel et d'un courant galvanique dans le volume du béton. Les propriétés de l'électrolyte traversé influencent donc naturellement la cinétique de corrosion de l'acier dans le béton armé. Parmi elles figurent au premier plan la résistivité électrique et la disponibilité en dioxygène, intimement liées au champ de saturation du béton. En effet, la surface cathodique est très importante dans la majorité des cas de corrosion galvanique en comparaison de la surface d'acier actif. L'oxygène étant le réactif limitant de la réaction cathodique, les propriétés de de diffusion de l'électrolyte jouent elles aussi un rôle majeur dans le mécanisme de corrosion galvanique.

Cette partie expose l'influence qualitative de ces champs sur la cinétique de corrosion de l'acier dans le béton armé. Les lois décrivant ces phénomènes et la prise en compte des propriétés physico-chimiques du béton sont détaillées en partie 5 de ce même chapitre (§ 1.5 : modélisation).

#### 1.1.1.4.1 Champ de saturation en eau du béton

La présence d'eau dans le réseau poreux du béton a plusieurs origines :

- L'eau de gâchage résiduelle, présente originellement suite à la prise du béton ;
- L'eau provenant de l'équilibre de phases air/liquide établi avec l'air ambiant d'humidité relative variable ;
- L'eau apportée directement par diffusion / convection en phase liquide depuis l'extérieur (embruns, pluie etc.).

La saturation du béton est alors définie comme le rapport de volume des pores empli d'eau par rapport au volume total des pores accessibles.

$$Sr = 100. \frac{V_{eau}}{V_{vides}} = 100. \frac{V_{eau}}{V_{eau} + V_{air}}$$
 (1.55)

Où : • Sr est le degré de saturation du béton (%) ;

- V<sub>eau</sub> est le volume total des pores empli d'eau (m<sup>3</sup>) ;
- V<sub>air</sub> est le volume total des pores empli d'air (m<sup>3</sup>) ;
- V<sub>vides</sub> est le volume total des pores (m<sup>3</sup>).

Ce degré de saturation influence alors directement le champs de résistivité et les propriétés de diffusion des différentes espèces en présence (discuté plus bas); à noter qu'il intervient également dans l'étude des propriétés thermiques du béton. En effet, les capacités calorifiques de l'eau et de l'air, dont la proportion est définie par le degré de saturation, sont très différentes.

	Air sec	Eau liquide
c <sub>p</sub> (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) à 20°C	1005	4185

Tableau 1.2 : Capacités calorifiques molaires de l'eau et de l'air

Ainsi, plus le béton contient d'eau, plus son inertie thermique est grande. Concrètement, cela signifie un déphasage plus important entre la température en surface du béton (principalement définie par des effets de rayonnement et de convection) et la température à la fois à l'interface acier-béton mais aussi dans le volume. L'influence de ces phénomènes sur le système électrochimique est étudiée en détail dans le chapitre 3, où une confrontation expérience-modèle est proposée.

#### 1.1.1.4.2 Champ de résistivité électrique du béton

Dans la réalité phénoménologique de la corrosion de l'acier dans le béton, les sites anodiques et cathodiques sont toujours dissociés dans l'espace (contrairement aux systèmes de corrosion uniforme). La résistivité du milieu, par le biais de la loi d'Ohm locale, relie champ de potentiel et lignes de courant et constitue à ce titre une propriété fondamentale du système électrochimique.

La résistivité du béton est dépendante de nombreuses variables, notamment :

- Le champ de température ;
- Le champ de saturation ;
- Les espèces ioniques présentes en solution.

En effet, l'eau interstitielle étant la seule phase conductrice du béton, la proportion air/eau dans les vides est déterminante vis-à-vis de la résistivité. D'autre part, l'augmentation de la température accroissant la cinétique de tous les phénomènes électrochimiques, la résistivité diminue lorsque la température augmente. Enfin, la résistivité étant l'inverse de la conductivité, il est évident que plus la solution contient d'espèces ioniques, plus sa résistivité est faible. Par ailleurs, la mobilité des ions Cl- étant très élevée en comparaison des autres ions en présence dans le béton, il s'agit là de l'espèce prise en compte en priorité dans les modèles incluant l'influence des concentrations en ions sur la résistivité.

#### 1.1.1.4.3 Diffusion du dioxygène au travers du béton

Le champ de concentration en dioxygène est un facteur déterminant de la cinétique de corrosion. En effet, l'oxygène et l'eau sont les réactifs de la réaction cathodique . Cependant, l'état

de saturation moyen du béton à cœur étant généralement supérieur à 70%, le dioxygène devient le plus souvent le réactif limitant de la réaction à la cathode. En termes électrochimiques, cela signifie qu'un courant limite lié la vitesse de renouvellement du dioxygène sur les sites cathodiques doit être pris en compte[19], [28], [33], [34]. La concentration en dioxygène à l'interface acier-béton est conditionnée par sa cinétique de diffusion au travers du béton. Les phénomènes diffusifs d'espèces non ioniques sont décrits par la loi de Fick et caractérisables par le coefficient de diffusion de l'espèce étudiée.

# 1.1.2 Métrologie usuelle de la corrosion par techniques électrochimiques

Les techniques directes ou indirectes de diagnostic de corrosion dans le béton armé sont diverses [35]–[37] : mesure du profil de concentration en chlorures, mesure de la profondeur de carbonatation, cartographie de potentiel en surface, résistance de polarisation linéaire, résistivité électrique du béton, sondage et inspection visuelle de l'acier, relevé de fissuration.

#### 1.1.2.1 Cartographie de potentiel en surface du béton

La cartographie du potentiel est une technique d'investigation non destructive appliquée pour la première fois en 1959 au diagnostic de corrosion d'un ouvrage en béton armé [5]. Elle permet de localiser grossièrement les sites actifs de corrosion au sein du réseau d'armatures et se caractérise par une mise en œuvre in situ assez simple et peu onéreuse, ce qui a fait d'elle la technique électrochimique la plus répandue aujourd'hui. La localisation des zones de corrosion active constitue l'une des données d'entrée majeures du processus de conception des solutions de maintenance électrochimique : l'optimisation des systèmes de maintenance électrochimique nécessite en effet la connaissance préalable de la position, de la taille et du nombre de sites de corrosion.

En outre, cette technique revêt une importance accrue dans le contexte actuel de développement de modèles 3D permettant soit de fiabiliser le diagnostic corrosion, soit d'assister la conception de solutions de maintenance électrochimique [19], [20], [23], [35]. Ces modèles nécessitent en effet une spatialisation préalable du système de corrosion afin de construire un jumeau numérique de la structure ayant une fiabilité suffisante pour guider la conception des solutions de maintenance électrochimique. Les données de terrain présentent alors une importance majeure dans la construction de ces jumeaux numériques.

Dans la première partie de ce chapitre, le mécanisme de corrosion galvanique est présenté comme le couplage des sites actifs de corrosion avec les sites d'acier passif. De ce couplage résulte un gradient de potentiel dans le béton, induisant un champ électrique et des lignes de courant reliant sites actifs et passifs (Figure 1.20).

Le principe général de cette technique de diagnostic consiste alors à placer une électrode de référence en contact avec la surface du béton afin de mesurer la valeur du potentiel de surface, correspondant aux équipotentielles interceptant la surface. A cet effet, on utilise un voltmètre de haute impédance (>10 M $\Omega$ ) de sorte que la borne COM de l'appareil soit connectée à la référence et la borne V (ou +) au réseau d'armature. Le voltmètre donne la valeur du potentiel au point de mesure, exprimé par rapport au potentiel de l'électrode de référence utilisée. En déplaçant l'électrode selon un grille de mesure choisie, on trace alors une carte de potentiel à la surface du béton (Figure 1.20).



*Figure 1.20 : Technique de cartographie de potentiel en sur face du béton et détection des gradients de potentiel* 

Le potentiel  $E_{corr}$  de l'acier actif étant inférieur à celui de l'acier passif, la position du site actif peut être détectée en repérant les valeurs les plus électronégatives du potentiel à la surface du béton (Figure 1.21).



*Figure 1.21 : Exemple de la détection d'un spot de corrosion à partir d'une cartographie de potentiel en surface* 

Cependant, de nombreuses études ont montré que la lecture directe du potentiel en surface et sa comparaison à une gamme de valeurs absolues ne permettait pas de détecter efficacement la présence d'une activité de corrosion. En effet, la lecture du potentiel mesuré par la technique détaillée plus haut est entachée d'un ensemble de biais de mesure non quantifiable à l'heure actuelle. On dénote une sensibilité à l'état en surface et en profondeur du béton : degré de saturation, température, présence d'espèce ioniques – notamment des ions chlorure, pH, rugosité de la surface, épaisseur et nature du médium poreux placé entre l'électrode et la surface du béton, etc. [38]–[43]. C'est pourquoi de nombreux auteurs recommandent un diagnostic basé sur la lecture des gradients de potentiel plutôt que leur valeur absolue [35], [44]–[47].

#### 1.1.2.2 Mesure de résistance de polarisation linéaire

La résistance de polarisation apparente  $R_p$  ( $\Omega$ .m<sup>2</sup>) est une grandeur mesurée par polarisation du réseau d'armatures afin de quantifier la densité de courant de corrosion locale. Elle correspond à la somme des comportements diffusif et transitoire de l'acier sous polarisation [48]. La finalité de cette mesure est :

- De localiser les zones de corrosion actives ;
- D'estimer les cinétiques de corrosion des différentes zones de la structure.

À l'instar de la mesure du potentiel en surface du béton, cette opération nécessite une connexion au réseau d'armatures ; en revanche, elle requiert un temps de mesure plus long, correspondant à la polarisation galvanostatique des armatures étudiées.

Le principe de la mesure de  $R_p$  est d'injecter un courant  $I_{CE}$  (A) par le biais d'une contreélectrode disposée en surface du béton (CE) et de mesurer la variation du potentiel du système électrochimique par rapport à son potentiel d'équilibre  $E_{corr}$  (V vs ref.). Ce potentiel est suivi en temps réel par une électrode de référence, elle aussi en contact avec la surface du béton (Figure 1.22). Il s'agit donc de la transposition de la mesure de courbe de polarisation en laboratoire (détaillé en première partie de ce chapitre) sur des structures réelles.



*Figure 1.22 : Illustration annotée de la mesure de R<sub>p</sub> proposée par* [22]

Cette modification radicale des conditions expérimentales induit de nombreuses problématiques de compatibilité non résolues à ce jour. L'une d'entre elles concerne la nonmaîtrise de la surface polarisée  $S_p$  (m<sup>2</sup>) par le courant émis depuis la contre-électrode. Afin de contourner ce verrou scientifique, cette surface est déterminée par le biais d'une somme d'hypothèses largement discutées (cf. partie 3.1.2. de ce chapitre).

Le courant  $I_{CE}$  est ensuite converti en densité de courant  $i_{CE}$  par division par la surface polarisée  $S_p$ . En ce qui concerne la valeur réelle du potentiel du système électrochimique sous polarisation  $E_{polarisé}$  (V vs ref.), celle-ci est estimée par correction de la chute ohmique  $R_e$  de la valeur mesurée  $E_{mesuré}$  (1.56).

$$E_{\text{polarisé}} = E_{\text{mesuré}} - R_{\text{e}}.I_{\text{CE}}$$
(1.56)

La résistance de polarisation est alors calculée en divisant la polarisation de l'acier par la densité moyenne de courant injecté  $I_{CE}/S_p$  (1.57).

$$R_{p} = \frac{E_{polaris\acute{e}} - E_{corr}}{I_{CE}/S_{p}}$$
(1.57)

La valeur de  $R_p$  est ensuite utilisée dans l'équation de Stern-Geary [49] (résultant de la linéarisation à l'ordre 1 de l'équation de Butler-Volmer) afin de calculer une approximation de la densité de courant de corrosion moyenne  $i_{corr}$  de l'acier au point de mesure considéré (1.58).

$$i_{corr} = \frac{B}{R_{p}}$$
(1.58)

La constante B (V vs ref.) est définie au sens théorique à partir des coefficients de Tafel (1.59).

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c}$$
(1.59)

Tout comme les paramètres caractérisant le comportement à l'interface métal-électrolyte, la constante de Stern-Geary, B, dépend de l'état de l'acier dans le béton (actif ou passif). Les conditions d'investigation supposant la non-connaissance de ces paramètres, des valeurs empiriques lui sont associées, comprises entre 13 mV et 52 mV selon l'état de l'acier.

Le courant de corrosion  $I_{corr}$  est ensuite utilisée pour calculer une vitesse moyenne de corrosion (perte de section radiale par an) selon la loi de Faraday (1.60).

$$v_{\rm corr} = \frac{11.6.\,I_{\rm corr}}{S} \tag{1.60}$$

0ù :

- $v_{corr}$  correspond à la vitesse de corrosion calculée ( $\mu$ m/an) ;
- $I_{corr}$  est le courant de corrosion calculé par la méthode précédente ( $\mu A$ ) ;
- S est la surface concernée par le mécanisme de corrosion (cm<sup>2</sup>).

Cette méthode, décrite dans une recommandation RILEM, [50] repose sur des hypothèses discutées en partie 3.1.2. de ce chapitre et est controversée à juste titre par un nombre croissant d'auteurs.

#### 1.1.2.3 Analyses physicochimiques sur prélèvements

Parmi les techniques d'investigation destructives, on trouve les prélèvements d'échantillons sur site (ou la confection d'éprouvettes lors du coulage du béton/mortier de réparation). Ceux-ci permettent d'acquérir des données sur l'état physicochimique du béton de la structure analysée. Ces prélèvements sont régulièrement mis en œuvre in situ afin d'évaluer indirectement le risque de corrosion.

La carbonatation est évaluée à partir de carottes forées depuis le parement du béton. Un indicateur coloré dont la zone de virage correspond à un pH avoisinant 9 est diffusé en surface de la carotte : il s'agit de la thymolphtaléine. Si le pH du béton est supérieur à 9, la couleur obtenue est violet-mauve. Si le pH est inférieur à 9, le béton demeure incolore (Figure 1.23).



Figure 1.23 : Exemple de la localisation du front de carbonatation sur des éprouvettes cubiques

Zone non carbonatée (pH > 9)

La phénophtaléine a été choisie en raison de la correspondance de sa zone de virage avec le seuil de risque d'initiation de la corrosion discuté en partie précédente.

La concentration en ions chlorures peut être déterminée sur des échantillons par broyage en laboratoire, puis mise en solution et titrage. Il est possible de doser les chlorures libres par extraction à l'eau et les chlorures totaux par extraction à l'acide nitrique. Sur site, une évaluation grossière de la présence de chlorures peut être réalisée en utilisant une solution de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub>. Cette mesure n'est pas quantitative mais permet de justifier ou non la prescription d'analyse plus poussées en laboratoire.

Les mesures de la porosité et de la résistivité du béton ne constituent pas de véritables techniques d'investigation dans la mesure où leur valeur n'indique pas nécessairement la présence de corrosion. Elles permettent en revanche d'en évaluer le risque, bien que leur réel intérêt se trouve davantage dans le dimensionnement de solutions de maintenance électrochimique telle la protection cathodique. Si la mesure de la porosité est bien maîtrisée à l'heure actuelle, ce n'est pas le cas de la mesure de résistivité électrique qui fait ici l'objet d'une sous-partie dédiée (cf. 1.1.2.4).

La porosité n'est pas une grandeur électrochimique. Elle joue cependant un rôle dans les transferts diffusifs et électrochimiques et influe ainsi sur les champs de résistivité et de concentration en dioxygène (entre autres). Il existe plusieurs types de porosité. La composante la plus significative au regard des phénomènes de transport est la porosité accessible à l'eau. Elle est déterminée par pesées successives d'éprouvettes dans différents états de saturation selon un protocole normalisé.

#### 1.1.2.4

#### 1.1.2.4 Mesure de résistivité électrique du béton

La résistivité électrique est une caractéristique fortement influencée par l'état du béton (température, saturation, présence d'espèces ioniques, etc.). De fait, l'ordre de grandeur de la résistivité du béton – ou plutôt les ordres de grandeurs – sont présentés de manière très large dans la littérature. Elle est estimée entre  $10 \Omega$ .m (état saturé) et  $10^6 \Omega$ .m (état très sec, conditions d'étuve) [51]. Si une faible résistivité accroît la cinétique de corrosion dans le béton armé, elle n'est pour autant par responsable de son initiation. La valeur de la résistivité n'est donc pas un indicateur de l'état de corrosion d'une structure au sens strict, même si une faible résistivité peut être due à une forte concentration ions chlorure. Dans le cas de la carbonatation, par exemple, la diminution de la porosité du béton entraîne une augmentation de sa résistivité.

En revanche, comme établi en partie précédente, ce paramètre constitue une information cruciale au bon dimensionnement des systèmes de protection cathodique. Il constitue par ailleurs une des principales données d'entrées des jumeaux numériques électrochimiques [19] et permet de contrôler la qualité d'un béton ou mortier de réparation.

Les techniques d'évaluation de la résistivité du béton se divisent en deux catégories : les mesures peuvent être réalisées sur site, directement sur l'ouvrage, ou en laboratoire sur des prélèvements.

Les techniques de mesure in-situ reposent sur une polarisation soit entre deux électrodes de mesure soit du ferraillage par injection d'un courant  $I_{CE}$  (A). La différence de potentiel (V) engendrée par l'émission de ce courant est mesurée afin de calculer la résistance de cellule  $R_e$  associée ( $\Omega$ ). Une conversion est ensuite réalisée par le biais d'un facteur géométrique k (m) propre à la cellule de mesure pour obtenir la valeur de la résistivité  $\rho$  ( $\Omega$ .m) (1.61).

$$\rho = k.R_e = \frac{\Delta E}{I_{CE}}$$
(1.61)

On compte deux techniques distinctes de mesure de résistivité in-situ à l'heure actuelle : la mesure quatre pointes, encadrée par la recommandation du TC 154-EMC de la RILEM en 2000 [52], et la polarisation du réseau d'armatures à une électrode en forme de disque, détaillé par le Dansk Standard en 2004 [53].

La technique à quatre pointes requiert un placement précis des différentes électrodes : celles-ci doivent être alignées et l'espacement entre elles doit être rigoureusement identique afin d'utiliser le facteur géométrique préconisé (1.62).

$$k = 2\pi. a. \frac{\Delta E}{I}$$
(1.62)

Où a est l'espacement inter-électrodes (m). La disposition est illustrée par la Figure 1.24.



Figure 1.24 : Méthode quatre pointes (figure annotée de [51])

La mesure de polarisation du réseau d'armatures par la seconde méthode dépend de multiples paramètres influent sur le facteur géométrique k, dont la profondeur d'enrobage et le diamètre des barres d'armature (Figure 1.25).



Figure 1.25 : Méthode de polarisation à base d'un disque – électrode (figure annotée de [51])

Pour un enrobage de 10 mm et un diamètre de disque de 50 mm, la constante de cellule est d'environ 0,1 m, permettant un calcul grossier de la résistivité du béton (1.63).

$$\rho = k. R_e = 0.1. R_e \tag{1.63}$$

La technique de mesure en laboratoire sur échantillons prélevés est basée en revanche sur la maîtrise des dimensions exactes de l'électrolyte traversé par le courant  $I_{CE}$ . Le calcul du facteur géométrique dépend alors de la section transversale et de la longueur de l'éprouvette. Afin de minimiser les erreurs commises sur le trajet parcouru par les lignes de courant, une section circulaire est recommandée (Figure 1.26).



Figure 1.26 : Méthode de mesure de la résistivité sur des éprouvettes cylindriques (figure annotée de [51])

La résistivité est alors obtenue en multipliant la résistance de cellule par un facteur géométrique simple, à savoir le rapport de la section S ( $m^2$ ) de l'éprouvette circulaire sur sa longueur L (m) (1.64).

$$\rho = k. R_e = \frac{S}{L}. R_e = \frac{\pi \phi^2}{4L}. R_e$$
(1.64)

Il s'agit actuellement de la plus précise des méthodes ; cependant, elle ne résout pas les problématiques liées à l'état du béton (saturation, température, chlorures) et doit être accompagnée de mesures complémentaires : température de l'éprouvette, état de saturation homogène, concentration en ions chlorure établie par une analyse périphérique.

# 1.2 Systèmes de protection cathodique de l'acier dans le béton

La protection cathodique (PC) des structures en béton armé connait un essor important parmi les solutions techniques développées pour prévenir les risques de corrosion ou prolonger la durée de vie des structures corrodées. Elle peut être appliquée aux ouvrages neufs de façon préventive (prévention cathodique) ainsi qu'aux structures existantes et potentiellement corrodées afin d'assurer leur protection (protection cathodique). Les systèmes de protection cathodique comportent une composante anodique, support d'une réaction d'oxydation. Celle-ci produit des électrons qui alimentent le réseau d'armatures à protéger, favorisant la réaction cathodique de réduction du dioxygène à l'interface acier-béton.

Dans le cas de la protection cathodique par courant galvanique (PCCG), le système anodique est constitué d'un métal sacrificiel, plus électronégatif (moins noble au sens électrochimique) que l'acier. La réaction anodique du métal sacrificielle est engendrée par une simple connexion métallique aux armatures afin que les électrons produits à l'anode soient transmis à la cathode pour participer à la réaction de réduction.

Dans le cas de la protection cathodique par courant imposé (PCCI), le pôle anodique est constitué d'un métal au contraire suffisamment noble pour constituer le support d'une autre réaction d'oxydation forcée au moyen d'un générateur de courant continu (transformateurredresseur) externe. Il s'agit ici principalement de l'oxydation de l'eau interstitielle du béton au contact du système anodique.

Contrairement aux idées largement répandues dans la profession, la protection cathodique polarise principalement les zones d'acier passives, qui n'échangent alors plus de courant de corrosion avec les sites actifs mais un courant de protection ( $I_{p1}$ ) avec le système anodique. Les sites actifs sont alors privés de surface cathodique et leur cinétique de corrosion diminue ; il subsiste toutefois un courant de corrosion résiduel [28].

A partir d'un certain niveau de courant de protection  $(I_{p2})$ , l'acier actif est polarisé suffisamment pour passer sur la branche cathodique de sa courbe de polarisation, la corrosion étant alors inhibée (Figure 1.27).

Cette section détaille les réactions électrochimiques se produisant au sein des systèmes de protection cathodique, dresse un inventaire des différentes solutions utilisées à l'heure actuelle, propose une discussion sur certaines idées reçues (concept de résistance anodique) et répertorie les effets secondaires engendrés par ces technologies.



*Figure 1.27 : Schéma de principe de la protection cathodique* [28]

#### 1.2.1 Réactions anodiques en PCCG et PCCI

Les installations de PCCG et PCCI sont différenciées à la fois par le type de système anodique utilisé, le caractère spontané ou forcé du courant de protection échangé, mais également par la réaction anodique qui est en jeu. Cette partie décrit le comportement électrochimique à l'interface anode-béton selon le type de protection cathodique.

#### 1.2.1.1 Protection cathodique par courant galvanique (PCCG)

La réaction anodique en PCCG résulte du couplage galvanique spontané entre l'ouvrage à protéger et un système anodique constitué par un métal sacrificiel. Les anodes sacrificielles les plus couramment utilisées pour protéger les armatures du béton sont principalement constituées de zinc pour les structures aériennes. Dans le cas des structures enterrées ou en contact avec l'eau de mer, on trouve également les anodes à base d'Aluminium dopé à l'Indium et à base de Magnésium. La réaction anodique d'oxydation correspond donc à la dissociation d'atomes de zinc (ou d'aluminium ou de magnésium) sous forme métallique en électrons d'une part et en cations d'autre part (1.65). On s'intéressera dans cette thèse à l'étude des anodes en zinc qui sont effectivement en contact avec le béton, les anodes utilisées pour les structures enterrées ou immergées ne sont pas installées directement dans le béton et leur comportement dépend de la nature du sol ou de l'eau de mer. Les électrons produits sont canalisés vers l'acier à protéger via une connexion métallique (électronique), alors que les cations de zinc sont dissous dans l'électrolyte.

$$\operatorname{Zn}_{(s)} \to \operatorname{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^{-} \tag{1.65}$$

La force électromotrice du système de protection cathodique correspond alors à l'association entre la réaction d'oxydation du zinc et de la réduction de l'oxygène au niveau de l'acier passif. En effet, le potentiel d'équilibre standard du couple  $Zn^{2+}/Zn$  est de -762 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Celui du couple  $Fe^{2+}/Fe$  est de -447 mV vs ENH, et celui du couple  $O_2/HO^{-}$  de +401 mV vs ENH [54]. La force électromotrice pilotant un système de corrosion galvanique correspond à la différence du potentiel d'équilibre de la cathode moins celui de l'anode. Lors du calcul de la FEM, la contribution de l'électrolyte peut être négligée devant la valeur du potentiel standard lorsque l'on s'intéresse au sens de la réaction (1.66).

$$FEM = E_{corr(cathode)} - E_{corr(anode)} \approx E_{(cathode)}^{0} - E_{(anode)}^{0}$$
(1.66)

La FEM du système de corrosion galvanique libre est :

$$\text{FEM}_{\text{libre}} \approx E^{0}_{(O_2/\text{HO}^-)} - E^{0}_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = 848 \text{ mV}$$
(1.67)

La FEM du système PCCG-système de corrosion galvanique est :

$$\text{FEM}_{\text{passif}} \approx \text{E}^{0}_{(0_2/\text{HO}^-)} - \text{E}^{0}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = 1163 \text{ mV}$$
(1.68)

$$\text{FEM}_{\text{actif}} \approx \text{E}^{0}_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} - \text{E}^{0}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = 315 \text{ mV}$$
(1.69)

La FEM acier passif-zinc est nettement supérieure à celle du système de corrosion libre ainsi que celle correspondant à l'association acier actif-zinc. L'oxydation du zinc est donc favorisée au détriment de celle de l'acier. Il est à noter qu'il existe de nombreux autres couples redox impliquant la forme solide d'un métal dont le potentiel standard est inférieur à celui d'oxydation du fer (Figure 1.28).

	Réaction	Potentiel standard d'équilibre $E_{\rm H}$ (V)
	$Au = Au^{3+} + 3e$	+1,50
	$2 H_2 O \rightleftharpoons O_2 + 4 H^+ + 4e$	+1,23
_	$\mathbf{Pt} = \mathbf{Pt}^{2+} + 2e$	+1,19
_	$Ag \Rightarrow Ag^+ + e$	+0,80
	$4 \text{ OH}^- = \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4e$	+0,40
	$Cu = Cu^{2+} + 2e$	+0,34
	$\mathrm{H}_2 \rightleftharpoons 2 \mathrm{H}^+ + 2 e$	0
	$\mathbf{Pb} = \mathbf{Pb}^{2+} + 2e$	-0,13
	$\mathbf{Sn} = \mathbf{Sn}^{2+} + 2e$	-0,14
	$Ni \Rightarrow Ni^{2+} + 2e$	-0,25
	$Cd \Rightarrow Cd^{2+} + 2e$	-0,40
	$Fe = Fe^{2+} + 2e$	-0,44
	$Cr \Rightarrow Cr^{3+} + 3e$	-0,74
	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	-0,76
	$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e$	-1,67
	$\mathbf{Mg} \rightleftharpoons \mathbf{Mg}^{2+} + 2e$	-2,37
	$Na \Rightarrow Na^+ + e$	-2,71

*Figure 1.28 : Potentiels standard d'équilibre d'oxydoréduction à 25°C* [55]

Le calcul des différentes FEM montre également que la différence de potentiel entre les couples d'oxydation du fer et du zinc est très faible, ce qui corrobore l'observation émise

précédemment : la protection cathodique consiste à polariser cathodiquement l'acier passif et non l'acier actif. La PC prive les zones corrodées d'échanges avec les zones cathodiques (Figure 1.29). S'agissant d'un processus spontané, l'intensité du courant de protection délivré dépend cependant des propriétés résistives du béton.



Figure 1.29 : Réactions anodique et cathodique dans le cas de la PCCG

#### **1.2.1.2** Protection cathodique par courant imposé (PCCI)

Les systèmes de PCCI sont réalisés en intercalant un générateur de courant continu externe entre l'acier à protéger et un système anodique inerte (Titane MMO, carbone...) plus noble que l'acier. Il s'agit donc ici de catalyser la réaction d'oxydation de l'eau et de forcer la circulation d'électrons du système anodique vers le réseau d'armatures. Ce procédé garantit un apport d'électrons au réseau d'armatures à protéger quels que soient les phénomènes résistifs rencontrés. La réaction anodique ne correspond donc pas à l'oxydation du métal constituant le pôle anodique. Au contraire, l'anode choisie sert de catalyseur à la réaction d'oxydation de la molécule d'eau présente dans la solution interstitielle du béton (1.70).

$$2H_2O_{(l)} \to 4H^+ + O_{2(g)} + 4e^-$$
(1.70)

En milieu basique, comme c'est le cas dans le béton armé, cette réaction s'écrit (1.71) :

$$4HO_{(aq)}^{-} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} + 4e^{-}$$
(1.71)

Dans le cas de la PCCI, la FEM du circuit n'est plus définie par la différence de potentiel naturelle entre deux métaux mais est imposé artificiellement par le générateur externe. En effet, le potentiel standard du couple  $O_2/H_2O$  est de +1,229 V vs ENH [54] ; si la règle du couplage galvanique naturel s'appliquait, les réactions anodique et cathodique seraient inversées (Figure 1.30).



Figure 1.30 : Réactions anodique et cathodique dans le cas de la PCCI

D'autres réactions anodiques peuvent se produire à sous l'effet de la protection cathodique. Que le milieu soit acide ou basique, la réaction anodique provoque une acidification du milieu (production d'ions oxonium ou consommation d'ions hydroxyde), qui se traduit par une baisse de pH à l'anode (cf. partie 1). D'autre part, en cas de polarisation trop importante à l'anode, l'oxydation de l'eau peut être supplantée par la réaction d'électrolyse de l'eau et entraîner la formation de dihydrogène. Enfin, si la corrosion du réseau d'armatures est initiée par diffusion d'ions chlorures, ceux-ci migrent vers le pôle anodique. Les chlorures peuvent potentiellement y être oxydés pour former du dichlore  $Cl_2$ . Ces réactions sont détaillées en parties 2.3 et 2.4 : effets secondaires de la protection cathodique.

# 1.2.2 Technologies de Protection Cathodique par Courant Galvanique (PCCG) appliquées aux structures aériennes

Il existe de nombreux types d'anodes utilisées en protection cathodique par courant galvanique ou PCCG [56]. Les systèmes de PCCG peuvent être classés en fonction de leur géométrie :

- Les anodes dont une ou plusieurs dimensions sont très grandes devant la ou les autres : il s'agit des anodes surfaciques et longitudinales, destinées à une application sur des parties d'ouvrage de grandes dimensions (voiles, planchers, dalles, plafonds, plages, poutres, poteaux, etc.). Ces produits sont quantifiés par leur longueur ou leur surface et leur dimensionnement est réalisé à partir de la masse de zinc par mètre linéaire ou par mètre carré de produit ;
- Les anodes de petites dimensions, souvent de section circulaire, destinées à tout type d'ouvrage de forme complexe ou de petites dimensions (nervures, petites poutres, murs non linéaires, etc.). Ces produits sont quantifiés à l'unité et leur dimensionnement est réalisé à partir de la masse de zinc par anode.

Cette partie a pour but d'inventorier les différents systèmes de PCCG présents à l'heure actuelle sur le marché générique de la protection cathodique dans le béton armé.

### 1.2.2.1 PCCG par anodes surfaciques et longitudinales

Les structures de grandes dimensions et de forme simple sont généralement protégées par des anodes sacrificielles disposées en surface du béton. Le dimensionnement est alors rapporté à une unité représentative de longueur (en mètres linéaires) ou de surface (en mètres carrés). Les anodes surfaciques peuvent également être disposées le long d'éléments longitudinaux (poutres, poteaux, etc.). On trouve notamment :

#### > Les revêtements métalliques projetés à chaud

Ces revêtements peuvent être constitués de zinc, d'un mélange aluminium-zinc ou d'aluminium-zinc-indium dont la cinétique d'oxydation est plus importante que celle du zinc pur. L'application de ces revêtements nécessite la disposition de plaques métalliques de connexion en surface [56] (Figure 1.31).



Figure 1.31 : Projection de zinc en sous-face de structures [56]

L'épaisseur de ce genre de revêtement est très faible (entre 100 et 400  $\mu$ m) afin d'en favoriser les propriétés conductrices et d'adhérence. Un humectant favorisant la rétention d'humidité peut être appliqué à ces revêtements pour améliorer leur performance.

## ➢ Les treillis

Il s'agit le plus souvent de treillis de zinc maintenus par un dispositif en fibre de verre et recouvert d'un mortier poreux. Ces treillis sont généralement utilisés en zone maritime.

#### > Les tôles de zinc collées en surface du béton

Le Zinc Layer Anode (ZLA) est le produit le plus répandu d'entre eux. Dans ce cas précis, la continuité anode-électrolyte est assurée par un gel ionique adhésif et conducteur spécifique. Il possède en particulier des propriétés alcalines diminuant la stabilité de la couche d'oxydes de zinc formée naturellement à partir des produits de la réaction d'oxydation du zinc. Sans cela, une couche de passivation se forme à l'interface zonc-béton et limite les propriétés de l'anode. L'épaisseur de la feuille de zinc est fine (250 ou 450  $\mu$ m). L'épaisseur de la couche de gel est de 900  $\mu$ m. Les excellentes caractéristiques électrochimiques de ce produit ont été évaluées par Garcia et al. (2018) [57] (Figure 1.32).



Figure 1.32 : Protocole de vieillissement du ZLA [57]

Cependant, cette étude a également montré un effet de vieillissement de l'anode conduisant à une diminution de sa cinétique d'oxydation au cours du temps. Cela se traduit par une diminution de la raideur de la courbe de polarisation du ZLA et une diminution du courant débité à surface cathodique constante. Les propriétés de ce produit demeurent remarquables malgré l'effet du vieillissement.

Les anodes longitudinales

Ces anodes possèdent le plus souvent une section circulaire et sont fixées directement contre le ferraillage des structures à protéger avant reconstitution du béton d'enrobage. Le modèle Galvashield DAS 25 de Parexlanko est un exemple d'anodes longitudinales étudié dans ce mémoire. Le zinc sacrificiel contenu dans ces anodes est enrobé d'une couche de mortier activateur, d'une couche de tissu fibreux, d'une seconde couche métallique et d'un filet en plastique (Figure 1.33).



Figure 1.33 : Photographie d'une anode Galvashield DAS 25

La gamme Galvashield DAS comporte trois autres modèles se différenciant les uns des autres par leurs dimensions (Figure 1.34).

Anode	Longueur	Diamètre
799 GALVASHIELD® DAS 25	Barre de 1 m à 2,3 m	19 mm
800 GALVASHIELD® DAS 25	Barre de 1 m à 2,3 m	28,5 mm
801 GALVASHIELD® DAS 38	Barre de 1 m à 2,3 m	39 mm
802 GALVASHIELD® DAS MARINE	Prisme de 1,7 à 2,3 m Hauteur : 38 mm - Largeur : 83 mm	

Figure 1.34 : Caractéristiques géométriques des anodes de la gamme Galvashield DAS (FT Parexlanko)

#### 1.2.2.2 PCCG par anodes discrètes

Il s'agit d'anodes individuelles de petites dimensions disposées soit dans des trous forés, soit au contact des armatures. Ces anodes sont installées généralement avec un espacement compris entre 35 et 45 cm. Cet espacement varie en fonction du type d'anode, de la surface d'acier et de l'intensité de courant de protection.

#### 1.2.2.2.1 Systèmes installés sur les armatures

En principe, ces systèmes sont principalement destinés à la prévention de l'apparition de zones de corrosion induites lors de réparations ponctuelles. Les anodes sont constituées d'un noyau de zinc sacrificiel qui est activé par un mortier cimentaire ou une matrice hydraulique conductrice et sensée doper le comportement du zinc, à l'instar du gel activateur du ZLA. La connexion aux aciers est effectuée par des ligatures métalliques permettant d'assurer la continuité électrique zinc-acier (Figure 1.35).



Figure 1.35 : Anodes de la gamme Galvashield XP (a) et fixation aux armatures (b) [56]

Le modèle Galvashield XP 2 de Parexlanko est un exemple d'anodes installées directement sur les armatures étudiées dans ce mémoire. La gamme Galvashield XP comporte trois autres modèles se différenciant les uns des autres par leurs dimensions (XP, XP 4, XP T).

## 1.2.2.2.2 Systèmes en chapelet ou « peigne »

Ces anodes discrètes sont placées à distance des armatures et regroupées sous forme de chapelets. Elles sont disposées dans des forages reliés en peignes par un rainurage dont les dispositions peuvent être variables selon l'arrangement du ferraillage à protéger [56].

Ces anodes peuvent être constituées d'un noyau sacrificiel pré-enrobé d'un mortier d'activation solidifié avant commercialisation ou de l'alliage de zinc pur. Dans chaque cas, elles seront ensuite scellées par un coulis de matrice alcaline.

Les modèles de la gamme Galvashield CC de Parexlanko sont des exemples d'anodes scellées et enrobées étudiés dans ce mémoire. Ceux-ci se différencient les uns des autres par leurs géométries (Figure 1.36).

ТҮРЕ	<b>TAILLE DE L'UNITÉ</b> (Ø x long.)	<b>TAILLE MINI</b> (Ø trou x profond.)
CC 65	46 x 62 mm	50 x 95 mm
CC 100	46 x 100 mm	50 x 130 mm
CC 135	29 x 135 mm	32 x 165 mm

Figure 1.36 : Caractéristiques géométriques des anodes de la gamme Galvashield CC (FT Parexlanko)

Le noyau sacrificiel de ces anodes est composé d'un empilement de disques de zinc reliés à une tige de connexion émergeant du mortier de pré-enrobage (Figure 1.37).



Figure 1.37 : Photographie d'une anode CC 100 dont une partie du mortier de pré-enrobage a été enlevée

Le modèle Galvastar de Foreva est un exemple d'anodes commercialisées sous leur forme métallique pure étudiés dans ce mémoire. Ce produit a pour particularité de présenter une section complexe, en forme d'étoile, visant à augmenter la surface d'échange de l'anode à dimensions égales (Figure 1.38).



Vue en élévation

Figure 1.38 : Anode Galvastar

#### 1.2.2.3 Durée de vie d'un système de protection galvanique

Les systèmes de PCCG reposant sur la réaction anodique de dissolution du métal sacrificiel, la durée de vie de tels systèmes est assimilée au temps nécessaire à la consommation complète du métal – du zinc dans la majorité des cas. Cette consommation, appelée parfois « vitesse de corrosion », dépend donc de la cinétique de réaction à l'anode. La cinétique d'une réaction électrochimique étant reliée à l'intensité du courant de protection émis par l'anode, l'application de la loi de Faraday permet alors de relier la cinétique de la réaction anodique à la masse de zinc consommée (1.72).

$$m_{Zn} = I. \frac{M_{Zn}}{z. F}.t$$
(1.72)

0ù :

- m<sub>Zn</sub> est la masse de zinc consommée (g) ;
- t est la durée (s) ;
- $M_{Zn}$  est la masse molaire du zinc (65,409 g.mol<sup>-1</sup>);
- F est la constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>)
- I est l'intensité du courant délivré par l'anode (A) ;
- z est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction d'oxydation (ici, z = 2).

Comme présenté plus haut, les produits destinés aux installations des PCCG sont caractérisés entre autres par la masse de zinc qu'ils contiennent. Il est alors possible de connaître la masse de zinc totale disposée au sein du système de protection cathodique. L'inversion de la loi de Faraday (1.72) permet alors de calculer le temps nécessaire pour consommer l'intégralité du zinc, et donc la durée de vie de l'installation de PCCG (1.73).

durée de vie = 
$$m_{installée} \cdot \frac{2F}{I_{protection} \cdot M_{Zn}}$$
 (1.73)

Cependant, cette approche n'est valable qu'à certaines conditions. En effet, cette expression de la loi de Faraday est une simplification de la loi d'origine (1.74), ce qui ne l'empêche pas d'être appliquée très fréquemment dans la profession [58].

$$m_{Zn} = Q. \frac{M_{Zn}}{2F} = \int_0^t i(\tau) d\tau . \frac{M_{Zn}}{2F}$$
(1.74)

Où Q (C) est la charge électrique totale passée de l'anode vers l'électrolyte. Cette charge est en réalité l'intensité électrique  $i(\tau)$  (A) intégrée par rapport au temps  $\tau$  (s). Q ne peut donc être simplifié en I x t qu'à condition que  $i(\tau)$  soit une constante, ce qui n'est jamais le cas en protection cathodique dans le béton armé. En effet, la surface anodique évolue au fur et à mesure que le zinc solide est dissous en solution; les concentrations en espèces chimiques dans l'électrolyte ne sont pas constantes au cours du temps; la température et l'état de saturation varient sensiblement au cours de la vie de l'ouvrage.

La seule méthode exacte pour déterminer la masse de zinc consommée consiste à mesurer le courant débité au cours du temps afin d'opérer un suivi de la masse d'anode au cours du temps. Cependant, cela suppose encore que le courant est débité de manière homogène à la surface de l'anode. Ceci correspond à une hypothèse de corrosion uniforme, ce qui n'est pas vérifié dans le cas d'un système galvanique (cf. partie 1 de ce chapitre).

Dans ce contexte, il est nécessaire de construire un jumeau numérique de l'installation de PCCG et de proposer des scénarii défavorables afin d'évaluer la perte de masse du système anodique et d'en déterminer la durée de vie. La part d'autocorrosion correspondant à l'oxydation du zinc à l'équilibre est prise en compte en intégrant la loi de comportement des anodes en zinc mesurée expérimentalement.

# 1.2.3 Systèmes de Protection Cathodique par Courant Imposé (PCCI)

Les systèmes anodiques de PCCI sont de constitutions diverses. Dans la profession, il est commun de recourir à la PCCI lorsque le dimensionnement prévoit un courant de protection important et une durée de vie longue (> 20 ans). C'est pourquoi les différents systèmes exposés ici ont une durabilité importante pour caractéristique principale. Ces ensembles anodiques peuvent être :

- Constitués de titane activé recouvert d'un revêtement catalytique à base d'oxydes de métaux précieux (titane MMO, pour Mixed Metal Oxides) ;
- Projetés à chaud sous forme de revêtements conducteurs ;
- Composés de ciment enrichi au carbone sous forme de poudres pigmentaires [59] ;
- Constitués de céramique conductrice noyée dans le béton et revêtue d'une couche cimentaire conductrice.

Les deux sous-sections suivantes décrivent les systèmes anodiques les plus utilisés en PCCI.

## 1.2.3.1 Systèmes à base de titane MMO

Ces anodes sont principalement composées d'un substrat en titane, choisi pour ses performances mécaniques (souple mais sécable à l'aide d'outils appropriés) et de son faible coût. Le substrat est ensuite revêtu d'une couche d'oxydes de métaux précieux (Mixed Metal Oxides : MMO) aux propriétés proches du platine (le platine étant inclus). Le titane MMO est commercialisé sous la forme d'un treillis de maille variable. Une maille fine est destinée à composer de petits éléments comme les rubans (ribbons), tandis qu'une maille plus large est destinée à recouvrir de grandes surfaces (Figure 1.39).



Figure 1.39 : Exemple de treillis en titane MMO à large maille

Ce treillis est disposé en surface de la structure à protéger à l'aide des fixations isolantes. Une couche de béton ou de mortier est ensuite projeté ou coulé par-dessus afin d'assurer la continuité électrolytique anode-béton.

Ces anodes peuvent aussi exister sous forme d'anodes individuelles (discrètes) noyées dans le béton. Ces anodes peuvent émettre jusqu'à 400 mA/m<sup>2</sup> d'anode, même si la valeur à long terme recommandée est de 110 mA/m<sup>2</sup> [60]. En théorie, leur durée de vie est comprise entre 25 et 100 ans.

### 1.2.3.2 Revêtements anodiques

Les systèmes anodiques à base de revêtements (peinture) comprennent deux composantes principales :

- Un réseau primaire d'anodes métalliques fixées à la surface du béton ou intégrées dans le revêtement, fabriqué par des matériaux résistants aux réactions anodiques comme le titane et le niobium. Ces anodes primaires sont choisies pour leurs propriétés conductrices et jouent le rôle de répartiteur de courant.
- Un revêtement électro-conducteur jouant le rôle d'anode secondaire, appliqué directement ou par projection à la surface du parement à traiter et destiné à homogénéiser la distribution du courant de protection. Le revêtement est généralement formé par dispersion de poudres pigmentaires de carbone incorporées à une résine en phase aqueuse ou en phase solvant. D'autres types de revêtements ont également été étudiés par Sassine et al. [59] (Figure 1.40).



Figure 1.40 : Différents types de revêtements formulés par [59]

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

#### 1.2.3.3 Alimentation des systèmes de PCCI

Les dispositifs d'alimentation électrique utilisés en PCCI sont encadrés par la norme EN ISO 12696 [60] et ses équivalents internationaux [61]. Ces alimentations doivent fournir un courant continu. Il s'agit soit de transformateurs-redresseurs soit de redresseurs à commutation. Il est précisé que d'autres types d'alimentation, tels qu'un groupe électrogène, un générateur à éolienne ou turbine peuvent alimenter un transformateur-redresseur.

Ces alimentations électriques sont souvent associées à des instruments de télésurveillance afin de permettre un contrôle à distance des paramètres de l'installation et de ses performances. Des spécifications techniques précises sont établies par les textes normatifs : « La puissance du transformateur-redresseur ne doit pas dépasser 50 V de courant continu avec un taux d'ondulation efficace ne dépassant pas 100 mV à une fréquence minimale de 100 Hz ».

Les dispositifs les plus répandus sur le marché sont les armoires durAcenter de Concrete Plant International (CPI). La dernière génération de ces produits, MK2, comprend une tension d'alimentation comprise entre 18 et 72 V(DC).

#### 1.2.4 Notion de résistance anodique et méthodes usuelles de prédiction

La « résistance anodique » est utilisée dans les méthodes actuelles de dimensionnement des installations de PCCI afin d'estimer la résistance de l'ensemble du circuit et de régler l'alimentation de sorte que le courant de protection choisi soit garanti (cf. parties « contexte normatif » et « approche générique actuelle »).

Elle est calculée en appliquant des formules héritées d'autres secteurs industriels (terre, mer) et consiste en la multiplication d'un facteur géométrique par la résistivité (supposée homogène) de l'électrolyte traversé. En réalité, il ne s'agit donc pas de résistance « anodique » mais de la résistance totale qui s'oppose au passage du courant lorsque celui-ci traverse l'électrolyte.

Dans les secteurs Terre et Mer, les anodes sont généralement discrètes plutôt que continues (équivalent géométrique des anodes forées en titane MMO). Les configurations géométriques des structures protégées sont souvent très proches les unes des autres : il s'agit généralement de canalisation de section circulaire, de longueur infiniment supérieure à la taille des anodes. En d'autres termes, on observe une certaine généricité quant à la forme des structures à protéger. De plus, l'espace autour de l'ouvrage est souvent vaste, ce qui permet de disposer les anodes à une distance respectable et selon des motifs très réguliers. Le facteur de forme peut donc être calculé à l'aide de relations simplifiées, [62]telles que les formules de Dwight (1.75)(1.76) ou de Sunde (1.77), valables sous certaines hypothèses de généricité géométrique [62].

$$R_{v} = \frac{\rho}{2\pi L} \left( \ln\left(\frac{8L}{d}\right) - 1 \right)$$
(1.75)

$$R_{h} = \frac{\rho}{2\pi L} \left( \ln\left(\frac{4L^{2} + \sqrt{(2h)^{2} + L^{2}}}{2dh}\right) + \frac{2h}{d} - \frac{\sqrt{(2h)^{2} + L^{2}}}{L} - 1 \right)$$
(1.76)

$$R_{N} = \frac{\rho}{2\pi L} \left( \ln\left(\frac{8L}{d}\right) - 1 + \frac{2L}{S} \ln(0656.N) \right)$$
(1.77)

0ù :

- L est la longueur des anodes (m) ;
- d est le diamètre des anodes (m) ;
- S est l'espacement entraxe des anodes (m) ;
- N est le nombre d'anodes connectées (formule de Sunde) ;
- $\rho$  est la résistivité du béton ( $\Omega$ .m);

-  $R_v$ ,  $R_h$ ,  $R_N$  sont respectivement la « résistance anodique » calculée par les formules de Dwight (vertical et horizontal) et de Sunde ( $\Omega$ ).

Dans le cas du secteur du béton, les géométries des systèmes rencontrés sont trop complexes pour généraliser l'expression du facteur de forme à l'aide d'une formule. Le facteur de forme étant propre à la géométrie de l'ensemble « structure à protéger + système anodique », chaque facteur est unique et son expression exacte est très complexe (3D, pas de symétrie, armatures et anodes proches). Seul un outil de modélisation 3D permet d'évaluer rapidement la valeur de la « résistance anodique ».

D'autre part, l'expression « résistance anodique » est quelque peu galvaudée au regard de l'ensemble des phénomènes physiques à l'œuvre dans un système sous protection cathodique. Si l'on devait répertorier les phénomènes électrochimiques s'opposant au passage du courant de protection, il faudrait tenir compte de :

- La résistance de l'électrolyte (notée  $R_e$ ), souvent désignée sous l'appellation de « chute ohmique » et appelée « résistance anodique » à tort en PCCI ;
- La véritable résistance anodique, correspondant aux phénomènes de transfert de charge à l'interface anode-béton et décrits par la branche anodique de la courbe de polarisation du système anodique ;
- La résistance cathodique, correspondant aux phénomènes à l'interface acier-béton et décrits par la partie cathodique de la courbe de polarisation de l'acier.

En PCCI, la véritable résistance anodique peut en réalité être négligée dans la mesure où l'alimentation par une source d'énergie externe permet de fournir n'importe quelle valeur de surtension au pôle anodique afin de délivrer le courant de protection visé. En PCCG, elle peut être prise en compte en utilisant la courbe de polarisation des anodes sacrificielles contenant à la fois l'information concernant la FEM du circuit et la résistance de polarisation de l'anode. Cependant, concernant les anodes galvanique, l'hypothèse d'électrode impolarisable est souvent valable de par la raideur des courbes de polarisation, impliquant ainsi une résistance anodique négligeable. Dans les deux cas, la résistance cathodique est quant à elle définie par la courbe de polarisation de l'acier.

## 1.2.5 Effets secondaires indésirables de la protection cathodique

La réaction anodique en PCCI conduit à l'acidification de l'interface anode-béton. Il est donc nécessaire de surveiller l'alcalinité au niveau de cette interface afin de garantir la stabilité chimique de la matrice cimentaire. De plus, dans le cas d'anodes à base de carbone, une formation de dioxyde de carbone peut résulter de cette acidification et impacter l'adhérence entre l'anode et la surface du béton.

D'autre part, en cas de polarisation trop importante à la cathode, la réduction du dioxygène peut être supplantée par la réaction de réduction de l'eau et entraîner la formation de dihydrogène (1.78).

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2_{(g)}} + HO_{(aq)}^-$$
 (1.78)

L'hydrogène ainsi formé peut s'insérer au sein du réseau cristallin des armatures sous tension et provoquer leur rupture fragile : on parle alors de fragilisation par l'hydrogène [63]. De manière générale, cela peut causer un endommagement de l'interface acier-béton et une perte d'adhérence (voire une délamination) des armatures. Le critère normatif associé à la prévention contre la fragilisation par l'hydrogène est d'ailleurs plus exigeant concernant les structures précontraintes (cf. partie « contexte normatif »).

Enfin, le système de protection cathodique génère un champ électrique. En effet, le pôle anodique, connecté à la borne + du générateur, est plus électropositif que le pôle cathodique, connecté à la borne -. Ce champ électrique entraîne la migration des espèces chargées négativement vers l'anode et des espèces chargées positivement vers la cathode. Lorsque la corrosion du réseau d'armatures est initiée par diffusion d'ions chlorures, ceux-ci migrent donc vers le système anodique. Dans ce cas, la réaction anodique peut être supplantée par l'oxydation de chlorures, entrainant alors la formation de dichlore [63] (1.79).

$$2\mathrm{Cl}^-_{(\mathrm{aq})} \longrightarrow \mathrm{Cl}_{2_{(\mathrm{g})}} + 2\mathrm{e}^- \tag{1.79}$$

Le dégagement gazeux peut alors provoquer une perte d'adhérence à l'interface anodebéton ou revêtement-surface le cas échéant; d'autre part, le dichlore est nocif pour la santé (notamment utilisé comme arme chimique lors de la première guerre mondiale) [64].

Ces réactions secondaires, conséquences de la PCCI, sont encadrées par un contexte normatif spécifique exposé plus loin.

## 1.2.6 Effets secondaires favorables de la protection cathodique

Il est clair qu'il existe un large consensus sur le fait que la protection cathodique appliquée à l'acier dans le béton a des effets bénéfiques à long terme en augmentant le pH à la surface de l'acier et en repoussant les ions chlorure vers le système anodique. Ces effets bénéfiques sont qualifiés de secondaires, car l'effet principal visé consiste à générer une polarisation cathodique de l'acier (diminution de son potentiel).

Le champ électrique appliqué entre le système anodique extérieur et les armatures en acier a deux effets favorables sur la contamination du béton par les chlorures [65], [66]:

- Il force les ions chlorure présents dans le béton à se déplacer vers le système anodique. Lorsque le dimensionnement prend en compte cet effet secondaire, le système est disposé au niveau de la surface extérieure de la structure et attire donc les ions Cl<sup>-</sup> loin des armatures. La protection cathodique peut donc être associée à une extraction électrochimique lente des ions chlorure ;

- Il empêche toute nouvelle infiltration de chlorures dans la structure en béton.

Ces deux effets permettent une réduction continue et progressive de la teneur en chlorures à proximité des armatures tant que le système de PC fonctionne.

D'autre part, le système de PC catalyse la réaction de réduction du dioxygène au niveau de l'acier, ce qui implique la génération d'ions hydroxyde (HO<sup>-</sup>) à sa surface. Ainsi, en raison de l'accumulation d'ions HO<sup>-</sup> à la surface de l'acier, la protection cathodique entraîne une augmentation du pH, favorisant la repassivation de l'acier à long terme [67], [68]. Cet effet

favorable peut être associé à un lent processus de réalcalinisation électrochimique. Une approche multiphysique, basée sur des simulations numériques 3D, est en mesure de prendre en compte les effets positifs de l'élimination des chlorures et de la réalcalinisation pour fournir une conception des systèmes de protection cathodique allant au-delà des critères de performance prévus par la norme EN ISO 12696 (qui ne prend pas en compte explicitement le changement des propriétés électrochimiques de l'électrolyte en fonction du temps).

# 1.3 Contexte normatif du diagnostic de corrosion et de la protection cathodique dans le secteur béton

L'ensemble des procédés d'ingénierie anticorrosion est aujourd'hui plus ou moins encadré par un corpus de normes et de recommandations sur lesquelles se basent les différents acteurs du marché dans le secteur béton : diagnostic de corrosion, dimensionnement, mise en œuvre et évaluation de la performance de la protection cathodique, certification en protection cathodique. Si ces textes forment un ensemble de lignes directrices pour les experts, diagnostiqueurs, concepteurs de PC, exécutants et contrôleurs, ils présentent l'inconvénient de traiter les problèmes selon une approche trop générique, ne permettant pas de tenir compte de façon efficace des spécificités d'une structure exposée à la corrosion. En effet, contrairement aux idées reçues et largement diffusées dans la profession, il est impossible d'étudier de manière identique deux ouvrages distincts. Du fait de la grande diversité de conception et d'exposition, il est même peu envisageable de traiter efficacement de manière uniforme l'ensemble des composants d'un même ouvrage.

# 1.3.1 Diagnostic de corrosion

Le contexte réglementaire associé au diagnostic des ouvrages exposés à la corrosion s'articule essentiellement autour d'un document normatif américain ASTM C-876 (révisé 2009 puis 2015) [69], [70] et de recommandations techniques du TC 154-EMC (2004) [71], comité d'experts européens de la RILEM. Ces documents définissent un protocole expérimental et d'interprétation des résultats de mesure. D'après ces documents, l'état de l'acier dans le béton peut être déterminé par deux méthodes non destructives :

- Mesure du potentiel de l'acier dans le béton ;
- Mesure de la résistance de polarisation linéaire.

Le risque de corrosion est également fréquemment associé à la valeur de la résistivité du béton. Celle-ci peut être mesurée à la fois par des contrôles non destructifs et destructifs (prélèvement de carottes évaluées en laboratoire). Une relation entre risque de corrosion et valeur de la résistivité du béton est également proposée dans une recommandation technique du TC RILEM 154-EMC.

#### 1.3.1.1 Cartographie de potentiel

Les textes normatifs évoqués détaillent le protocole expérimental à observer lors des mesures de potentiel de l'acier dans le béton. Des informations techniques sont données, comme les dimensions du maillage entre les différents points de mesure. Il est important de préciser que la taille optimale de ce maillage est un compromis entre un espacement trop grand, qui peut conduire à la non-détection de certains sites de corrosion de petite taille, et une grille trop dense, qui impliquerait un temps de mesure, d'exploitation et d'interprétation trop important par rapport à la précision des informations attendue. La distance de 1,2 m entre deux points de mesure indiquée par la norme ASTM [70], par exemple, est trop grande pour détecter l'activité de corrosion dans la phase d'initiation, même si la surface étudiée est de grande dimension.

À titre d'exemple, Sassine et al. [35] ont analysé un mur de 100 cm de haut, 75 cm de large et 20 cm d'épaisseur. La maille utilisée était de forme rectangulaire et bien plus dense :9 cm

horizontalement et 12 cm verticalement. Les résultats obtenus montrent qu'un tel espacement peut convenir à un corps expérimental de cette taille. Schiegg et al. [72] ont étudié la corrélation entre la cartographie de potentiel et l'emplacement des spots de corrosion en inspectant visuellement la paroi d'un tunnel après décapage du béton. Il a ainsi été démontré que de petits spots de corrosion d'une taille de 2 cm en moyenne nécessitaient un maillage de 5 cm pour un enrobage de 2 cm.

Par ailleurs, le protocole prévoit l'utilisation d'une seule électrode de référence (la seconde borne du voltmètre étant connectée au ferraillage). Cependant, plusieurs travaux ont montré qu'il était également possible de détecter des gradients de potentiel à la surface du béton avec un système de mesure composé de deux électrodes [35], [44].

Ces textes détaillent également un protocole d'interprétation des résultats. Dans la profession, l'analyse cartographique est encore régulièrement basée sur la valeur brute des potentiels mesurés. Les valeurs sont ensuite comparées à des seuils pour établir le niveau de corrosion du ferraillage contrôlé. Cette méthode est inspirée de la norme ASTM où la méthode décrite consiste à se référer à un tableau de valeurs de  $E_{corr}$  associée à des catégories de risque de corrosion [73] (Tableau 1.3).

Valeur du potentiel $E_{corr}$ (mV vs CSE)	Probabilité P de corrosion (%)
$E_{corr} \ge -200$	Corrosion improbable : P < 10
$-350 \leq E_{\rm corr} < -200$	Corrosion incertaine: P $\sim 50$
$E_{\rm corr} \leq -350$	Corrosion certaine : $50 \le P \le 90$

*Tableau 1.3 : Corrélation entre valeur du potentiel mesuré en surface et risque de corrosion proposée par la norme ASTM*[73]

Comme évoqué plus haut, cette méthode d'interprétation est largement critiquée, notamment pour les biais de mesure qui entachent la valeur du potentiel mesurée. L'interprétation des gradients du champ de potentiel en surface permet d'identifier les zones de corrosion malgré ces erreurs, notamment lorsqu'elles sont dues à la variabilité de la mesure en fonction de « l'état de surface, la résistivité (degré de saturation) et la disponibilité en dioxygène » du béton. En effet, une recommandation de la RILEM reconnaît une très large gamme de valeur de potentiel mesuré en surface de structure, indépendamment de l'état actif ou passif des aciers [46] (Tableau 1.4).

État du béton	Valeur du potentiel $E_{corr}$ (V vs CSE)
Béton saturé, anaérobie	-0,9 > E <sub>corr</sub> > -1,0
Humide, avec chlorures	$-0.4 > E_{corr} > -0.6$
Humide, sans chlorures	$+0.1 > E_{\rm corr} > -0.2$
Humide, carbonaté	$+0.1 > E_{\rm corr} > -0.4$
Sec, carbonaté	$+0.2 > E_{corr} > 0$
Sec	$+0,2 > E_{corr} > 0$

#### *Tableau 1.4 : Valeurs standards de Ecorr de l'acier dans le béton reconnues par la RILEM*[46]

Les recommandations de la RILEM mettent elles-mêmes en évidence le caractère discutable de l'utilisation de seuils de potentiel pour déterminer le risque de corrosion des armatures dans le béton armé. Par exemple, un béton saturé et dépourvu de dioxygène conduit à des valeurs de  $E_{corr}$  très basses : -0,9 >  $E_{corr}$ . Si l'on se réfère aux critères ASTM présents dans les versions précédentes, l'acier est dans un état de « corrosion certaine ». Si l'on se réfère aux valeurs reconnues par la RILEM, cela peut correspondre à une valeur caractéristique d'un état sain dans des conditions saturées et anaérobiques. Cependant, le Tableau 1.3 apparaît régulièrement dans des notes de diagnostic, dû à la simplicité du protocole d'interprétation qu'il implique.

#### 1.3.1.2 Mesure de résistance de polarisation linéaire

Le seul document utilisé comme référence à ce jour concernant la mesure de résistance de polarisation a été rédigé en 2004 par le comité technique 154-EMC de la RILEM [50]. Tout comme la technique de cartographie de potentiel, cette recommandation propose à la fois un protocole expérimental et une méthode d'interprétation des résultats obtenus.

Le type d'appareil recommandé pour la réalisation des mesures est une sonde de polarisation avec anneau de garde ou *guard ring*, dont sont munis les dispositifs Gavapulse<sup>®</sup> et Gecor<sup>®</sup>. Cet anneau a pour fonction d'injecter un courant de garde I<sub>gr</sub> dans une zone entourant la contre électrode afin de confiner le courant de sollicitation qu'elle injecte I<sub>CE</sub> (Figure 1.41).



*Figure 1.41 : Illustration de la mesure de R<sub>p</sub> avec dispositif de confinement proposé par* [50] *et annoté par* [22]

La surface polarisée  $S_p$  est ainsi délimitée par les dimensions de l'anneau de garde. Afin de garantir un confinement des lignes de courant injectées par la CE, deux électrodes de référence supplémentaires sont alignées radialement en surface du béton afin de mesurer toute différence de potentiel induite par des courants divergeant de la direction perpendiculaire à la surface. Le courant  $I_{gr}$  est alors adapté de sorte que la différence de potentiel  $E_1$ - $E_2$  soit nulle. De plus, les courants  $I_{CE}$  et  $I_{gr}$  sont nécessairement de même signe afin d'éviter des échanges de courant entre GR et CE.
D'après la valeur de la surface supposée polarisée, l'estimation de  $i_{corr}$  ne nécessite plus qu'une approximation de la valeur de la constante B. La recommandation du comité technique propose alors deux valeurs-type : 26 mV dans le cas de l'acier actif, 52 mV dans le cas de l'acier passif. À partir de ces valeurs,  $i_{corr}$  et  $v_{corr}$  sont calculés par le biais de l'équation de Stern-Geary et comparés à des valeurs seuils (Tableau 1.5).

i <sub>corr</sub> (µA.cm <sup>-2</sup> )	v <sub>corr</sub> (mm/an)	Niveau de corrosion
≤ 0,1	≤ 0,001	Négligeable
0,1 - 0,5	0,001 - 0,005	Faible
0,5 - 1	0,005 - 0,01	Modéré
>1	> 0,010	Élevé

Tableau 1.5 : Corrélation entre courant de corrosion et niveau de corrosion proposée par la RILEM[50]

Cette approche pose de nombreux problèmes et fait l'objet de vives critiques quant à sa validité et aux erreurs significatives qu'elle produit. En effet, elle se base sur de nombreuses hypothèses non étayées scientifiquement et contestées par plusieurs études :

- Uniformité de l'état de corrosion des armatures : passif <u>ou</u> actif ;
- Uniformité de l'état de polarisation des armatures ;
- Délimitation de S<sub>p</sub> selon la géométrie de l'anneau de garde ;
- Pas d'interaction entre le courant galvanique échangé au sein du système électrochimique et les courants de mesure  $I_{CE}$  d'une part et  $I_{gr}$  d'autre part ;
- Égalité de la réponse du système électrochimique pour des polarisations anodique et cathodique.

En effet, la loi de Stern-Geary n'est applicable que dans des conditions de corrosion uniforme [74]. À l'instar de l'interprétation des valeurs de  $E_{corr}$ , une contradiction apparaît d'ellemême à la seule lecture des documents normatifs. Le schéma de fonctionnement, les deux valeurs de la constante B différenciant acier actif et passif ainsi que l'objectif de détecter des sites de corrosion sont clairement associée à la corrosion localisée. Pourtant, les outils proposés sont basés sur des principes établis dans le contexte de corrosion uniforme. En première partie de ce chapitre, il a été démontré clairement que la résistivité et l'hétérogénéité du milieu engendre une multitude de points du ferraillage possédant chacun son état de polarisation propre ; en ce sens, l'hypothèse de corrosion uniforme doit être exclue des procédés de diagnostic et de dimensionnement de la protection cathodique dans le béton armé.

D'autre part, des études numériques ont montré que le sens de la polarisation imposée lors des mesures (i.e. anodique ou cathodique) influence la réponse électrochimique du système de corrosion inspecté [75], de même que le courant de confinement débité par l'anneau de garde I<sub>gr</sub> [22] (Figure 1.42). Les résultats obtenus tranchent vis-à-vis du schéma proposé par les experts de la RILEM (Figure 1.41).



Figure 1.42 : Simulation d'une mesure de Rp avec dispositif de confinement (polarisation anodique) [22]

D'autres études numériques ont montré que la position des électrodes de contrôle de l'anneau de garde influence grandement l'efficacité de la mesure [76], qui varie de manière importante d'un dispositif de mesure à l'autre [77], [78].

#### 1.3.1.3 Mesure de la résistivité du béton

De manière similaire aux grandeurs évaluées précédemment (potentiel libre du réseau d'armatures et résistance de polarisation linéaire), la mesure et l'interprétation de la valeur de la résistivité du béton est encadrée par les recommandations d'experts européens (RILEM) et les textes normatifs américains (ASTM). Les techniques présentées précédemment (quatre pointes, électrode-disque, éprouvette cylindrique) et leur protocole émanent toutes de ces documents, tout comme leur interprétation.

La recommandation du comité technique de la RILEM [52] propose une corrélation entre la valeur de la résistivité du béton et le risque de corrosion auquel est soumise la structure étudiée. Cette corrélation est résumée dans un tableau semblable à ceux proposés pour les autres critères de détection du risque de corrosion (Tableau 1.6).

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

Tableau 1.6 : Corrélation entre résistivité du béton et risque de corrosion proposée par la RILEM[52]

Cependant, la résistivité s'avère dépendante de nombreux facteurs, comme évoqué en partie précédente (température, saturation, présence d'espèces chimiques conductrices, etc.). Pourtant, de la même manière que l'ASTM présente des valeurs-type de mesure de potentiel en surface du béton, le comité 154-EMC de la RILEM propose des ordres de grandeur de la résistivité du béton selon son état physico-chimique à 20°C.

Environnement			
Environnement	Ciment Portland ordinaire	Laitier, cendres volantes ou fumée de silice	
Très humide, immergé, zone de marnage (embruns)	50 - 200	300 - 1000	
Extérieur, exposé	100 - 400	500 - 2000	
Extérieur, abrité, revêtu, imperméabilisé, non carbonaté	200 - 500	1000 - 4000	
Extérieur, abrité, revêtu, imperméabilisé, carbonaté	≥ 1000	2000 – 6000 et plus	
Atmosphère intérieure (carbonaté)	≥ 3000	4000 – 10000 et plus	

#### Résistivité du béton ( $\Omega$ .m)

Tableau 1.7 : Résistivité du béton à 20°C en fonction de son environnement et de sa composition - RILEM[52]

La seule lecture de ces deux tableaux met en évidence les limites du procédé d'interprétation proposé par les textes réglementaire. De plus, la technique de mesure elle-même pose problème, bien qu'encadrée par ces textes. En effet, la technique à quatre pointes (dispositif Wenner) repose sur l'hypothèse que le milieu traversé par les lignes de courant émises par le dispositif de mesure est de dimension semi-infinie. De fait, les lignes équipotentielles normales à ces lignes de courant sont supposées être organisées sous forme concentrique dans l'ensemble du volume justifiant la mesure en surface du gradient de potentiel et le facteur géométrique préconisé  $2\pi a$  (Figure 1.43).



Milieu semi-infini de résistivité ho

Figure 1.43 : Dispositif 4 pointes en milieu semi-infini

En milieu fini, la répartition des lignes de courant est contrainte par la proximité de la face opposée à la surface d'injection du courant. Les lignes équipotentielles n'observent plus le même arrangement et le facteur géométrique préconisé  $2\pi a$  ne correspond plus à la réalité. Sans modélisation numérique, la détermination de ce facteur géométrique est très complexe à calculer car il dépend de la configuration exacte du dispositif et de la structure testée (Figure 1.44).



Figure 1.44 : Dispositif 4 pointes en milieu homogène fini

La résistivité mesurée n'est alors qu'une résistivité « apparente », nécessitant une correction tenant compte de la géométrie de l'ensemble.

En ce qui concerne la méthode par injection d'un simple disque, la source d'erreur est identique : il est absolument nécessaire de calculer le facteur géométrique exact afin de convertir la résistance de cellule en résistivité, ce qui n'est pas le cas usuellement car cela nécessite le recours à une modélisation numérique 3D. Enfin, les sources d'erreurs potentielles quant à l'essai sur éprouvette cylindriques ont été détaillées en partie précédente (température maîtrisée, degré de saturation uniforme, etc.).

### 1.3.2 Dimensionnement et mise en œuvre de la protection cathodique

En Europe, le document normatif de référence en termes de dimensionnement et de mise en œuvre de la protection cathodique dans le béton armé ou précontraint est la norme NF EN ISO 12696 (révisée en 2017) [60]. Son équivalent américain est la norme SP0290 [61]. Celle-ci encadre à la fois le dimensionnement, l'évaluation et le contrôle des systèmes de protection cathodique.

À l'heure actuelle, la majorité des dimensionnements sont basés sur une hypothèse de densité de courant de protection par mètre carré de surface d'acier à protéger, choisie plus ou moins arbitrairement dans une gamme de valeurs indicatives affichées par les textes normatifs. Dans le cas de la norme NF EN ISO 12696, cette gamme est comprise :

- Entre 0,2 et 2 mA/m<sup>2</sup> d'acier dans un objectif de prévention cathodique des structures neuves en béton armé ;
- Entre 2 et 20 mA/m<sup>2</sup> d'acier dans le cadre de la protection cathodique des structures corrodées contenant des armatures non revêtues.

D'autres gammes – similaires toutefois – sont recommandées par les différents standards internationaux sur le sujet (Tableau 1.8) [79].

Texte normatif	Protection (corrodé)	Prévention (neuf)
Standard Européen EN 12696	2 à 20 mA/m <sup>2</sup>	0,2 à 2 mA/m <sup>2</sup>
Standards Australia AS 2832-5-2002	2 à 20 mA/m <sup>2</sup>	0,2 à 2 mA/m <sup>2</sup>
British Standard BS 7361	5 à 20 mA/m²	N/A
NACE Standard RP0290-2000	N/A	N/A
Japanese JIS	N/A	N/A
Aramco Standard SAES-X-800	2 à 20 mA/m <sup>2</sup>	N/A
Royal Commission section 16645	N/A	2 mA/m <sup>2</sup>
SABIC standard B01-E04	20 mA/m <sup>2</sup>	5 mA/m <sup>2</sup>

*Tableau 1.8 : Gammes de courant de protection et prévention indicatives proposées par différents standards internationaux* [79]

Les textes normatifs donnent peu d'informations concernant le choix de la valeur de courant de protection à appliquer. La Concrete Society a publié en 2011 une revue des méthodes de protection cathodique dans laquelle elle propose des gammes plus détaillées en fonction de la nature de l'environnement du réseau d'armatures [80] (Tableau 1.9).

Environnement au voisinage de l'acier	Densité de courant de protection (mA/m²)	
Alcalin, pas de corrosion,	0.1	
disponibilité en oxygène faible	0,1	
Alcalin, pas de corrosion,	1.2	
structure exposée	1-5	
Alcalin, présence de chlorures, sec, béton de bonne qualité, enrobage	27	
important, corrosion faible	5-7	
Présence de chlorures, humide, béton de mauvaise qualité, enrobage	0.20	
moyen, piqûres larges et corrosion généralisée	0-20	
Haute teneur en chlorures, fluctuation de l'état de saturation,		
disponibilité en oxygène et température élevée, corrosion importante,		
faible enrobage	30-50	
Cette densité de courant est nécessaire dans des conditions		
exceptionnelles seulement.		

Tableau 1.9 : Gammes de courant de protection en fonction de l'environnement des armatures à protéger[80]

En l'absence d'instructions précises, le dimensionnement est ainsi réalisé de manière empirique. Souvent, une planche d'essai est réalisée in situ afin de vérifier si les critères de performances seront atteints. Ces critères, eux aussi proposée par la norme EN ISO 12696 et équivalents, sont détaillés dans la sous-section suivante. S'ils ne sont pas remplis, la densité de courant de prévention/protection est révisée empiriquement jusqu'à satisfaction des critères ; aucune investigation ayant pour but d'expliquer la non-validation des critères n'est préconisée.

Cette norme est associée à d'autres documents normatifs complémentaires qui définissent notamment le niveau de compétence requis pour réaliser ledit dimensionnement, les méthodes d'exécution, le fonctionnement des produits utilisés et l'organisation générale et les modes de fonctionnement entre les différents acteurs.

La norme EN ISO 15257 (2017) [81] regroupe les compétences sous forme de niveaux de certification (cf. partie 3.5). Le dimensionnement doit être assuré par un personnel certifié, a minima, « Niveau 4 protection cathodique secteur béton » selon ce texte normatif (Tableau 1.10).

Numéro de la tâche	Description de la tâche	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4
14	Conception du système de PC et d'autres traitements électrochimiques	Non	Non	Non	Oui

*Tableau 1.10 : Extrait du tableau 5 de compétences spécifiques au secteur béton de la norme NF EN ISO* 15257

Les produits utilisés et les systèmes conçus sont détaillés au sein de la norme NF EN ISO 1504 [82]. En particulier, un protocole de test de résistance des systèmes anodiques de PCCI est encadré par le NACE standard TM0294 [83], définissant notamment la densité de courant maximale qui peut être imposée. Les solutions à base de titane MMO sont mises régulièrement en avant au sein de la documentation normative, faisant l'objet de nombreuses études et expliquant en partie l'omniprésence de ce type de système anodique et de la PCCI en général [84]–[87].

La mise en œuvre des solutions de maintenance électrochimique, et plus particulièrement de protection cathodique, est encadrée par de nombreux documents normatifs. Les méthodes de mise en œuvre et de contrôle sont détaillées par les normes NF EN 1504 et NF P95 101 [82], [88]. Des tâches périphériques reliées indirectement aux problématiques électrochimiques comme la projection de béton ou de mortier (NF P95 102 [89] et NF EN 14487 [90]) ou encore la formulation de « mélanges d'activation », soit de mortiers d'enrobage activateurs (NACE standard et publications rattachées [83], [86], [87]) sont elles aussi encadrées par des textes normatifs.

Enfin, l'organisation globale des différents intervenants sur des chantiers de protection cathodique est détaillée par la norme NF A05-800 (2006) [91].

# 1.3.3 Évaluation de performance de la protection cathodique

L'évaluation de performance d'un système de protection cathodique est encadrée par la norme EN ISO 12696. Elle est fondée exclusivement sur des mesures de potentiel. En général, on utilise des électrodes internes noyées dans le béton (exemple électrode au manganèse), mais on peut également utiliser des électrodes de surfaces et réaliser des cartographies de potentiel sous protection cathodique.

La ci-dessous illustre et commente un enregistrement typique réalisé à l'aide d'une électrode de référence positionnée en un point fixe de la structure (interne ou externe) durant les

différentes phases de fonctionnement d'un système de protection cathodique : avant la mise en service de la protection, pendant la protection et au cours de la phase de contrôle de performance.



Figure 1.45 : Suivi de polarisation/dépolarisation d'un système sous protection cathodique

- Avant la mise en service de la protection : on enregistre le potentiel initial E<sub>naturel</sub> de l'acier au point de mesure considéré. On mesure donc ici le système de corrosion libre (i.e. non protégé).
- **Pendant la phase de protection cathodique (circuit sous tension)** : à l'instant de la mise en service de la protection cathodique, on observe une diminution instantanée du potentiel au point de mesure (moment de la mise sous tension t<sub>ON</sub>), suivie d'une polarisation cathodique progressive de l'acier (diminution du potentiel dans le temps) ; ce potentiel se stabilise après un certain temps à une valeur dite « potentiel ON » pour potentiel sous tension, et notée E<sub>ON</sub>. De façon générale, on qualifie de E<sub>ON</sub>, un potentiel mesuré sous courant de protection. On peut également faire une cartographie de E<sub>ON</sub> si on déplace une électrode de référence à la surface de l'élément protégé.
- Pendant la phase de contrôle de performance (circuit hors tension) : pendant cette phase de contrôle, le courant de protection est interrompu, le temps de procéder à l'évaluation des critères de performance normatifs définis ci-dessous ; de façon générale, on qualifie de  $E_{OFF}$ , un potentiel mesuré à un instant quelconque après coupure du courant de protection ; au moment de la mise hors tension  $t_{OFF}$ , on observe une augmentation instantanée du potentiel au point de mesure, suivi d'une dépolarisation progressive de l'acier (augmentation du potentiel dans le temps) ; la valeur instantanée de potentiel juste après la coupure du circuit est qualifiée de « Potentiel OFF instantané » pour potentiel hors tension et notée  $E_{inst,OFF}$ ; on mesure ensuite la dépolarisation  $\Delta E$  par rapport au potentiel OFF instantané à différentes échéances de temps :  $\Delta E = E_{OFF} E_{inst,OFF}$

- Après la phase de contrôle, on remet le circuit sous tension pour relancer la protection cathodique.
- On procède régulièrement à des phases de contrôle pour vérifier la performance du système de protection cathodique dans le temps (par exemple, une phase de contrôle de 48 h tous les mois).

Concernant l'évaluation de la performance du système en place pendant une phase de contrôle, la norme stipule que la protection est efficace si l'un des trois critères suivants est réalisé **a minima** :

1. **Critère 1** : un potentiel OFF instantané inférieur à -720 mV par rapport à l'électrode Ag/AgCl/0,5M KCl, le potentiel « off » étant défini comme le potentiel instantané à courant coupé ;

 $E_{inst,OFF} \leq -720 \text{ mV vs Ag/AgCl/0,5M KCl}$ 

2. **Critère 2** : une dépolarisation supérieure ou égale à +100 mV par rapport au potentiel OFF sur une période de 24 heures :

$$\Delta E_{24h} \ge +100 \text{ mV}$$

3. Critère 3 : une dépolarisation supérieure ou égale à +150 mV par rapport au potentiel OFF sur une période supérieure à 24 heures, sous la double réserve d'utilisation d'une électrode de référence et non d'un coupon de dépolarisation et que la dépolarisation soit « continue ».

$$\Delta E_{>24h} \ge +150 \text{ mV}$$

Selon la norme, la vérification d'un seul de ces 3 critères suffit pour considérer que la protection cathodique est efficace.

Il est important de souligner que ces critères ont été établis sur des bases empiriques. Le premier a été mis au point dans le cas de canalisations métalliques enterrées ou immergées. Cette transposition du problème n'est pas étayée scientifiquement; en effet, ces ouvrages et leur environnement sont très différents du secteur du béton armé. En particulier, les propriétés de l'électrolyte divergent radicalement; or, il se trouve que la définition même de la valeur du potentiel d'un métal dans un électrolyte dépend en grande partie de l'électrolyte lui-même.

Les critères 2 et 3 proviennent également d'études réalisées sur un corpus de spécimens provenant des secteurs terre et mer. À ce jour, aucune étude n'a su apporter la preuve scientifique d'une corrélation entre dépolarisation et performance du système de protection cathodique en béton armé. Au contraire, de nombreuses études en discutent la légitimité [28], [84], [92], [93]

De plus, ces critères doivent être vérifiés « en tout point de la structure ». En pratique, cette mesure en tout point est difficile voire impossible à réaliser selon les ouvrages. Le contrôleur n'a pas d'autre choix que de placer empiriquement le dispositif de contrôle en se basant sur son expérience personnelle et/ou à multiplier ces emplacements, augmentant de fait le coût global de l'évaluation du système. Cependant, de nombreux acteurs du secteur considèrent que la validation d'un ou plusieurs des critères en un point induit une validation de l'installation en tout point. Laurens et François ont pourtant montré en 2017 qu'il existait une forte incidence du point de contrôle sur la validation des critères [94]. Cette étude confronte des résultats expérimentaux et numériques issus de simulations aux éléments finis et montre que la modélisation des systèmes électrochimiques concernés permet d'identifier les zones pertinentes de mesure de la performance (Figure 1.46).



*Figure 1.46 : Incidence de la position de la mesure sur la réponse transitoire du réseau d'armatures (expérimentale et numérique)* [94]

Enfin, en cas de non-validation, la norme prévoit la proposition d'autres critères. Une des alternatives envisagées concerne la démonstration étayée de l'impact de la protection sur la vitesse de corrosion du réseau d'armatures. Or, dans la pratique, il est délicat de mesurer avec pertinence cette vitesse sur un réseau continu expérimentalement. Par ailleurs, la proposition de critères non envisagés par le texte normatif est restreinte au niveau 4 de certification (cf. partie 3.5). Dans ce contexte, la difficulté de proposer des critères de performance alternatifs étayés scientifiquement contraint le plus souvent le gestionnaire d'ouvrage à redimensionner l'installation de protection cathodique. En pratique, seule la simulation numérique, couplé à des mesures de terrain ciblées, permet d'apporter une preuve étayée d'efficacité de la protection.

# 1.3.4 Contrôle du niveau de protection cathodique

Les critères de fonctionnement des systèmes de protection cathodique indiqués par la norme NF EN ISO 12696 sont majoritairement des critères de potentiel. En effet, dans le cas du béton armé, le potentiel du réseau d'armatures sous protection doit être supérieur à -1100 mV vs

Ag/AgCl/KCl 0,5 M pour éviter la formation de dihydrogène et un possible endommagement de l'interface acier-béton. Si l'on tient compte du premier critère de performance, cela signifie que l'étendue de la gamme des potentiels d'un système sous contrôle est de 380 mV (entre -720 et - 1100 mV).

La surveillance des installations de protection cathodique se traduit donc par un suivi du potentiel du réseau d'armature au cours du temps. Lorsque celui-ci est continu, il est opéré au moyen d'électrodes de référence internes, noyées dans le béton de réparation ou dans une cavité spécifique. Celles-ci se subdivisent en électrodes de référence classiques ( $Mn/MnO_2/NaOH 0,5 M$  par exemple) et sondes de dépolarisation à base de graphite ou de titane MMO, privilégiées pour l'étude de la dépolarisation du système (en dessous de 24h).

Un suivi ponctuel est réalisé en revanche en surface du béton. Les électrodes les plus couramment utilisées sont l'électrode d'argent – chlorure d'argent (Ag/AgCl/KCl) et l'électrode cuivre/sulfate de cuivre (Cu/CuSO<sub>4</sub>).

Les enregistrements des valeurs se font à l'aide de systèmes d'acquisition qui fournissent entre autres des tableaux de potentiel. L'un des enjeux principaux de la surveillance est la position et le nombre d'électrodes et de sondes nécessaires pour assurer un suivi efficient.

En PCCG, le seul enjeu du contrôle du système de protection cathodique consiste à équilibrer le courant de protection de sorte qu'il garantisse une efficacité suffisante tout en maximisant la durée de vie du métal sacrificiel. En effet, rares sont les métaux sacrificiels dont le potentiel d'équilibre est suffisamment bas pour entraîner une polarisation de l'acier en-deçà de - 900 mV vs Cu/CuSO<sub>4</sub>.

En PCCI, il est possible d'intervenir au niveau de l'alimentation externe du système anodique. Cette alimentation peut alors être ajustée en fonction de l'enjeu prioritaire choisi (Figure 1.47) :

- Pilotage du courant de protection en sortie de poste de sorte à obtenir le courant de dimensionnement prévu au niveau du ferraillage, courant contrôlé par le biais d'un ou plusieurs ampèremètres insérés dans le circuit;
- Contrôle de l'alimentation de sorte à atteindre les critères de performance prescrits par la norme NF EN ISO 12696, ce qui nécessite de réaliser un bouclage afin de corriger le courant en fonction du comportement du système lors des phases de dépolarisation ;
- Contrôle de l'alimentation de sorte à ne pas dépasser des critères de sécurité (i.e. débiter le courant de protection le plus élevé possible sans franchir les seuils de sécurité définis en potentiel).



Figure 1.47 : Démarche de contrôle de la PCCI

Quel que soit l'enjeu prioritaire de la PCCI, une démarche de CAO apparait nécessaire afin de s'assurer du bon fonctionnement du système de protection. Dans le premier cas, l'outil numérique permet d'évaluer la densité de courant de protection reçue par le ferraillage en tout point afin de vérifier que le plus défavorable d'entre eux reçoive la bonne densité de courant prescrite.

Dans le second, la CAO permet de vérifier les critères de dépolarisation en tout point de la structure, comme préconisé par le contexte normatif et pourtant rarement exécuté.

Dans le dernier cas, cela permet de s'assurer que tout point du ferraillage possède un potentiel sous polarisation supérieur au potentiel minimal de sécurité. D'autres critères de sécurité peuvent être imaginés, telle la valeur du pH local mesuré par des sondes spécifiques ; assorti d'un outil numérique adéquat, cette variable permettrait elle aussi de piloter le système de PCCI.

# 1.3.5 Certification

La norme de protection cathodique « secteur béton » NF EN ISO 12696 spécifie que l'ensemble « des aspects d'une installation de protection cathodique, comme la conception, la mise en place, les essais de l'installation, la mise sous tension, la mise en service et le contrôle de l'exploitation à long terme doivent être surveillés par un personnel ayant une qualification, une formation, une compétence et une expérience adéquate dans le domaine particulier dont ils sont responsables ». Cet ensemble de caractéristiques requises est évalué selon une méthode spécifiée par la norme NF EN ISO 15257. Celle-ci classifie et numérote les différentes tâches constituant l'activité de protection cathodique des ouvrages, et y fait correspondre un niveau de compétence compris entre 1 et 5.

Les niveaux 1 à 3 nécessitent une formation et un résultat favorable à un examen se composant d'épreuves pratiques et théoriques. Les niveaux 4 et 5 nécessitent la constitution d'un dossier établissant la preuve de l'expérience et des compétences du candidat, ainsi qu'une soutenance orale.

Les connaissances et niveaux de certification correspondants sont regroupés selon trois secteurs : terre, mer et béton armé. Si certaines sont propres à un secteur précis, l'ensemble des certifiés doit maîtriser 12 domaines de connaissances dite de tronc commun (Tableau 1.11).

Numéro de la connaissance	Description de la connaissance
1	Électricité en rapport avec l'application de la PC et les mesurages
2	Corrosion, électrochimie et revêtements en rapport avec la PC
3	Théorie, principes et critères de la PC
4	Exigences liées à l'application de la PC
5	Méthodes d'application de la PC, anodes galvaniques, courant imposé
6	Mesurages et procédures de contrôle de la PC
7	Pertinence des erreurs dues au gradient de potentiel et influence sur le mesurage du potentiel structure/électrolyte
8	Facteurs influençant la sélection correcte des électrodes de référence pour les mesurages de potentiel
9	Effets d'une PC excessive sur les revêtements, aciers à haute résistance et alliages résistants à la corrosion
10	Diagnostics des systèmes de PC
11	Conditions d'interférences (en courant alternatif et en courant continu)
12	Normes et recommandations pratiques dans le secteur d'application concerné

*Tableau 1.11 : Connaissances exigées des personnes pour tous les niveaux de compétence et tous les secteurs d'application (tableau 1 de la norme EN 15257)* 

De même, les tâches à accomplir aux différents niveaux de compétence sont classifiées selon les trois secteurs d'activité et présentent un tronc commun détaillé dans le tableau 2 de cette même norme (42 tâches au total) ; les tâches propres au secteur béton sont détaillées dans le tableau 5 (32 tâches au total). En particulier, une différence importante distingue le niveau 4 des trois précédents : toute activité en lien avec le dimensionnement de systèmes non encadrés par la norme NF EN ISO 12696 requiert une certification de niveau 4 (Tableau 1.12). Une révision récente de la norme réserve également la mise à profit de connaissances issues de la recherche et développement au niveau 4. Il est notable que la norme NF EN ISO 15257 distingue les systèmes

Numéro de la tâche	Description de la tâche	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4
35	Mise à profit des nouvelles avancées scientifiques et technologiques en matière de corrosion et de PC, ainsi que de l'expérience acquise sur le terrain et participation à l'amélioration des conceptions, des mises en œuvre, des évaluations de performances et des procédures de maintenance en PC	Non	Non	Non	Oui
38	Réalisation, sans supervision, de travaux de conception de systèmes de PC simples (tels que définis en <mark>3.10</mark> ) conformément à des procédures établies, dans un environnement connu	Non	Non	Oui	Oui
42	Réalisation de conceptions complexes de PC	Non	Non	Non	Oui

encadrés par les textes normatifs comme systèmes de « PC simple » par opposition aux systèmes de « PC complexes ».

Tableau 1.12 : Extrait du tableau 2 de la norme EN 15257

La définition exacte est donnée en paragraphe 3.10 de la norme :

#### « 3.10 : système de protection cathodique simple

*Système de protection cathodique sans contraintes de conception dues aux influences électriques externes, à l'interaction de structure étrangère ou aux changements d'électrolyte imprévisibles, pour lequel la conception suit des étapes de procédure auditables identifiées et définies, qui ont été mises au point par une personne certifiée au Niveau 4.* »

Cette séparation des systèmes de protection en deux catégories est utilisée au sein du tableau 2 regroupant les tâches de tronc commun. En réalité, elle n'est appropriée qu'aux secteurs terre et mer où les structures possèdent généralement une géométrie générique et pour lesquelles l'électrolyte ne subit pas de fluctuation « imprévisible ». En revanche, dans le cas du béton armé, il a été présenté précédemment de multiples preuves d'une grande variabilité de l'environnement de l'acier dans les structures en béton armé. Ainsi, les tâches spécifiques au secteur Béton indiquent clairement que seul un niveau N4 peut concevoir un système de PC. Par exemple, la résistivité à elle seule fluctue sur six ordres de grandeur différents. La certification de niveau 4 en secteur béton est donc primordiale, contrairement aux autres secteurs où le niveau 3 permet de couvrir une plus grande proportion des travaux de protection cathodique.

# 1.4 Approche générique actuelle du dimensionnement de la protection cathodique et ses limites

L'approche générique actuelle du dimensionnement de la protection cathodique s'est construite dans le contexte normatif précédemment exposé et sur la base de raisonnements empiriques. Il en est de même concernant le diagnostic des structures soumises au risque de corrosion ; cet aspect n'étant pas l'objet de ce mémoire, il ne sera pas abordé ici.

# 1.4.1 Hypothèses fortes

La première catégorie d'hypothèses rencontrées au cours des parties précédentes concerne l'uniformité des différents phénomènes physiques à l'œuvre dans les structures sous protection cathodique. Ces hypothèses, généralement adoptées dans la pratique courante actuelle, concernent :

- L'uniformité de l'état de polarisation ;
- L'uniformité de l'état de corrosion du réseau d'armatures ;
- L'uniformité des conditions d'exposition.

Or, il est aisé de prouver que dans le cas général, la polarisation des armatures sous protection cathodique n'est pas uniforme pour des raisons diverses :

- A part dans le cas d'un ferraillage totalement passif (pas de corrosion), l'état de corrosion des aciers n'est jamais uniforme, les zones actives et les zones passives répondent donc différemment à une polarisation cathodique ;
- La géométrie globale complexe de l'ensemble « élément de structure + ferraillage + système anodique » ne permet jamais de générer une distribution uniforme du courant de polarisation à la surface des armatures in situ. Seuls des essais de laboratoire sur des spécimens expérimentaux particuliers permettent d'approcher cette uniformité.
- Les champs de propriétés physiques du béton (saturation, résistivité, concentration en O2, température) sont rarement uniformes, notamment du fait que les éléments de structures présentent souvent des conditions d'exposition différentes d'une face à l'autre.

Ces hypothèses conduisent les concepteurs à considérer que l'intensité globale du courant de protection injecté (en A) se distribue uniformément à la surface des armatures à protéger. Ils se contentent alors de diviser cette intensité par la surface d'acier supposée protégée pour estimer la densité de courant de protection reçue par les armatures (en A/m<sup>2</sup>). En pratique, certaines zones reçoivent plus de courant que d'autres pour les raisons évoquées ci-dessus et cette densité de courant ne reflète qu'une valeur moyenne, ne permettant pas d'appréhender au niveau local les zones sous-polarisée et les zones surpolarisées.

Par ailleurs, les concepteurs définissent de façon arbitraire (i.e. sans justification physique) les zones de la structure supposées influencées par la protection cathodique. L'impact d'une erreur de jugement est alors bien plus important puisqu'il porte sur des zones entières de la structure. À titre d'exemple, une erreur classique porte sur la négligence des phénomènes diffusifs et de leur capacité à provoquer une redistribution du courant de protection vers des parties du ferraillage parfois très éloignées du système de protection cathodique [19].

Ces simplifications ont donné naissance à un principe contesté mais largement répandu : la notion de « zone d'influence » ou de rayon d'action des anodes. Leur arrangement spatial est souvent basé sur le principe que chaque anode ponctuelle ne traite le ferraillage que dans une zone circulaire donnée, présentant les mêmes problématiques que celles évoquées ci-dessus.

[31]Le dimensionnement étant basé sur une partition des ouvrages par zones (« zonage »), il est commun de considérer que chacune est dans un même état électrochimique mais également un état d'exposition identique, négligeant ainsi les phénomènes de transferts thermique et diffusif. S'il est admissible de considérer une température ou saturation homogène sur l'intégralité d'une zone, il est en revanche absolument nécessaire de réaliser des études de cas afin d'en déterminer le plus défavorable ; de plus, ce choix doit s'appuyer sur des mesures précises et non sur des considérations empiriques.

La question des conditions climatiques fait d'ailleurs l'objet du second groupe d'hypothèses réalisées communément dans le dimensionnement des systèmes de PC. En effet, la prise en compte de ces phénomènes (ce qui n'est pas toujours le cas) ne peut être réalisée qu'au niveau du choix de la densité de courant de protection à appliquer. Par exemple, pour des conditions chaudes, la résistivité est considérée faible et un courant de protection proche de 2 mA/m<sup>2</sup> est prescrit; si la température est basse ou le degré de saturation élevé, un courant proche des 20 mA/m<sup>2</sup> sera choisi. Le danger de cette approche ne représente pas la complexité des différents phénomènes influant la cinétique des systèmes de protection. En effet, l'efficacité d'un système de PC correspond à la concurrence des phénomènes de corrosion et des phénomènes de protection. Les facteurs environnementaux peuvent catalyser les premiers, les seconds ou les deux. La réalité est bien trop complexe pour être traduite par un nombre compris entre 2 et 20.

D'autre part, ces phénomènes climatiques combinés au vieillissement des matériaux utilisés en PCCI comme en PCCG conduisent à une forte variabilité du courant de protection au cours du temps [57], [95]. Cependant, l'approche actuelle de dimensionnement considère que le courant de protection demeure constant tout au long de la durée de vie du système de PC. Dans un premier temps, la seule réponse apportée est le surdimensionnement de l'installation ; mais l'évolution du courant de protection peut conduire à un sous-dimensionnement au long terme.

# 1.4.2 Méthodes de calcul

Comme abordé dans les parties précédentes à propos du contexte normatif et de la justification des hypothèses choisies, le procédé de dimensionnement générique actuel s'inspire librement des recommandations fournies par la norme NF EN ISO 12696 et ses équivalents.

En PCCI comme en PCCG, le concepteur choisit un courant de protection compris dans la gamme correspondante (2 à 20 mA/m<sup>2</sup> en général) sur une base arbitraire et un diagnostic luimême hérité de principes empiriques et d'hypothèses souvent inadaptées. Ce choix est réalisé zone par zone; le zonage est effectué en fonction des conditions d'exposition, de leur reproductibilité à l'échelle de la structure, des discontinuités du ferraillage et des contraintes imposées par le gestionnaire de l'ouvrage. S'ensuit un calcul de la surface d'acier à protéger afin de calculer un courant de protection global par zone. En PCCI, la valeur normative maximale de la densité de courant débitée par le titane MMO permet ensuite de calculer la surface anodique nécessaire (dans le cas d'anodes discrètes, du nombre d'anodes) à diffuser le courant de protection établi.

L'arrangement spatial de ces anodes est par la suite organisé en fonction des dispositions constructives et sur une hypothèse de rayon d'action fini (cf. partie 4.1 précédente). Le plus souvent, leur disposition se manifeste sous la forme de rangées régulières. L'espacement interrangées et inter-anodes est choisi sur la base empirique et hypothétique décrite un peu plus haut.

Une fois la disposition du système anodique déterminée, la résistance du circuit est calculée. Selon l'approche actuelle, celle-ci se compose de :

- La résistance anodique  $R_a(\Omega)$ ;
- La résistance cathodique  $R_c(\Omega)$ ;
- La résistance des câbles  $R_{cables}(\Omega)$ .

La tension en sortie de poste peut donc être calculée en multipliant l'intensité du courant de protection par la résistance totale du circuit (Figure 1.48).



Figure 1.48 : Organigramme utilisé pour le dimensionnement générique des installations de PCCI

Il est à noter que la « résistance anodique » calculée en PCCI est en réalité l'équivalent de la chute ohmique de l'ensemble du circuit. Il s'agit de l'ensemble des phénomènes résistifs qui s'opposent au passage du courant de protection depuis le système anodique vers le ferraillage protégé. Cet aspect a été abordé en détail en section 2.2. de ce chapitre. En PCCG, une seconde hypothèse est nécessaire concernant la durée de vie souhaitée du système anodique. Cette durée de vie est choisie principalement selon le cahier des charges imposé par le gestionnaire de l'ouvrage.

Une fois la densité de courant établie, elle est également convertie en intensité de courant de protection globale à partir de la surface d'acier à protéger de la zone concernée, elle-même convertie en densité de courant anodique. La valeur obtenue, combinée à la durée de vie établie en hypothèse, aboutit au calcul de la masse de zinc nécessaire à disposer par le biais de la loi de Faraday exposée en section 2.1.1.3. de ce chapitre concernant la durée de vie des systèmes de PCCG.

S'il s'agit d'un système de protection par anodes discrètes, le nombre d'anodes à implanter par zone est le résultat arrondi à l'unité supérieure de la division euclidienne de la masse à disposer par la masse de zinc unitaire de chaque anode. Par exemple, une anode Galvashield CC 65 contient 64g de zinc. La zone concernée nécessite 249g de zinc. Il est donc nécessaire d'opter pour 4 anodes : 4 x 64 = 256 >249g de zinc. Tout comme en PCCI, l'arrangement spatial des anodes discrètes est par la suite organisé en fonction des dispositions constructives et sur une hypothèse de rayon d'action fini, ce qui se traduit généralement par un espacement régulier et choisi sur une base empirique.

S'il s'agit d'un système de protection par anodes surfaciques, la surface d'anode à implanter est rapportée à la surface de parement en béton (et d'acier par mètre carré de parement) plutôt que par un zonage. En effet, de telles solutions sont choisies pour des éléments de grande surface linéaire telles que les voiles, les dalles ou les plafonds. En général, les fabricants d'anodes surfaciques sacrificielles fournissent la capacité massique de leur produit, simplification de la loi de Faraday. La finalité est identique : une masse de zinc est calculée à partir de l'intensité du courant de protection et de la durée de vie du système de PCCG. À partir de la masse de zinc définie par mètre carré de produit, la surface de zinc à disposer est obtenue par la division arrondie au supérieur de la masse totale par la masse surfacique indiquée par le fabricant.

On note que le calcul de la masse de zinc à disposer est réalisé sur la base d'une loi établie dans des conditions expérimentales précises : une seule dimension, au sein d'un électrolyte dont les concentrations des différents composant sont maîtrisées, à température constante. Le courant de protection est supposé constant au cours du temps, ce qui n'est pas étayé scientifiquement. En réalité, une analyse scientifique du problème révèle une évolution de cette densité de courant en fonction de facteurs géométriques, environnementaux etc. Certaines entreprises tâchent de prendre en compte cette évolution en appliquant un coefficient de sécurité à la masse de zinc à disposer. Cependant, le coefficient en question n'est pas davantage étayé scientifiquement, ce qui aboutit soit à un surdimensionnement coûteux, soit à un sous-dimensionnement risqué.

Dans ce contexte, le développement d'un outil de prédiction basé sur une compréhension des phénomènes physiques à l'œuvre et de simulations numériques permet :

- D'offrir une estimation du courant de prévention/protection plus précise, justifiée et adaptable en fonction de l'évolution de l'environnement de la structure ;

- De calculer une valeur plus pertinente de la résistance de circuit en PCCI ;
- De calculer une valeur plus affinée de la masse de zinc à disposer en PCCG ;
- D'optimiser l'arrangement spatial du système anodique.

### 1.4.3 Limites de l'approche générique actuelle

La section 4.1 présente les hypothèses (trop) simplificatrices dont sont issues les méthodes actuelles de dimensionnement de la PC. En effet, sans simulations numériques, il est impossible de réaliser des projections à court, moyen et long terme et de baser le dimensionnement sur le cas le plus défavorable. En l'absence de capacité à prévoir le comportement d'une installation, les choix nécessaires au dimensionnement sont basés sur un raisonnement empirique et surtout arbitraire et un diagnostic préliminaire fournissant trop peu d'informations.

D'autre part, l'incapacité à prendre en compte les différents paramètres caractérisant chaque ouvrage, leur conférant des caractéristiques uniques, a mené à construire une approche générique, applicable de la même manière à toutes les structures. Une telle approche du dimensionnement est certes accessible à tous, le calcul le plus complexe consistant à mettre en œuvre une règle de proportionnalité. Elle est de fait largement répandue et satisfait encore bon nombre d'acteurs du secteur de la protection cathodique. Pourtant, ses fondements sont hautement discutables, pouvant conduire à des conséquences délétères.

En pratique, l'approche générique actuelle conduit en général à un surdimensionnement des installations afin de contrer toute forme de malfaçon. Cependant, sans compréhension précise des phénomènes en jeu, certains risques ne peuvent être évités. En fin de compte, les travaux de protection cathodique sont coûteux mais leur efficacité est souvent loin d'être optimale.

# 1.5 Modélisation et simulation numérique de la corrosion de l'acier dans le béton et des systèmes de protection cathodique

Dans les chapitres suivants de ce mémoire, des simulations numériques sont présentées afin de prédire le comportement libre, puis sous protection cathodique (PCCI et PCCG) d'un système de corrosion galvanique de l'acier dans le béton. Afin d'étayer ces simulations, cette section est consacrée à un inventaire rapide des modèles utilisés, proposés par d'autres auteurs et dont la pertinence est avérée. Il est à noter que l'ensemble des modèles pertinents pour produire des jumeaux numériques robustes de systèmes de corrosion est décrit de façon détaillée par les travaux de Garcia en 2020 [9].

# 1.5.1 Corrosion de l'acier dans le béton

La corrosion de l'acier dans le béton est un problème physique complexe. Simuler numériquement le phénomène requiert la prise en compte de la spatialité (3D) des structures et des systèmes de corrosion qui s'y développent. De plus, les phénomènes de transfert de charge aux interfaces électrochimiques rendent le problème non linéaire. Enfin, l'étude de la corrosion de l'acier dans le béton revêt un caractère multiphysique marqué. La simulation numérique du phénomène nécessite alors le recours à des méthodes numériques avancées (éléments finis, volumes finis, éléments de frontière).

#### 1.5.1.1 Modèle électrochimique

0ù :

#### 1.5.1.1.1 Phénomènes électriques dans le volume

Dans le volume de béton, la loi d'Ohm locale ((1.80) et la conservation de la charge (1.81) décrivent les phénomènes de diffusion électrique (champs de densité de courant et de potentiel) [9].

$$\mathbf{i} = -\frac{1}{\rho} \nabla \mathbf{E} \tag{1.80}$$

$$\nabla \mathbf{i} = 0 \tag{1.81}$$

• i est le vecteur densité de courant locale (A.m<sup>-2</sup>) ;

• E est le champ de potentiel (V vs ref) ;

•  $\rho$  est la résistivité électrique du béton ( $\Omega$ .m).

La résistivité du béton peut être décrite selon plusieurs niveaux de précision :

- Elle peut être considérée homogène sur l'ensemble du volume et estimée idéalement à partir d'une mesure ou, à défaut, de gammes de valeurs issues de la littérature ;
- Son hétérogénéité peut être représentée sous la forme de différentes zones de résistivité homogène lorsque celles-ci sont exposées à des conditions très différentes, comme par exemple lorsqu'une zone précise est contaminée par les ions chlorure (chapitre 5);
- Elle peut être décrite sous forme d'un champ de résistivité défini à partir de plusieurs mesures ou de conditions d'exposition différentes, dont l'influence sur le champ de résistivité peut être déterminée au moyen de calculs préliminaires.

La résistivité est l'un des paramètres clé de la modélisation des phénomènes électrochimiques à l'œuvre dans un système de corrosion galvanique, mais également de protection cathodique dans le béton armé. Ce paramètre intrinsèque au béton dépend de nombreux facteurs comme la porosité, le degré de saturation, la température, la concentration en chlorures de solution interstitielle ou encore l'état de carbonatation du béton. La description de l'influence des conditions climatiques (température, saturation) sur la résistivité du béton est détaillée en chapitre 3.

#### 1.5.1.1.2 Phénomènes électrochimiques aux interfaces

Les phénomènes électrochimiques à l'interface acier-béton sont modélisés par l'équation de Butler-Volmer définie par les paramètres d'électrode réversible de l'oxydation du fer (1) et de la réduction de l'oxygène (2) présentée précédemment (1.82).

$$i = i_{0,1} \cdot \exp\left(\ln(10) \cdot \frac{E - E_{rev,1}}{\beta_{a,1}}\right) - i_{0,2} \cdot \exp\left(-\ln(10) \cdot \frac{E - E_{rev,2}}{\beta_{c,2}}\right)$$
(1.82)

Ce niveau de compréhension correspond à une approche tertiaire des phénomènes électrochimiques [9]. Dans certains cas, lorsque le comportement électrochimique de l'acier est

déterminé expérimentalement (au cours du chapitre 3 notamment) par exemple, le modèle « mixte » sera préféré (1.83).

$$i = i_{corr} \left( \exp\left( \ln(10) \cdot \frac{E - E_{corr}}{\beta_a} \right) - \exp\left( -\ln(10) \cdot \frac{E - E_{corr}}{\beta_c} \right) \right)$$
(1.83)

Dans cette modélisation, la distribution du courant dépend uniquement de la résistance de transfert de charge à l'interface acier-béton. En effet, la diffusion vers l'interface et le transfert des espèces impliquées ne sont pas prises en compte.

#### 1.5.1.2 Transport du dioxygène

Le modèle diffusif de transport du dioxygène utilisé dans ce mémoire est basé sur les travaux de Aachib et al. et Garcia et al. [9], [19], [33].

À condition de négliger le transport de la solution porale et ainsi toute convection, la loi de Fick permet de décrire le phénomène diffusif du dioxygène dans le béton :

$$\overrightarrow{J}_{0_2} = -D_{0_2} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}[0_2]$$
(1.84)

- $\overrightarrow{J_{0_2}}$  est le flux diffusif d'O<sub>2</sub> [mol. m<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup>];
- $D_{O_2}$  est le coefficient de diffusion de l' $O_2$  dans le milieu [ $m^2$ .  $s^{-1}$ ];
  - $[0_2]$  est la concentration en  $0_2$  en un point **[mol**. m<sup>-3</sup>].

Cette loi peut être adaptée au réseau poreux du béton [33]:

$$p_{\text{eff}} \cdot \frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D_{O_2} \cdot \nabla^2 C_{O_2}$$
(1.85)

p<sub>eff</sub> est la porosité effective spécifique aux calculs de diffusion :

$$p_{\rm eff} = p_{\rm a} + K_{\rm H}.p_{\rm w} \tag{1.86}$$

- $p_a \text{ est la porosité emplie d'eau : } p_a = (1 p). Sr;$
- $p_w \text{ est la porosité emplie d'air : } p_w = p. Sr ;$
- 0ù :

0ù :

• p est la porosité totale du béton correspondant à la proportion du volume des vides par rapport au volume apparent global du béton ;

• K<sub>H</sub> est la constante d'équilibre adimensionnelle de Henry.

Afin de simplifier l'approche, on négligera les variations de  $K_H$  en fonction de la température et on fixera sa valeur à 3% (valeur correspondant à une température de 20°C).

Le coefficient de diffusion  $D_{O_2}$ , quant à lui, peut être exprimé comme suit :

$$D_{O_2} = \frac{1}{p^2} \cdot (D_a^0 \cdot p_a^{3,3} + K_H \cdot D_w^0 \cdot p_w^{3,3})$$
(1.87)

0ù :

- $D_a^0$  est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air [1, 8. 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>] ;
- $D^0_w$  est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau

$$[2, 5. 10^{-9} \text{ m}^2. \text{ s}^{-1}];$$

Comme le propose Garcia, des degrés de saturation uniformes dans le béton seront considérés pour les travaux présentés ci-après [9]. Cette hypothèse de travail résulte du fait que les forts gradients de saturation en eau se limitent généralement à une partie du béton d'enrobage.

Afin de compléter la constitution d'un modèle diffusif pur, il est nécessaire de reproduire la consommation du dioxygène au niveau de l'acier passif par la réaction cathodique. L'application de conditions aux limites de Dirichlet sur la valeur de la concentration  $[O_2]$  permet de reproduire une consommation totale de l'oxygène au niveau des sites cathodiques (1.88) ainsi qu'un approvisionnement maximal en surface du béton (1.89) :

$$[0_2] = 0 \tag{1.88}$$

$$[0_2] = [0_2]_{\infty} \tag{1.89}$$

La concentration  $[O_2]_{\infty}$  correspond à la concentration en dioxygène dissous maximale dans la phase aqueuse du réseau poreux (mol.m<sup>-3</sup>, conditions standard de pression et température) :

$$[0_2]_{\infty} = c_g. \, p_{eff} \tag{1.90}$$

Où  $c_g$  est la concentration du dioxygène dans l'air (mol.m<sup>-3</sup>) :

$$c_{\rm g} = \frac{p_{\rm O_2}}{R.T} = x_{\rm O_2}.\frac{p_{\rm atm}}{R.T} = 0.21.\frac{p_{\rm atm}}{R.T}$$
 (1.91)

- p<sub>atm</sub> est la pression atmosphérique à altitude nulle et 20°C (101325 Pa) ;
- R est la constante des gaz parfaits (8,3145 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) ;
  - T est la température du système (K).

#### 1.5.1.3 Transfert thermique

Les équations de volume décrivant les transferts thermiques sont la loi de Fourier (1.92) et l'équation de la chaleur (1.93) [96].

$$\varphi = -\lambda.\,\nabla T \tag{1.92}$$

$$\rho. c_{\rm p}. \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla. \varphi = Q \tag{1.93}$$

- $\phi$  est le vecteur densité de flux de chaleur (W.m<sup>-2</sup>) ;
- T est le champ de température (K) ;
- $\lambda$  est la conductivité thermique du béton (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>);
- ρ est la masse volumique du béton (kg.m<sup>-3</sup>) ;
- c<sub>p</sub> est chaleur spécifique du béton (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>);
- Q est la chaleur volumique échangée avec une source extérieure (W.m<sup>-3</sup>).

Tout comme la résistivité, la conductivité thermique est intrinsèque au béton et dépend de nombreux facteurs comme la porosité du béton. Cependant, celle-ci varie peu d'une structure

0ù :

**Où** :

à l'autre. Elle sera donc considérée comme constante. D'autre part, les systèmes considérés ne comportent pas de source de chaleur extérieure. Q sera donc considérée comme nulle.

Dans les simulations présentées dans la suite du mémoire, les calculs thermiques sont réalisés indépendamment des calculs électrochimiques, i.e. il n'y a pas de couplage direct entre modèles électrochimiques et modèles thermiques. Les champs de températures sont ainsi calculés en amont, puis injectés dans les calculs électrochimiques.

#### 1.5.1.4 Modèle multiphysique

Le modèle multiphysique proposé est une combinaison des modèles électrochimique et diffusif. Cette partie présente les couplages opérés à cet effet.

#### 1.5.1.4.1 Limitation de la cinétique électrochimique à l'interface

Les équations de Butler-Volmer présentées précédemment (1.82)(1.83) ne prennent pas en compte la limitation de la cinétique cathodique par la disponibilité en dioxygène au niveau des sites passifs. L'équation en électrodes réversibles (1.82) ne la prend en compte que dans le calcul de  $E_{rev,02}$  au niveau de la pression partielle p<sub>02</sub>. Kranć et Saguës [97] ont proposé une modification des équations de Butler-Volmer en multipliant la partie cathodique par le rapport  $[O_2]_{in}/[O_2]_{\infty}$ . Cette modification a été reprise par de nombreux auteurs dont Garcia et al. [9], [19].

$$i = i_{0,1} \cdot \exp\left(\ln(10) \cdot \frac{E - E_{rev,1}}{\beta_{a,1}}\right) - \frac{\left[O_{2(g)}\right]_{in}}{\left[O_{2(g)}\right]_{\infty}} \cdot i_{0,2} \cdot \exp\left(-\ln(10) \cdot \frac{E - E_{rev,2}}{\beta_{c,2}}\right)$$
(1.94)

$$i = i_{corr} \left( exp\left( ln(10) \cdot \frac{E - E_{corr}}{\beta_a} \right) - \frac{\left[ O_{2(g)} \right]_{in}}{\left[ O_{2(g)} \right]_{\infty}} \cdot exp\left( - ln(10) \cdot \frac{E - E_{corr}}{\beta_c} \right) \right)$$
(1.95)

0ù :

[O<sub>2</sub>]<sub>in</sub> est la concentration en dioxygène à l'interface (mol.m<sup>-3</sup>);
[O<sub>2</sub>]<sub>∞</sub> est la concentration en dioxygène dissous maximale dans la phase aqueuse (mol.m<sup>-1</sup>)

•  $[O_2]_{\infty}$  est la concentration en dioxygène dissous maximale dans la phase aqueuse (r <sup>3</sup>).

Ce rapport permet également d'exprimer la pression partielle en dioxygène en fonction de sa concentration dans l'expression du potentiel réversible  $E_{rev,O2}$  (1.96). L'influence de la concentration en dioxygène est étudiée conjointement à la température en chapitre 3.

$$E_{rev,O_2/HO^-} = E_{O_2/HO^-}^0 + \frac{R.T}{4F} \cdot \ln \left( \frac{0.21 \cdot \frac{\left[O_{2(g)}\right]_{in}}{\left[O_{2(g)}\right]_{\infty}}}{\left[HO^-\right]_{(aq)}^4} \right)$$
(1.96)

#### *1.5.1.4.2 Consommation du dioxygène par la réaction cathodique à l'interface*

La vitesse de consommation locale du dioxygène à la surface de l'acier passif est directement liée à la densité de courant cathodique i<sub>c</sub>. Le flux normal de dioxygène consommé à

la surface d'acier cathodique  $J_{02}$  peut alors être appliqué comme condition de Neumann à l'interface acier passif-béton (1.97).

$$J_{O_2} = D_{O_2} \frac{\partial [O_2]}{\partial n} \bigg|_{S_p} = \frac{i_c}{-4F}$$
(1.97)

• n est la normale sortante à la surface d'acier passif 
$$S_p$$
; Où :

• i<sub>c</sub> est la densité de courant cathodique (A.m<sup>-2</sup>).

#### 1.5.2 Systèmes de protection cathodique

A l'instar de la corrosion de l'acier dans le béton, les systèmes de protection cathodique nécessitent une adaptation aux spécificités de la structure ; le recours à des outils numériques 3D apparaît indispensable à la reproduction de tels systèmes sous la forme de jumeaux numériques afin d'optimiser le processus global de dimensionnement, de mise en œuvre et de contrôle de la protection cathodique.

#### 1.5.2.1 Systèmes de PCCG

La réaction anodique en PCCG a été présentée comme l'oxydation du métal sacrificiel. En réalité, le système anodique dans un système de PCCG se comporte exactement comme l'acier actif dans un système de corrosion galvanique. Dans le cas du zinc, le système anodique est défini par son comportement à l'interface zinc-béton et peut être modélisé par l'équation de Butler-Volmer (l'indice z indique les propriétés électrochimiques du zinc) (1.98).

$$i = i_{corr,z} \cdot \left( exp\left( ln(10) \cdot \frac{E - E_{corr,z}}{\beta_{a,z}} \right) - exp\left( - ln(10) \cdot \frac{E - E_{corr,z}}{\beta_{c,z}} \right) \right)$$
(1.98)

L'incidence du rapport  $[O_2]_{in}/[O_2]_{\infty}$  sera négligée dans la modélisation du système anodique : en effet, au vu du potentiel d'équilibre des anodes de PCCG dans le béton, il est impossible que celles-ci subissent une polarisation cathodique. D'autre part, les paramètres propres au zinc étant mesurés expérimentalement, l'expression retenue est le modèle « mixte » de Butler-Volmer. Cet aspect est abordé en détail sur plusieurs catégories d'anodes au chapitre 4. Au sein de tels systèmes, la condition d'électro-neutralité s'écrit :

$$I_a + I_p + I_z = 0 (1.99)$$

Où  $I_a$ ,  $I_p$ , et  $I_z$  sont les courants totaux , en valeur algébrique, échangés respectivement par l'acier actif, l'acier passif et l'anode de zinc. Le courant  $I_a$  peut être négatif ou positif selon le niveau de polarisation.

#### 1.5.2.2 Systèmes de PCCI

De la même manière que les paramètres de Butler-Volmer du système de PCCG sont déterminés expérimentalement, il est possible d'appliquer le protocole de polarisation par échelons potentiostatiques réversibles à une anode utilisée en PCCI (Ti MMO pour la plupart). La courbe de polarisation ainsi mesurée peut alors être implantée dans les modèles à l'interface PCCI-béton sous la forme d'une équation de Butler-Volmer. Cependant, un tel modèle nécessite la modélisation du circuit électrique afin de reproduire le lien entre courant d'alimentation et courant débité dans la structure. Ce modèle très complexe (couplage des physiques de circuit électrique et des physiques électrochimique/diffusives) n'a pas encore été développé à ce jour. Un intermédiaire est proposé en considérant l'anode comme une électrode impolarisable : en effet, le pilotage par l'alimentation du circuit « force » le système anodique à débiter n'importe quelle valeur de courant en y appliquant la surtension adéquate. Bien qu'imparfaites, deux types approches peuvent être adoptés :

- Application d'une densité de courant uniforme à la surface anodique ;
- Application d'un potentiel uniforme à la surface du système anodique de PCCI (cf. chapitre 2).

# 1.6 Conclusion

Les systèmes électrochimiques dans le béton armé – systèmes de corrosion libre , systèmes sous protection cathodique – présentent un haut degré de complexité : phénomènes tridimensionnels et non linéaires, couplages multiphysiques... Face à cette complexité, les acteurs de la profession adoptent depuis de nombreuses années des approches méthodologiques simplifiées, empiriques et semi-arbitraires pour traiter les problèmes liés à la corrosion des structures en béton armé. De plus, ces approches présentent un caractère générique en contradiction avec le caractère unique de chaque structure dans son environnement.

Aujourd'hui, les ressources informatiques permettant de procéder à des calculs scientifiques avancés se sont considérablement démocratisées. Ainsi, les progrès récents en matière de compréhension phénoménologique et de modélisation des problèmes de corrosion ouvrent la voie à un changement de paradigme profond de l'ingénierie anticorrosion : la conception assistée par ordinateur (CAO) des systèmes de protection cathodique.

La CAO présente l'avantage majeur de supprimer le caractère arbitraire des spécifications techniques résultant d'un dimensionnement de système de protection cathodique. Elle vise en effet à justifier une solution technique sur mesure par un calcul physique avancé à l'aide d'un code de calcul par élément finis, permettant d'optimiser le système anodique et intégrant toutes les spécificités de l'ouvrage protégés :

- Géométrie de la structure et de son ferraillage,
- Géométrie du système anodique,
- État de corrosion initial de la structure résultant d'un diagnostic approfondi guidé par la CAO,
- Conditions climatiques et variabilités quotidienne et saisonnière (température, humidité relative),
- Champ de disponibilité en dioxygène,
- Conditions environnementale (chlorures, carbonatation, structure partiellement enterrée ou immergée...)
- Propriétés physiques du béton,
- Propriétés électrochimiques des interfaces (acier actif, acier passif, système anodique).

L'organigramme présenté dans la Figure 1.49 synthétise le processus de dimensionnement d'un système de protection cathodique (colonnes au centre et à droite). La colonne de gauche liste les verrous scientifiques et technique non pris en compte aujourd'hui, car nécessitant une approche de CAO. Les chapitres suivants contribuent à promouvoir la CAO :

- En présentant son aptitude à lever un nombre important de verrous et à éclairer le processus de dimensionnement de la PC (chapitre 2) ;
- En documentant la littérature sur les effets thermiques à l'œuvre dans les systèmes de protection cathodique (chapitre 3) ;
- En documentant la littérature quant aux comportements électrochimiques de systèmes anodiques usuels (chapitre 4) ;
- En démontrant la pertinence de la CAO à l'aide d'une maquette instrumentée en béton armé de grande dimension et soumise aux variabilités climatiques (chapitre 5).



*Figure 1.49 : Organigramme présentant l'approche générique actuelle de dimensionnement des systèmes de protection cathodique, ainsi que les verrous scientifiques et techniques (à gauche) auxquels sont confrontés les acteurs du secteur* 



# CAO de la protection cathodique : enjeux, données d'entrée et cas d'étude

La démarche de Conception Assistée par Ordinateur des systèmes de protection cathodique a été conçue pour améliorer l'approche de dimensionnement actuelle, à la fois empirique, arbitraire et peu adaptable aux spécificités des structures corrodées en béton armé. Comme évoqué, la méthode de dimensionnement actuelle est basée sur un corpus normatif exposé au chapitre premier et sur des raisonnements empiriques issus de cas souvent non représentatifs du secteur béton. A noter, par exemple, que la norme EN ISO 12696 présente une annexe informative stipulant des densités de courant de protection usuellement rencontrées en protection cathodique. Ces valeurs de courant de protection sont données à titre informatif et il ne s'agit en aucun cas de valeurs cibles normatives. Pourtant, sans outil permettant de justifier une valeur pertinente de courant de protection adaptée à telle ou telle structure, les concepteurs actuels choisissent arbitrairement un courant de protection dans la gamme affichée par la norme. Ces valeurs de courant indicatives sont donc utilisées aujourd'hui de façon normative, faute de mieux, et les concepteurs actuels les utilisent sans discernement.

À l'inverse, la CAO permet une adaptation à chaque ouvrage et se montre à la hauteur du défi technologique que constitue la prévention de la corrosion dans le béton armé. Pour ce faire, cette approche intègre de nombreux éléments propres à la structure analysée : géométrie, état de corrosion initial, caractéristiques des différents composants, etc. La valeur de courant de protection dimensionnée résulte ici d'une justification par un calcul physique.

Ce chapitre est donc consacré à la présentation des éléments principaux constituant le processus de CAO des systèmes de protection cathodique. Les défis que cette approche permet de relever sont détaillés dans la première section. Les spécificités des ouvrages prises en compte par la CAO et constituant les données d'entrée des modèles numériques sont décrits dans un second temps. Certaines méthodes d'acquisition de ces données sont exposées. Enfin, ce chapitre est conclu par des cas d'étude illustrant à la fois comment la CAO répond à certains des enjeux les plus communs, ainsi que l'alimentation des modèles à partir de collecte d'informations pertinentes sur site.

# 2.1 La CAO : une approche de dimensionnement non générique des systèmes de protection cathodique

L'approche de CAO se distingue de l'approche générique actuelle par sa capacité à effectuer des calculs et des prédictions adaptés à chaque ouvrage. En effet, chaque structure soumise au risque de corrosion est unique de par son environnement, sa constitution et sa géométrie. La souplesse de cette approche repose sur la prise en compte de nombreuses caractéristiques du système électrochimique étudié. Les phénomènes à l'œuvre dans de tels systèmes sont non-linéaires et nécessitent de recourir à des méthodes de calcul avancées. La fiabilité des résultats obtenus par l'approche de CAO nécessite un certain nombre de données d'entrées qui permettent de réaliser un dimensionnement efficient.

Entre autres, la démarche de CAO présentée dans ce chapitre permet de prendre en compte le caractère tridimensionnel de chaque structure et de chaque problème traité. Les rendus graphiques, et notamment la distribution spatiale du courant de protection, apportent ainsi un éclairage pédagogique bienvenu dans un domaine relativement opaque jusqu'ici. Mais la CAO permet surtout de ne pas recourir à des hypothèses simplificatrices arbitraires, revenant à considérer les phénomènes électrochimiques dans des conditions 1D. Les calculs sont réalisés à partir d'une densité de ferraillage exacte et aucune hypothèse n'est posée a priori sur la zone d'influence du système anodique. L'étape de reconstitution de la géométrie réelle de la structure n'est guère plus chronophage que le calcul de la surface d'acier développée à l'aide de tableurs et basé également sur la lecture de plans de ferraillage. À court terme, il est même envisageable de transposer une maquette BIM directement dans un code de calcul aux éléments finis.

L'approche numérique permet également d'intégrer l'état initial de corrosion de la structure, facteur influent important du fonctionnement d'une installation de protection cathodique. À défaut d'informations précises, l'utilisation de la simulation dans le processus de dimensionnement permet de réaliser de multiples scénarios et d'identifier les plus favorables ou défavorables selon l'objectif visé. Pour rappel, le mode d'action de la protection cathodique consiste à mobiliser les sites passifs afin de minimiser leurs échanges galvaniques avec les sites actifs, réduisant ainsi la cinétique de dissolution de ces derniers. La prise en compte du système de corrosion initial permet donc à la fois de maximiser l'efficacité du système de protection, mais également d'anticiper son vieillissement. En PCCG, plus le courant de protection débité est élevé, plus la durée de vie du système diminue.

L'implantation et le couplage des modèles électrochimiques, électriques, diffusifs et thermiques dans un code de calcul aux éléments finis permet par ailleurs de prendre en compte les actions de l'environnement sur la structure ainsi que ses fluctuations. Cela permet d'offrir une solution adaptée aux conditions extérieures de l'ouvrage. En fonction de l'exposition de certaines parties de la structure, la disposition du système anodique peut alors être optimisée ; lorsque la régulation du courant de protection est possible, cela permet également de s'adapter aux fluctuations saisonnières. Par exemple, si le système dimensionné offre une efficacité optimale quelles que soient les conditions, mais qu'il débite un courant qui augmente avec la température, il est intéressant financièrement et écologiquement de diminuer les performances du système de protection durant la période estivale.

D'autre part, les modèles évoqués prennent en considération les caractéristiques électrochimiques de l'acier dans le béton, ce qui permet d'affiner davantage le dimensionnement de l'installation et l'anticipation de ses performances. Ce comportement doit cependant être évalué en conditions réelles, ce qui impose de mettre au point une technique de mesure de courbe de polarisation de l'acier in situ, selon une configuration géométrique tridimensionnelle. Ce point fait l'objet d'une partie de ce chapitre.

De la même manière, le comportement électrochimique du système anodique constitue une des données d'entrée des modèles mis en œuvre. Cette fois, ce comportement peut être évalué en laboratoire à partir d'échantillons préparés à cet effet. Le but de ces informations naturellement est d'optimiser le système de protection : choix d'un système anodique optimal au regard des objectifs visés, disposition spatiale optimale du système anodique, courant de protection optimal selon les zones de la structure... Une étude du vieillissement des systèmes anodiques permet également d'anticiper d'éventuels effets à long terme. Ce point précis fait l'objet d'un des axes de recherche du quatrième chapitre de cette thèse.

Enfin, des simulations en régime transitoire permettent d'étudier et d'anticiper le comportement du système lors de essais normatifs de dépolarisation. Ces calculs transitoires visent à appréhender les positions optimales des électrodes de référence dédiées à l'évaluation de performance du système de protection. La méthode actuelle consiste à implanter ces électrodes de façon empirique en certains points de l'ouvrage, au risque de négliger des zones où les critères ne seraient pas respectés. On rappelle en effet que la norme EN ISO 12696 dispose que les critères de performance doivent être vérifiés en tout point de la structure. La démarche de CAO apporte ici aussi des réponses justifiées au positionnement optimal des électrodes de contrôle.

En résumé, la démarche de CAO permet d'accroître le niveau de fiabilité à toutes les étapes du dimensionnement des systèmes de protection cathodique et de mieux prendre en compte les spécificités de chaque ouvrage en béton armé.

# 2.2 Intégration des spécificités géométriques de l'ouvrage

L'intégration de la configuration géométrique de l'ouvrage constitue la base d'une CAO des systèmes de protection cathodique. Dans le cas général, un modèle géométrique tridimensionnel est nécessaire. Seuls certains cas très particuliers de structures présentant un motif répétitif peuvent être appréhendés par un modèle bidimensionnel. Le problème peut être subdivisé en sous-modèles géométriques selon les cas de figures rencontrés.

Les données géométriques des structures à intégrer portent sur :

- La structure ou des éléments de structure en béton armé ;
- Le réseau d'armatures ;
- Le système anodique.

L'élément ou la structure en béton constitue le corps principal du modèle géométrique et est généralement reproduit en premier, le plus fidèlement possible, à partir des plans de la structure éventuellement complétés par des relevés in situ. Le cas échéant, un zonage est réalisé.

La reproduction du réseau d'armatures constitue l'autre grande étape de la CAO. Généralement, les barres d'acier sont reproduites sous la forme de cylindres dont le diamètre reflète les dimensions nominales des barres. Les crénelures influant significativement la surface d'échange électrochimique, une pondération à la hausse des diamètres des barres par rapport au diamètre nominal peut être envisagée. Le ferraillage est reproduit à l'aide des plans de ferraillage de la structure, lorsque ceux-ci sont accessibles. Le zonage est d'ailleurs souvent guidé par ces plans. Cependant, au regard de l'ancienneté habituelle des ouvrages corrodés (plusieurs dizaines d'années), les plans de ferraillage ne sont pas toujours à la disposition du concepteur. Dans ce cas de figure, le réseau d'armatures est estimé par des méthodes d'investigation in situ. Parmi elles, on distingue des méthodes destructives et non destructives.

Les méthodes destructives consistent à détruire tout ou partie du béton d'enrobage (sondage) et de mesurer directement les positions et dimensions des barres d'armatures. Cette technique n'est jamais appliquée pour déterminer uniquement la géométrie du ferraillage ; elle correspond généralement à des structures nécessitant une reconstitution du béton lorsque celuici est trop endommagé. Cependant, un forage ciblé est parfois réalisé afin d'attester du diamètre des armatures.

Les méthodes non destructives de reconnaissance géométrique des armatures sont basées sur des techniques magnétiques de basse fréquence (pachomètres) ou électromagnétiques à hautes fréquence (géoradar). L'utilisation de pachomètres est cependant plus fréquente, car les dispositifs sont moins onéreux et ne nécessite pas de formation approfondie (contrairement au géoradar). Le dispositif magnétique le plus répandu est le Ferroscan® de la marque Hilti (Figure 2.1).



Figure 2.1 : Technique électromagnétique de détection des armatures dans le béton

La reproduction du système anodique sur l'ouvrage pose moins de problèmes. Elle peut être l'objet même de la CAO et constitue ainsi l'une des axes d'optimisation. S'il s'agit de simuler un système pré-dimensionné, on dispose de plans de calepinage précis. D'autre part, la maîtrise de la géométrie généralement simple des éléments constitutifs de ces systèmes anodiques permet de les implanter fidèlement dans les jumeaux numériques. Les systèmes surfaciques apposés en surface ne sont pas modélisés par un volume spécifique mais par une condition de frontière sur surfaces concernées, auxquelles sont affectées des conditions aux limites propres au système anodique. Cet aspect est discuté ci-après.

# 2.3 Diagnostic de l'état de corrosion initial

Une fois les éléments structuraux reproduits fidèlement, il est nécessaire de reconstituer la spatialité du système électrochimique initial, celui-ci étant qualifié de « système libre » (i.e. non forcé). Cela suppose de localiser les zones actives de corrosion sur le ferraillage de la structure. Ces zones actives de corrosion sont caractérisées par un comportement électrochimique (principalement défini par son potentiel d'équilibre  $E_{corr}$ ), des dimensions et une position dans l'espace.

Cette section présente dans un premier temps la technique non destructive de caractérisation de l'état de corrosion du système libre la plus répandue dans la profession : la cartographie de potentiel. Le protocole expérimental suivi, l'interprétation utile des résultats et la prise en compte des biais de mesure seront détaillés. Par la suite, les analyses réalisées sur des échantillons prélevés par le biais de méthodes destructives seront présentées afin de déterminer l'origine de l'initiation de la corrosion.

# 2.3.1 Cartographies de potentiel

Le principe général de cette technique déjà abordée au précédent chapitre consiste à déplacer une électrode de référence en contact avec le parement du béton afin de mesurer le champ de potentiel de surface. L'identification des gradients de ce champ permet ensuite de matérialiser les projections en surface des sites actifs et passifs. L'intégration approximative de ces zones actives et passives dans le modèle géométrique du ferraillage est ensuite réalisée. La technique du potentiel ne permettant de mesurer précisément la dimension des sites actifs, la construction d'un jumeau numérique fidèle est alors réalisée de façon itérative. On ajuste en effet la taille des sites actifs dans le modèle jusqu'à reproduire le plus fidèlement possible le champ de potentiel mesuré expérimentalement. On note ici toute l'importance des données de terrain dans la construction du jumeau numérique.

Le protocole expérimental est repris brièvement ci-après et une attention particulière est portée sur les biais de mesure résultant de l'état hydrique du béton de surface in situ, biais pouvant significativement perturber la construction du jumeau numérique. L'interprétation des résultats en vue de la construction d'un jumeau numérique est également discutée.

#### 2.3.1.1 Protocole expérimental

Le protocole de réalisation de cartographies de potentiel en surface du béton armé se compose de plusieurs étapes :

- 1) Définition du maillage à partir de la géométrie de la surface étudiée ;
- 2) Aménagement d'une connexion électrique au réseau d'armatures ;
- 3) Préparation de la surface ;
- 4) Réalisation des mesures selon le maillage défini ;
- 5) Correction des biais de mesure et conversion par rapport à une référence usuelle si ce n'est pas le cas ;
- 6) Interprétation.

Le maillage (résolution) de la cartographie est établi à partir de la taille des surfaces à analyser, du niveau de précision souhaité et des contraintes propres à l'ouvrage analysé. Les

indications concernant l'espacement entre les points de mesure ont été présentés au chapitre précédent : il s'agit d'un optimum entre précision et temps alloué au diagnostic.

Une connexion au réseau d'armatures doit ensuite être préparée. Le plus fréquemment, ceci est réalisé par piquage du béton, détourage d'une armature et branchement à l'aide d'un ensemble pince et câble conducteur.

La surface est ensuite marquée afin de garantir la précision des emplacements. En cas de dépôts calcaire, de présence de peinture ou de coulures, la surface doit être nettoyée a minima ponctuellement pour assurer un bon contact électrolytique entre électrode de référence et surface du béton. Elle est ensuite abondamment et uniformément humidifiée à l'aide d'un diffuseur ou brumisateur afin d'obtenir un état de surface cohérent, humide mais non ruisselant (Figure 2.2).



Figure 2.2 : Protocole de mesure du potentiel des armatures en surface du béton

Les mesures sont ensuite réalisées en interposant un corps spongieux (éponge) entre l'électrode de référence et la surface du béton. Si le nombre de points est élevé et/ou la surface à parcourir importante, il est nécessaire de répéter l'étape 3) afin que chaque mesure soit réalisée dans les mêmes conditions de surface. Le déplacement en surface de l'électrode permet alors de repérer le gradient de potentiel résultant du couplage galvanique entre sites actifs passifs (Figure 2.3).



Figure 2.3 : Cartographie de potentiel d'un système de corrosion galvanique

#### 2.3.1.2 Biais de mesure majeur à intégrer dans l'approche de CAO

Comme énoncé à plusieurs reprises précédemment, de nombreux biais de mesures entachent la réalisation des cartographies de potentiel, suscitant l'intérêt de nombreux auteurs. On note notamment l'état de surface du béton, paramètre incontournable de la lecture du potentiel de l'acier. En effet, des écarts de plusieurs dizaines mV ont été constatés entre un point à l'état sec et un point à l'état saturé, sans pour autant qu'une modification de l'état électrochimique de l'acier en profondeur n'ait été modifié. Dans le cadre de ces travaux de thèse, une expérience révélatrice a été menée sur une dallette de mortier circulaire dépourvue d'armatures, de diamètre 30 cm et d'épaisseur 3 cm (Figure 2.4).



Figure 2.4 : Photographies commentées du corps expérimental en mortier (pas d'acier)

Un réservoir empli d'eau a été aménagé au centre de la dallette afin, dans un premier temps, d'évaluer l'effet de la diffusion radiale de l'eau sur la mesure du potentiel en surface. On place une électrode de référence Ag/AgCl fixe dans le réservoir, connectée à la borne COM d'un voltmètre, et on déplace une seconde électrode Ag/AgCl, connectée à la borne +, parcourant la surface sèche du mortier. A chaque mesure, le contact électrolytique entre le mortier et l'électrode mobile est assuré par une par une simple goutte d'eau afin d'éviter un mouillage trop conséquent des surfaces sèches. Une différence de potentiel avoisinant les +200 mV a été mesurée quelle que soit la position de l'électrode mobile. Cet écart de potentiel ne peut naturellement pas être la signature d'un couplage galvanique puisque le spécimen ne contient pas d'acier. Il s'agit ici simplement d'un effet des potentiels de jonction aux interfaces électrode/électrolyte.

Le protocole a alors été affiné afin de mieux mettre en évidence cet effet des potentiels de jonction (Figure 2.5). Cette fois, l'électrode fixe a été placée à l'extérieur du réservoir, au contact de ce dernier, tandis que la seconde est translatée selon deux directions orthogonales et dans les quatre sens repérés par les quatre points cardinaux.



Figure 2.5 : Protocole expérimental

Deux états distincts d'humidité de surface du mortier ont été générés. A cet effet, la dallette est préalablement séchée en étuve ; dans un second temps, on génère des surfaces humides circulaires et concentriques de diamètres croissants à l'aide d'une pipette d'eau (Figure 2.6). Pour chaque configuration de frontière sec/humide (notée S/H ci-après), des mesures de potentiel sur les quatre axes sont effectuées selon un pas de déplacement de l'électrode mobile de deux centimètres.



Figure 2.6 : Évolution de la zone humide

Les profils axiaux de potentiel sont alors représentés pour chaque configuration de séparation sec/humide en surface de la dallette (Figure 2.7). Pour chaque configuration S/H, on trace ici le profil moyen (résultant des 4 axes de mesure) encadré par les valeurs minimales et maximales. On constate immédiatement sur ces profils l'effet de jonction induit par l'état d'humidité de surface du mortier. Tant que les 2 électrodes sont positionnées au contact de la zone humide, la différence de potentiel affichée est stable et de l'ordre de quelques millivolts. Ce faible écart de potentiel correspond à la variabilité normale observée entre électrodes de même nature au contact d'un même environnement électrolytique. Cependant, dès que l'électrode mobile passe dans la zone sèche, la différence de potentiel augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de +200 mV.



Figure 2.7 : Différence de potentiel en fonction de la distance inter-électrode et de la taille de la zone humide

L'effet de potentiel de jonction existe au niveau de chaque interface électrode-électrolyte. Lorsque deux électrodes identiques sont au contact du même électrolyte, elles présentent sensiblement le même potentiel de jonction. Si on mesure la différence de potentiel entre ces deux électrodes dans un même électrolyte, leurs potentiels de jonction se compensent. Dans la Figure 2.7 par exemple, l'ensemble des points correspondant à la configuration où la séparation S/H est située à 13 cm du réservoir (surface uniformément humide) illustre clairement l'absence d'effet de jonction (par compensation).

En revanche, si les conditions électrolytiques évoluent dans l'espace entre les deux électrodes, leurs potentiels de jonction sont différents. Dans ce cas, le voltmètre affiche une différence de potentiel significative car les potentiels de jonction ne se compensent pas. Ici, on note un potentiel apparent supérieur de 200 mV lorsque le mortier est sec. Cette expérience simple illustre ainsi un biais très significatif de la mesure de potentiel et l'importance de l'uniformité de l'état hydrique de surface des parements de béton.

Le potentiel de jonction résulte de l'effet de membrane existant au niveau de l'extrémité poreuse de l'électrode de référence, séparant deux milieux électrolytiques différents. La valeur du potentiel de jonction dépend alors des différences entre ces deux milieux électrolytiques. Comme vu ci-dessus, une différence d'état hydrique est susceptible de générer des potentiels de jonction significatif. Cependant, il est connu qu'une différence de salinité des milieux électrolytiques de part et d'autre de la membrane poreuse de l'électrode influence également le phénomène.

Afin d'éprouver cet effet de salinité, l'expérience précédente a été complétée en procédant à une contamination très localisée de la surface par des chlorures. A cet effet, la dallette a été séchée en étuve. En suivant, quelques gouttes d'eau salée sursaturée sont déposées en 2 points précis des axes Est et Ouest, situés à 9 cm du réservoir. La dalle est ensuite séchée de nouveau et
une nouvelle série de mesures est effectuée dans la configuration où la séparation S/H est située à 1 cm du réservoir. Les 2 points contaminés de la surface sont donc dans un état sec. Ils ne diffèrent donc des autres points de la surface sèche que par la présence locale de chlorures en quantité locale significative.

Les résultats sont présentés dans la Figure 2.8. Le graphique de gauche reprend les résultats de l'expérience précédente à titre de comparaison (effet de l'état hydrique seul). Le graphique de droite présente les résultats de cette seconde expérience quant à l'effet d'une contamination locale par les chlorures. On note immédiatement que l'effet de jonction induit par la différence d'état hydrique est significativement atténué par la présence locale de chlorures. Les 2 points contaminés à 9 cm sur les axes Est et Ouest se détachent en effet très nettement et affichent des différences de potentiel de l'ordre de 50-60 mV, contre 150-160 mV pour les points correspondant non contaminés des axes Sud et Nord.



Figure 2.8 : Effet de la présence d'ions chlorure sur le profil de différence de potentiel

L'ajout de chlorures à la surface de la dalle sur les axes est et ouest affecte donc de manière significative les valeurs mesurées et atténue l'effet de jonction induit par les différences d'état hydrique. Ceci démontre également une corrélation observée dans d'autres études [98] : la présence d'ions chlorure tend à réduire fortement les biais de mesure de potentiel car elle réduit la valeur du potentiel de jonction. Le fait que l'erreur soit plus faible dans la configuration contaminée peut s'expliquer par la composition des électrodes de référence utilisées ici, de type Ag/AgCl. Ce sujet ne constitue pas le thème central de cette thèse, mais il serait intéressant de reproduire cette expérience à l'aide d'électrodes ne contenant pas de chlorures. De façon générale, ces propos et ces expériences étayent le fait qu'en pratique, il est conseillé d'adapter le type d'électrode de référence utilisée à l'environnement électrolytique afin de minimiser les biais de mesure.

# 2.3.2 Analyses destructives sur prélèvements : chlorures, carbonatation, propriétés électriques, porosité

Les analyses sur prélèvements constituent un vecteur d'informations important pour la CAO car permettant d'évaluer les conditions électrochimiques dans lesquelles se trouvent les armatures de la structure. Le degré de contamination par les chlorures constitue naturellement une information de premier plan de par son effet sur la résistivité électrique. De même, le champ électrique résultant de la protection cathodique concentre les chlorures vers le système anodique et il convient d'anticiper ce phénomène. Si la corrosion a été initiée par carbonatation, cela signifie qu'une partie au moins de la structure présente un pH significativement bas (pH < 9), une résistivité plus élevée et qu'une séparation entre zones carbonatée et non carbonatée est à prévoir.

Les prélèvements permettent en outre d'estimer la résistivité du béton dans des conditions de laboratoire en complément des essais in situ. Enfin, des mesures de porosité apportent également des informations pertinentes afin d'évaluer les propriétés de transport, notamment du dioxygène.

Dans l'absolu, il est souhaitable de réaliser la campagne de prélèvement et d'analyse en deux temps :

- Dans un premier temps, une pré-campagne de quelques prélèvements, guidée dans l'idéal par des cartographies de potentiel préliminaires ; il s'agit ici d'identifier préalablement des zones contrastées des cartographies afin de couvrir toute la gamme de conditions physico-chimiques existantes.
- Le cas échéant, une seconde campagne vouée à combler d'éventuelles lacunes quant aux informations nécessaires à la CAO ; cette deuxième phase est alors guidée par les premiers résultats sur prélèvements et par le jumeau numérique préliminaire développé.

## 2.4 Conditions d'exposition environnementale de l'ouvrage

La CAO constitue une solution robuste d'intégration des conditions environnementales de l'ouvrage étudié dans le processus de dimensionnement de la protection cathodique. En effet, de nombreux facteurs extérieurs influencent fortement, non seulement la cinétique d'un système de corrosion libre, mais également le fonctionnement d'un système de protection cathodique. [2]

La prise en compte des conditions d'exposition environnementale a lieu à plusieurs niveaux dans les modèles, selon leurs natures :

- La température affecte l'ensemble des paramètres, et la problématique principale consiste à sélectionner les paramètres dont la sensibilité aux effets thermiques est majeure (chapitre 3);
- Le degré de saturation du béton influence majoritairement la résistivité, la diffusion du dioxygène et donc la cinétique cathodique ;
- La présence de chlorures affecte majoritairement la résistivité électrique du béton ; un haut niveau de contamination en chlorures constitue également un risque lors du fonctionnement de la PC, par dégagement de dichlore à l'anode ;
- Le pH du béton influe notamment sur les phénomènes électrochimiques à l'interface acierbéton au niveau des sites cathodiques.

La répartition spatiale des variables associées à ces phénomènes est déterminée par l'exposition environnementale des différents éléments et surfaces de la structure : surfaces soumises aux intempéries, surfaces protégées, étanches, à l'ombre, parties immergées...). La variabilité des conditions environnementales (météorologie, marées...) est généralement caractérisée par une valeur moyenne encadrée par des valeurs maximale et minimale.

Cette section a pour but de détailler la démarche intellectuelle conduisant à l'implantation dans les modèles de CAO de conditions aux limites représentatives des conditions environnementales effectives et de leur variabilité (saisonnière et quotidienne). Un raisonnement construit à partir des classes d'agressivité proposées par la norme NF EN 206 est proposé, suivi du détail de la prise en compte de deux facteurs climatiques majeurs : la température et le l'humidité.

## 2.4.1 Facteurs de risque environnementaux : norme NF EN 206

La norme NF EN 206/CN, en conformité avec l'Eurocode 2 (norme NF EN 1992-1-1) propose une classification des ouvrages en béton armé en fonction des risques environnementaux auxquels ils sont exposés [99]. Cette classification est basée sur l'origine du risque et son niveau de menace. Dans son article 4.1, elle définit 18 classes d'exposition regroupées par risque de corrosion (XC, XD, XS) et d'attaques physiques et chimiques du béton (XF, XA) dépendant des actions et conditions environnementales auxquelles les bétons de l'ouvrage ou de la partie de l'ouvrage vont être soumis pendant leur durée d'utilisation (Tableau 2.1).

	Classe d'exposition	Origine du risque	
	X0	Aucun risque	
	XC1 à XC4	Corrosion induite par carbonatation	
Risque de corrosion	XD1 à XD3	Corrosion induite par les chlorures ayant une origine autre que marine	
	XS1 à XS3	Corrosion induite par les chlorures présents dans l'eau de mer	
Attaques XF1 à XF4		Attaques gel/dégel avec ou sans agent de déverglaçage	
physiques et chimiques	XA1 à XA3	Attaques chimiques	

*Tableau 2.1 : Classes d'exposition et origine du risque correspondant* 

Il est donc utile de tirer le maximum d'informations de cette classification afin de l'intégrer dans la modélisation des conditions environnementales de la structure analysée. En effet, si le but initial de cette norme est d'adapter le dimensionnement de l'ouvrage (détermination de l'enrobage nécessaire des armatures) et la formulation du béton de construction (dosage en ciment et type de ciment adapté), elle propose, entre autres, une évaluation qualitative des facteurs d'initiation de la corrosion.

Les normes NF EN 206/CN et NF EN 1992-1-1 décrivent, pour chaque classe d'exposition, l'environnement et le type de d'élément en béton concerné et donnent à titre informatif des exemples d'ouvrages ou de parties d'ouvrages (Tableau 2.2). En France, la définition a été adaptée au contexte climatique et géographique national. Ainsi, la classe d'exposition XD correspondant à des risques de corrosion induits par diffusion d'ions chlorure issus de sels de déverglaçage est également guidée par une carte de gel/dégel du pays, où sont spécifiés les risques associés.

Classe d'exposition	Description de l'environnement	Éléments concernés
XO	Aucun risque de corrosion ou d'attaque	Béton à l'intérieur des bâtiments où le taux d'humidité de l'air ambiant est très faible.
ХС	Corrosion induite par carbonatation	
XC1	Sec ou humide en permanence	Béton à l'intérieur des bâtiments où le taux d'humidité de l'air ambiant est faible.
XC2	Humide, rarement sec	Surfaces de béton soumises au contact à long terme de l'eau. <i>Un grand nombre de fondations</i>
XC3	Humidité modérée	Béton à l'intérieur des bâtiments où le taux d'humidité de l'air ambiant est élevé. <i>Béton extérieur abrité de la pluie</i>
XC4	Alternance d'humidité et de séchage	Surfaces soumises au contact de l'eau mais n'entrant pas dans la classe d'exposition XC2.

XD	Corrosion induite par les chlorures ayant une origine autre que marine		
XD1	Humidité modérée	Surfaces de bétons exposées à des chlorures transportés par voie aérienne.	
XD2	Humidité modérée	Béton exposé à des eaux industrielles contenant des chlorures. <i>Piscines</i>	
XD3	Alternance d'humidité et de séchage	Éléments de ponts exposés à des projections contenant des chlorures. <i>Chaussées</i> <i>Dalles de parc de stationnement de</i> <i>véhicules</i>	
XS	Corrosion induite par les chlorures présents dans l'eau de mer		
XS1	Exposé à l'air véhiculant du sel marin mais pas en contact avec l'eau de mer	Structures sur ou à proximité d'une côte	
XS2	Immergé en permanence	Éléments de structures marines	
XS3	Zone de marnage, zone soumise à des projections ou des embruns Éléments de structures marines		

Tableau 2.2 : Classes d'exposition de l'ouvrage en fonction de l'intensité du risque considéré (partie 2) [99]

La démarche empirique suivie pour la définition des classes d'exposition est résumée dans l'organigramme ci-après et peut être appliquée à l'évaluation des facteurs environnementaux en vue de concevoir un système de protection cathodique (Figure 2.9). Cependant, cette démarche se limite aux spécifications sur la composition des bétons sous forme d'exigences minimales et de valeurs limites à respecter (cf. tableau NAF1 de la norme NF EN 206). Dans le cadre d'un diagnostic efficace et utile au dimensionnement d'une installation de protection cathodique, cette classification doit servir de base à la prescription de relevés sur site destinés à quantifier les facteurs extérieurs et pouvoir les prendre en compte dans la modélisation et le dimensionnement de l'installation.



Figure 2.9 : Démarche d'évaluation des risques environnementaux et de définition des classes d'exposition

## 2.4.2 Champ de saturation, disponibilité en dioxygène et variabilité saisonnière

Le premier chapitre décrit la prise en compte du champ de saturation afin de prédire son influence sur la cinétique des systèmes électrochimiques. Celui-ci influe sur les mécanismes de transfert de masse dans le volume, en particulier du dioxygène, et ainsi sur les mécanismes de transfert de charges à l'interface métal-béton au niveau de la réaction cathodique.

Les fluctuations du degré de saturation du béton dépendent des apports extérieurs en eau vers la structure. Ceux-ci peuvent résulter :

- D'une exposition directe ou par ruissellement à la pluie ;
- D'une exposition directe ou par ruissellement aux embruns ;
- D'une exposition à l'eau de mer par immersion, ruissellement ou éclaboussures.

Dans la majorité des cas, l'eau est importée dans la structure depuis la surface. Les calculs étant réalisés en régime stationnaire afin de représenter des comportements à long terme, le champ de saturation est généralement modélisé comme une fonction de la distance à la surface de l'élément modélisé.

Cependant, la modélisation d'un champ de saturation hétérogène peut alourdir considérablement les modèles numériques et provoquer des temps de simulation longs. Afin de simplifier les calculs en vue d'une application d'ingénierie, il est possible de considérer des degrés de saturation uniformes dans le béton. Ceci entraine également des champs scalaires uniformes de coefficient de diffusion effectif du dioxygène, de résistivité électrique et de porosité de diffusion effective. Dans de nombreux cas de figure, l'état de saturation au cœur du béton peut être considéré comme stationnaire et indépendant des fluctuations d'humidité environnementale, seuls les premiers centimètres du béton d'enrobage sont alors sujets à des variations d'état hydrique. Les forts gradients de saturation en eau se limitent généralement à une partie du béton d'enrobage, comme observé expérimentalement par plusieurs auteurs [99].

Ainsi, dans le volume d'un élément de béton, l'hypothèse d'un degré de saturation uniforme est acceptable dans un grand nombre de situations. La prise en compte de l'effet de champs de saturation hétérogènes est cependant possible dans une approche numérique plus poussée.

La valeur de saturation uniforme pourra être ajustée de façon réaliste et dans le but de proposer des prédictions selon différents scénarios optimistes et pessimistes, ou encore représentatif des fluctuations d'humidité saisonnières (précipitations) ou journalière (marées).

A noter que le champ de saturation affecte considérablement la diffusion du dioxygène dans le béton et, par voie de conséquence, les cinétiques cathodiques locales à la surface du réseau d'armatures. De fait, au gré des fluctuations du champ de saturation et de la disponibilité locale en dioxygène, les lignes de courant de protection cathodique au sein de l'élément protégé sont susceptibles d'évoluer dans le temps. Ce constat met en lumière le danger de considérer a priori et de façon arbitraire (en phase de conception) une surface d'acier supposée protégée par un système de protection cathodique. En pratique, dans la plupart des cas, la totalité du réseau d'armatures est probablement concernée par une protection cathodique, à des degrés divers et variables dans le temps.

## 2.4.3 Champ de température et variabilité saisonnière

Tout comme le champ de saturation, le champ de température influe sur la cinétique des systèmes électrochimiques dans le béton armé : systèmes de corrosion libres et systèmes de protection cathodique. Son impact est constaté à tous les niveaux du système électrochimique. Le chapitre 3 de ce mémoire est consacré à ces effets thermiques. Contrairement l'effet du degré de saturation, l'impact de la température sur une installation de protection cathodique est facile à mettre en évidence. Il suffit par exemple de tracer l'évolution d'un courant de protection et une forte sensibilité. Des exemples de corrélation sont donnés dans le chapitre 5, portant sur le suivi dans le temps d'une maquette en béton armé de grande dimension sous protection galvanique et exposée en conditions extérieures.

En phase de conception, la collecte de relevés météorologiques locaux est nécessaire pour déterminer l'amplitude des fluctuations thermiques saisonnières (été/hiver) et quotidiennes (jour/nuit) auxquelles la structure sera soumise. En service, [6]un suivi de la température en surface du béton ou à proximité de la structure permet d'ajuster les paramètres du système de protection cathodique dans l'objectif de tendre vers un fonctionnement optimal et de corriger certains effets indésirables induits par les fluctuations thermiques.

En effet, si la fréquence des oscillations thermiques est identique au niveau de l'interface acier-béton et de la surface de la structure, un déphasage est observé en raison de l'inertie thermique engendrée par le transfert de chaleur au travers du béton. Les réactions se produisant aux différentes interfaces électrochimiques (acier au cœur des structures, système anodique généralement proche de la surface, voire en surface) peuvent ainsi se retrouver affectées de manière déphasée par les fluctuations thermiques. Ce déphasage peut alors conduire à une désynchronisation entre le besoin en courant de protection et le courant effectivement appliqué. Il peut cependant être estimé et anticipé par des calculs thermiques préliminaires. La différence d'amplitude peut elle aussi être corrigée lors de ces calculs préalables au dimensionnement des installations de protection cathodique.

## 2.5 Propriétés de transfert du béton

Comme évoqué précédemment, la température et l'état hydrique du béton influencent la résistivité électrique et la diffusion du dioxygène dans le béton, elles-mêmes gouvernant les cinétiques de corrosion et le besoin en courant de protection cathodique (Figure 2.10). D'autres effets (de second ordre) existent cependant et sont discutés au chapitre suivant. Cette section est consacrée à la présentation des méthodes d'évaluation in situ des données et propriétés relatives à la prise en compte des phénomènes de transfert.



Figure 2.10 : Influence des propriétés de transfert du béton sur les systèmes électrochimiques

## 2.5.1 Résistivité électrique

L'estimation in situ de la résistivité électrique du béton est toujours réalisée par le biais d'une mesure de résistance ohmique  $R_e$  d'une cellule électrochimique. Cette résistance ohmique est ensuite convertie en résistivité à l'aide d'un facteur géométrique adéquat. Il existe des dispositifs commerciaux dédiés à cette mesure, souvent basés sur le principe de la méthode à 4 pointes (sonde Wenner). L'utilisation de ces dispositifs est très simple, mais le facteur géométrique impliqué dans le calcul de la résistivité est généralement faux, car ne tenant pas compte de la géométrie réelle de la cellule électrochimique testée. Pour cette raison, on parle souvent de résistivité apparente.

Dans certaines configurations géométriques simples, ce facteur peut être calculé à partir de tables. Dans le cas général cependant, afin d'approcher la résistivité réelle, il est préférable d'utiliser un jumeau numérique 3D restituant la géométrie de la cellule de mesure et de procéder par analyse inverse, seul moyen d'estimer un facteur géométrique pertinent.

Ce protocole d'estimation de la résistivité constitue en réalité la première étape de la mesure du comportement électrochimique in situ proposée dans la section 6 ci-après. On dispose à la surface du béton une contre-électrode (CE) et une électrode de référence (RE), connectées au réseau d'armatures (WE pour working electrode) par le biais d'un potentiostat-galvanostat. L'ensemble « CE+WE+Electrolyte » constitue la cellule électrochimique de mesure et est caractérisée par une géométrie propre, dépendant de la géométrie de CE et du ferraillage présent dans la zone de mesure. On procède ensuite à un essai de polarisation par échelon potentiostatiques réversibles. Les réponses instantanées à chaque échelon potentiostatique permettent de mesurer la résistance ohmique de la cellule. On construit ensuite un jumeau

numérique de la cellule électrochimique reproduisant les géométries in situ de l'acier et la contreélectrode. Il suffit ensuite de procéder à une modélisation inverse, consistant à ajuster la résistivité du modèle jusqu'à produire une résistance de cellule simulée égale à la résistance mesurée expérimentalement.

Afin de confirmer ces essais in situ, des mesures de résistivité sont réalisées en laboratoire sur prélèvements (carottes cylindriques). La géométrie cylindrique permet ici de réaliser des essais en conditions unidirectionnelles de lignes de courant, permettant de calculer analytiquement le facteur géométrique. Les conditions de saturation des carottes de béton prélevées (sous eau) peuvent cependant différer les conditions hydriques du béton en place. Il convient alors de confronter les résultats in situ et les résultats de laboratoire avec discernement.

### 2.5.2 Transferts de masse et transferts thermiques

Le transfert de l'eau dans le béton n'est pour l'heure pas pris en compte dans les modèles multiphysiques. Le champ de saturation est donc déterminé à partir des conditions d'exposition et/ou de mesures spécifiques. Les mesures de résistivité permettent en effet d'estimer la saturation du béton. A cet effet, les prélèvements de béton peuvent être conditionnés à différents états de saturation en laboratoire afin de construire une loi de calibration reliant teneur en eau et résistivité. Cette loi peut ensuite être utilisée à partir des mesures de résistivité in situ pour estimer la saturation du béton en place. Le cœur des structures est généralement modélisé par un degré de saturation compris entre 70 et 90% selon les cas. L'enrobage est davantage sujet à interrogations.

En revanche, la diffusion du dioxygène depuis les surfaces externes des éléments est systématiquement prise en compte. Un flux nul est associé aux faces étanches (revêtement, traitement surfacique) et les conditions initiales, fonction du système de corrosion préexistant, sont fixées par défaut à une valeur cohérente du rapport  $[O_2]_{in}/[O_2]_{\infty}$ . La répartition spatiale de la concentration en dioxygène dans le volume est ensuite calculée à l'aide du modèle diffusif présenté dans le premier chapitre. La valeur du coefficient de diffusion régissant le transfert de masse  $D_{02}$  est également calculée à partir des conditions initiales et aux limites et du champ de saturation (cf. chapitre 1). L'évolution de celui-ci en fonction de la température est abordée au chapitre suivant.

Les transferts thermiques sont traités indépendamment dans la démarche de CAO actuelle. En effet, afin de limiter les couplages multiphysiques et de faciliter la convergence des calculs de CAO, il est préférable en pratique de traiter l'évolution des champs thermiques en amont et de les injecter ensuite dans différents scénarios de simulations électrochimiques en régime quasi-statique. Afin d'améliorer la précision des prédictions thermiques, des analyses sur prélèvements peuvent être conduites en laboratoire pour mesurer les propriétés du béton en place (diffusivité thermique en particulier).

## 2.6 Comportement électrochimique de l'acier in situ

Le comportement électrochimique réel de l'acier in situ est une composante majeure de la fidélité des jumeaux numériques de systèmes de protection cathodique. Les informations nécessaires à sa prise en compte dans les modèles multiphysiques sont principalement sa loi de comportement (Butler-Volmer) et les propriétés du béton.

Si la mesure de la courbe de polarisation de l'acier sur des éprouvettes de laboratoire axisymétriques a été détaillée au chapitre premier, il est nécessaire de proposer une méthode de détermination de ces caractéristiques in situ , dans une configuration géométrique quelconque. En effet, il est impossible de reproduire en laboratoire le béton en place dans la structure, en raison de sa formulation souvent inconnue mais également de son évolution au cours de la durée de vie de l'ouvrage. Une solution alternative consiste à appliquer le protocole de polarisation par échelons potentiostatiques réversibles :

- Soit sur une carotte prélevée et comportant un échantillon d'acier, il s'agit alors d'un essai partiellement destructif ;
- Soit in situ depuis le parement du béton, il s'agit alors d'une technique non destructive.

Dans les deux cas de figure, un modèle numérique 3D est nécessaire pour interpréter les résultats des essais de polarisation, eu égard à la configuration géométrique quelconque des mesures.

### 2.6.1 Mesure en laboratoire sur prélèvements avec acier

Des prélèvements contenant des échantillons d'armatures peuvent être utilisés afin de mesurer le comportement électrochimique réel de l'acier dans la structure, selon le protocole d'échelons potentiostatiques réversibles (EPR). Un modèle électrochimique 3D du prélèvement et de la cellule de mesure est ensuite utilisé dans une approche d'analyse inverse pour estimer la courbe de polarisation de l'acier. Ce faisant, on extrait également le facteur géométrique de la cellule et la résistivité électrique du béton. Afin de connecter le potentiostat à l'électrode de travail (acier), la soudure d'un câble conducteur est conseillée.

L'emplacement du prélèvement est déterminé de façon à être représentatif de l'acier passif dans la structure, ce qui représente en général la majorité de la surface d'échange électrochimique du réseau d'armatures, conditionnant ainsi au premier ordre le courant de protection cathodique à dimensionner. Afin de compléter l'étude, un prélèvement contenant de l'acier actif pourra être réalisé et testé selon le protocole EPR. Connaissant le comportement de l'acier passif et la résistivité de l'échantillon, l'acier actif sera également caractérisé par modélisation inverse à partir des mesures EPR et autopsie, permettant d'estimer a posteriori la surface d'acier actif (Figure 2.11).



*Figure 2.11 : Détermination du comportement de l'acier dans le béton à partir de prélèvements représentatifs* 

# 2.6.2 Essai de polarisation du réseau d'armatures en place : exemple d'application en laboratoire

In situ, le protocole de polarisation EPR peut également être mis en œuvre sur les armatures en place dans la structure en béton. A cet effet, on utilise une électrode de référence et une contre-électrode positionnée sur le parement de béton, au droit des armatures à tester. On forme ainsi in situ une cellule de mesure électrochimique à trois électrodes, l'électrode de travail étant le réseau d'armatures lui-même. On connecte ensuite l'ensemble de ces trois électrodes à un potentiostat-galvanostat et on lance une routine de mesure de type EPR.

Comme discuté plus haut, la géométrie quelconque de cette cellule électrochimique impose de recourir à un jumeau numérique dans le but d'extraire à la fois :

- la résistivité électrique du béton par inversion des réponses instantanées aux échelons potentiostatiques imposés ;
- la courbe de polarisation de l'acier en place, par inversion des réponses asymptotiques aux échelons : ajustement des paramètres de Butler-Volmer de l'acier, avec prise en compte de la résistivité estimée à l'étape ci-dessus et de la géométrie de la cellule.

Le jumeau numérique dédié à l'interprétation des tests de polarisation EPR in situ restitue au mieux la configuration géométrique de la cellule électrochimique, incluant :

- L'élément testé et son ferraillage représentés sur un domaine dont les dimensions sont significativement supérieures à la taille de la contre-électrode utilisée (afin d'appréhender toute la zone d'acier impliquée dans la mesure) ;
- La contre-électrode, modélisée selon ses dimensions et son emplacement exacts par rapport au ferraillage exactes; elle est généralement simulée comme une électrode impolarisable.
- La position de l'électrode de référence utilisée, où sont imposées les surtensions impliquées dans le protocole EPR.

Le protocole EPR in situ génère tout d'abord une courbe de polarisation expérimentale apparente (i.e. non corrigée), mesurée depuis la contre-électrode à la surface du béton. Cette courbe est construite à partir des réponses asymptotiques brutes en courant tracées en fonction des surtensions imposés. Une fois les pas de surtension appliqués au ferraillage, l'analyse des réponses instantanées du système permet dans un premier temps de calculer la résistance ohmique  $R_e$  de la cellule électrochimique, dont on extrait la résistivité du béton à l'aide du jumeau numérique.

Selon un processus itératif d'identification de paramètres, on optimise ensuite les propriétés de Butler-Volmer implantées dans le modèle numérique de manière à ajuster la courbe de polarisation apparente simulée sur la courbe apparente expérimentale. On rappelle que les courbes de polarisation apparentes correspondent aux réponses mesurées au niveau de l'électrode de référence positionnée en surface. Elles sont donc conditionnées par le comportement électrochimique de l'acier (cible de l'optimisation), la géométrie de la cellule électrochimique et la résistivité électrique du béton. Dans le processus d'optimisation, un jeu initial de paramètres permet de réaliser une première simulation visant à reproduire chaque point expérimental et conduisant au tracé d'une courbe apparente numérique. L'optimisation des paramètres est opérée jusqu'à l'obtention d'une erreur acceptable entre les courbes apparentes simulée et mesurée in situ.

Un fois les paramètres de Butler-Volmer ajustés, le comportement électrochimique réel de l'acier dans la structure est caractérisé et on peut tracer la courbe de polarisation effective de l'acier (Figure 2.12).



*Figure 2.12 : Méthode de détermination des paramètres de Butler-Volmer par polarisation du réseau d'armatures* 

Ce protocole est testé dans un premier temps sur un corps d'épreuve expérimental en laboratoire. La structure étudiée est un mur en béton armé de 100 cm de hauteur, 70 cm de largeur et 20 cm d'épaisseur (Figure 2.13).



Figure 2.13 : Présentation photographique du corps expérimental



Figure 2.14 : représentation schématique de la disposition des armatures (capture d'écran COMSOL)

Le réseau d'armatures est composé de deux lits identiques, situés à 3 cm des faces principales (avant et arrière). Chaque lit est constitué de 4 barres verticales (notés V) et de 5 barres horizontales (notés H) d'un diamètre  $\Phi = 12$  mm (Figure 2.14). L'enrobage des barres verticales est de 3 cm et celui des barres horizontales est de 5 cm. Toutes les barres sont isolées électriquement les unes des autres. La connexion éventuellement entre 2 ou plusieurs barres est réalisée a posteriori, selon l'expérience que l'on souhaite réaliser. Les renforts verticaux émergent du mur sur une hauteur de 6 cm afin de pouvoir être facilement reliés. L'espacement entre les barres horizontales est de 22,5 cm ; l'espacement entre les barres verticales est de 18 cm. Des connexions métalliques soudées aux barres horizontales noyées ont été câblées à l'intérieur d'un boîtier électrique afin de s'y connecter si nécessaire (Figure 2.13). L'électrode de référence (Ag/AgCl) est placée dans le même réservoir. La partie émergeante de la barre V6 est connectée au potentiostat-galvanostat. La gamme de surtension imposée s'étend de -630 mV à +310 mV par rapport au potentiel libre  $E_{corr}$  de la barre V6, mesuré avant de lancer le test de polarisation (Tableau 2.3). La plage anodique est moins étendue que la plage cathodique : l'acier étant passif, il n'est pas souhaitable d'appliquer de grandes surtensions anodiques au risque de passer dans le domaine de transpassivité. De plus, le comportement anodique de l'acier passif n'est pas représentatif de son comportement in situ lors d'un couplage galvanique avec un site actif ou en réponse à un système de protection cathodique. En pratique, la branche cathodique de la courbe de polarisation de l'acier passif constitue l'information principale recherchée ici par le biais du test de polarisation EPR.

Delegisation	Sauts potentiostatiques	Surtension totale en surface
Polarisation	imposés en surface (mV)	(mV vs E <sub>corr</sub> )
	-320	-630
ne	-160	-310
diq	-80	-150
cathoo	-40	-70
	-20	-30
	-10	-10
	10	10
anodique	20	30
	40	70
	80	150
	160	310

Tableau 2.3 : Pas potentiostatiques appliqués à la barre V6

La valeur de  $E_{corr}$  a préalablement été mesurée à l'équilibre et ne sera pas utilisée lors de la comparaison entre courbes expérimentale et numérique puisqu'elle n'influe pas sur l'allure de la courbe, mais uniquement sur la valeur autour de laquelle celle-ci est centrée. Les courbes de polarisation apparentes sont alors tracées en fonction des surtensions imposées,  $\eta$ , autour de  $E_{corr}$ ,  $I = f(\eta)$  (Figure 2.15). On note également que l'axe des ordonnées affiche l'intensité du courant de contre-électrode (en Ampère). En effet, la sollicitation électrochimique n'étant pas distribuée uniformément du fait de la géométrie complexe de la cellule électrochimique, on ne peut pas raisonner en termes de densité de courant moyenne ici.



*Figure 2.15 : Courbes de polarisation expérimentales non corrigées de chute ohmique* 

L'allure de la courbe apparente obtenue expérimentalement correspond effectivement qualitativement à un comportement d'acier passif, avec une branche anodique beaucoup moins raide que la branche cathodique. Les points expérimentaux sont superposés par la suite aux courbes de polarisation apparentes simulées obtenues à l'aide du jumeau numérique, prenant en compte une résistivité calculée préalablement par analyse inverse. Cette résistivité est évaluée ici à environ 160  $\Omega$ .m. Les résultats de simulation sont présentés dans la Figure 2.16 pour plusieurs jeux de paramètres de Butler-Volmer ajustés.



Figure 2.16 : exemples de jeux de paramètres testés

Série numérique	1	2	3
$\boldsymbol{\beta}_{c}(V/dec)$	0,28	0,28	0,3
$\boldsymbol{\beta}_{a,p}(V/dec)$	0,75	0,7	0,75
i <sub>p</sub> (A/m <sup>2</sup> )	5,5E-04	5,5E-04	5,5E-04

Les jeux de paramètres ajustés ici sont regroupés dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : exemples de paramètres numériques testés lors du protocole d'optimisation

La courbure de la partie cathodique de la courbe de polarisation dépend des trois paramètres, y compris de la pente de Tafel anodique. En effet, celle-ci a une influence sur l'équilibre du système électrochimique et donc sur les points de faibles surtensions. Le paramètre le plus influent est la densité de courant d'échange  $i_{corr,p}$  ou  $i_p$ . Ce paramètre est adapté en premier lieu à l'aide de la représentation semi-logarithmique. Les coefficients de Tafel sont ensuite adaptés pour minimiser la proximité des résultats numériques et expérimentaux. Après calcul de l'erreur par la méthode des moindres carrés, le jeu de paramètres n°1 est retenu (Figure 2.17).



Figure 2.17 : Modèle ajusté retenu

Les paramètres obtenus permettent ensuite de tracer la courbe de polarisation effective de l'acier (Figure 2.18), exprimée cette fois en densité de courant ( $A/m^2$ ). Cette courbe constitue le comportement électrochimique de l'acier passif de la structure et peut ensuite être implantée comme condition de frontière dans un jumeau numérique d'installation de protection cathodique.



*Figure 2.18 : Courbe de polarisation effective de l'acier passif, tracée après identification numérique des propriétés de Butler-Volmer* 

## 2.6.3 Essai de polarisation du réseau d'armatures en place : exemple d'application in situ - Piscine Galin (Bordeaux)

Le protocole appliqué précédemment en laboratoire peut être intégré à une démarche globale d'acquisition de données électrochimiques sur un ouvrage réel. Cette section décrit ainsi l'application du protocole de polarisation EPR in situ, sur un voile de bassin de la piscine Galin à Bordeaux. La piscine Galin est un bâtiment classé en béton armé en cours de réfection par protection cathodique (travaux réalisés par l'entreprise R3S). Le voile est localisé à l'intérieur des bâtiments et est principalement exposé aux ions chlorure via les eaux de ruissellement de la piscine.

On reprend ici les deux méthodes proposées d'acquisition de données électrochimiques sur un ouvrage réel, à savoir :

- La cartographie de potentiel permettant de localiser d'éventuels sites de corrosion ;
- Le protocole de polarisation EPR in situ détaillé précédemment afin de déterminer les caractéristiques électrochimiques de l'acier sans prélèvement.

#### 2.6.3.1 Protocole expérimental in situ et inversion numérique

Dans un premier temps, une cartographie de potentiel est réalisée en surface du béton afin de détecter les sites de corrosion et de mettre en évidence des zones saines. La continuité électrique du ferraillage a été démontrée préalablement à l'aide de mesures de résistance électriques réalisées entre différents points du réseau d'acier. Le potentiel  $E_{corr}$  de l'acier passif est également déterminé lors de cette étape.

Ensuite, le comportement électrochimique de l'acier passif in situ est mesuré en appliquant le protocole de polarisation EPR. Le choix de l'emplacement du point de mesure (CE + REF) est guidé par la carte de potentiel préalablement réalisée. Un jumeau numérique d'une partie de l'élément de structure suffisamment étendue autour de la zone de mesure est ensuite développé afin de procéder à l'inversion des données expérimentales (résistivité du béton, loi de comportement électrochimique).

#### 2.6.3.1.1 Cartographie de potentiel

Les dimensions du voile sont : 2,5 m x 4,0 m x 0,2 m (respectivement hauteur x longueur x épaisseur). Le maillage choisi est de maille rectangulaire de dimensions 25 cm en hauteur et 40 cm de largeur. Les mailles sont matérialisées sur le parement au moyen d'un cordeau à tracer. Les mesures sont réalisées au moyen d'une électrode de référence Cu/CuSO<sub>4</sub>. La cartographie obtenue permet de délimiter deux états distincts de l'acier dans le béton (Figure 2.19).



Figure 2.19 : Cartographie du potentiel du réseau d'armatures en surface du béton

Les frontières à gauche et haut présentent des sites de corrosion active très marqués, traduits par la présence de 3 puits de potentiel de l'ordre de -600 mV/ Cu/CuSO<sub>4</sub>. En revanche, le reste de la structure présente des valeurs de potentiel uniforme sur de larges zones. Dans ces zones, les valeurs élevées de potentiel et l'absence de gradient marqué atteste d'un état passif des aciers.

Ainsi, la partie saine (x > 120 cm ; y < 170 cm) est considérée comme non polarisée par les sites de corrosion active et le potentiel de l'acier passif  $E_p$  est obtenu en réalisant une moyenne sur cette surface aboutissant à une valeur de +124 mV vs Cu/CuSO<sub>4</sub>.

### 2.6.3.1.2 Polarisation du réseau d'armatures

La contre-électrode (CE) est constituée par une feuille métallique couplée à la surface du béton à l'aide d'un gel ionique adhésif. Le potentiostat est connecté au réseau d'armatures qui constitue l'électrode de travail (WE) de la cellule électrochimique, via un point de connexion dégagé dans le béton (Figure 2.20). Une électrode de référence Cu/CuSO<sub>4</sub> est positionnée à la surface du béton, près de la contre-électrode.



Connexion aux armatures

Figure 2.20 : Dispositif expérimental

Les surtensions imposées en surface sont comprises entre -2032 mV et +2032 mV vs  $E_{corr}$ , en raison de la forte résistance de cellule électrochimique, résultat elle-même des faibles dimensions de la contre-électrode utilisée (Tableau 2.5). Les effets de chute ohmique conduisent cependant à des polarisations effectives beaucoup plus faibles au niveau des aciers.

Delerisation	Sauts potentiostatiques	Surtension totale en surface	
Polarisación	imposés en surface (mV)	(mV vs E <sub>corr</sub> )	
	-1024	-2032	
۵	-512	-1008	
onb	-256	-496	
odi	-128	-240	
ath	-64	-112	
ö	-32	-48	
	-16	-16	
	16	16	
	32	48	
anodique	64	112	
	128	240	
	256	496	
	512	1008	
	1024	2032	

Tableau 2.5 : Pas potentiostatiques appliqués au réseau d'armatures

Le ferraillage a été identifié à l'aide de mesures préliminaires réalisées par un dispositif Ferroscan®. Le voile présente une géométrie et un ferraillage simples : comme de nombreux voiles de grandes dimensions, les armatures sont organisées en treillis. Deux treillis sont identifiés, de diamètre 9 mm et de maille 20 cm (Figure 2.21). L'enrobage est estimé à 3 cm.



Figure 2.21 : Schémas descriptifs du dispositif expérimental et du jumeau numérique

#### 2.6.3.2 Résultats d'inversion des tests de polarisation EPR

En premier lieu, la réalisation de la cartographie de potentiel a permis de déterminer une approximation de la valeur moyenne du potentiel  $E_{corr}$  en zone passive (+124 mV vs Cu/CuSO<sub>4</sub>). La résistivité estimée après conversion de la résistance ohmique de cellule est de 462  $\Omega$ .m. Les points expérimentaux obtenus par l'application du protocole de polarisation EPR sont représentés en rouge dans la Figure 2.22, les lignes en trait bleu continu représentent la courbe

de polarisation apparente simulée obtenue au terme du processus d'identification des propriétés électrochimiques de l'acier passif.



*Figure 2.22 : Confrontation entre la courbe de polarisation apparente expérimentale (protocole EPR) et la courbe apparente simulée obtenue après identification des propriétés électrochimiques de l'acier passif* 

Le caractère linéaire de la courbe de polarisation apparente obtenue ici [7]résulte de la forte résistance ohmique de la cellule électrochimique mise en œuvre sur ce voile. Cette forte résistance tient à la fois à la résistivité assez élevée du béton, mais également à la taille réduite de la contre-électrode utilisée. Ainsi, par effet de chute ohmique, les fortes surtensions imposées en surface sont fortement atténuées au niveau de l'acier, qui ne subit que de faibles niveaux de polarisation. Les surtensions effectives subies par l'acier étant faibles, on n'explore en réalité que la partie quasi linéaire de sa courbe de polarisation autour de  $E_{corr}$ .

Les paramètres ajustés lors du processus d'identification sont rassemblés dans le Tableau 2.6. Ils permettront ensuite d'alimenter la construction d'un jumeau numérique électrochimique fidèle à la réalité de l'ouvrage et d'initier la phase de CAO d'un système de protection cathodique efficient.

Paramètre	Valeur	Unité
E <sub>corr</sub>	+124	mV vs Cu/CuSO4
i <sub>corr</sub>	8,74	mA.m <sup>-2</sup>
$eta_{a}$	0,56	V.dec <sup>-1</sup>
$\beta_{c}$	0,28	V.dec <sup>-1</sup>
ρ	462	Ω.m

*Tableau 2.6 : Propriétés électrochimiques de l'acier passif in situ identifiées par inversion numérique des résultats d'un test de polarisation EPR* 

# 2.6.4 Prise en compte du système anodique en CAO de la protection cathodique

Le comportement électrochimique du système anodique est une composante majeure des jumeaux numériques dédiés à la CAO des systèmes de protection cathodique. Celui-ci peut être déterminé en laboratoire sur des spécimens prévus à cet effet, ce point précis faisant l'objet du chapitre 4 de cette thèse. Le comportement électrochimique des anodes correspond à leur courbe de polarisation, mesurée au contact des matériaux de scellement préconisés par les fabricants.

La nature du système anodique utilisé définit des contraintes géométriques, mais également des simplifications possibles dans le développement du jumeau numérique. Par exemple, une poutre équipée d'anodes longitudinales longues de 1 mètre peut être modélisée sur une longueur limitée si le ferraillage présente un motif quasi répétable. Un exemple de ce type est présenté sur un cas d'étude en section 8 de ce chapitre.

Les caractéristiques utiles du mortier de scellement ou de continuité intégré aux travaux de protection cathodique sont sensiblement les mêmes que celles du béton de la structure : résistivité et coefficient de diffusion de l'oxygène. Toutefois, le système anodique ne participant pas à la réaction cathodique, la résistivité constitue la caractéristique principale du mortier à intégrer dans les calculs. La caractérisation des mortiers de scellement usuels est présentée au chapitre 4. La résistivité des mortiers de scellement peut être évaluée de manière classique en laboratoire sur des éprouvettes prévues à cet effet.

La loi de comportement des anodes obtenue expérimentalement en laboratoire est ensuite implantée en tant que condition aux limites dans les modèles numériques, au niveau des frontières définissant le système anodique. La prise en compte du mortier de scellement entourant les anodes dans le jumeau numérique suppose naturellement la définition d'un sousdomaine spécifique autour du système anodique.

# 2.7 Cas d'étude : optimisation géométrique du système de protection de poutres en zone maritime

Les modèles présentés au chapitre 1 et alimentés à partir de données collectées sur la structure sont mis en œuvre dans cette section afin de répondre à une problématique répandue dans le domaine du dimensionnement des installations de protection cathodique : l'optimisation géométrique du système anodique. Il s'agit ici d'un cas d'étude numérique relatif à un système de protection cathodique mis en œuvre sur des poutres en béton armé, constituant une structure de quai d'un port commercial français. Pour des raisons de confidentialité, aucune information ne sera donnée quant à la localisation géographique de ces ouvrages.

Deux scénarios de systèmes de protection sont traités dans ce cas d'étude :

- Scénario 1 : une installation de PCCG dont le système anodique est composé d'anodes linéaires, dont le positionnement doit tenir compte à la fois de la durée de vie et de l'efficacité de la protection cathodique ;
- Scénario 2 : une installation de PCCI dont le système anodique est composé d'anodes discrètes (type titane MMO) et dont la résistance ohmique (dite résistance anodique dans la profession) doit être minimisée.

Cette section vise à montrer l'intérêt du recours à une démarche de CAO pour répondre à des questions importantes du dimensionnement des systèmes de protection cathodique, questions ne pouvant admettre de réponse analytique fiable. À titre d'information, l'ouvrage étudié a réellement subi des opérations de maintenance électrochimique. Le système de protection mis en œuvre in situ correspond au scénario 1 ci-dessus (PCCG), système dont le dimensionnement avait été réalisé par un tiers avant l'étude numérique décrite dans cette section. Ce dimensionnement initial sera discuté au regard des conclusions de l'étude numérique.

S'agissant du scénario 2 relatif à un système de PCCI, une comparaison de la résistance ohmique R<sub>e</sub> calculée numériquement et de la valeur prédite par la formule analytique de Sunde sera proposée.

## 2.7.1 Géométrie du système : poutres sous quai

L'ouvrage étudié dans cette partie est un quai dans un port commercial français, en zone maritime. Les poutres supportant le quai sont soumises aux embruns et aux éclaboussures d'eau de mer. La corrosion a ainsi été initié en sous-face des poutres (Figure 2.23), provoquant éclatement du béton et dissolution partielle des armatures. Ces poutres sont appuyées sur des piles partiellement immergées d'une part et sur un appui linéique d'autre part. Elles ont une portée de 9 m.



Appui de poutre

Figure 2.23 : Photographies des poutres de quai étudiées

Les dimensions exactes des poutres et la disposition du réseau d'acier sont documentées dans les plans de ferraillage de la structure, ce qui permet de produire un jumeau numérique fidèle au sens géométrique (Figure 2.24).



Figure 2.24 : Construction du modèle géométrique à partir des plans de ferraillage

Le ferraillage suivant un motif régulier dans la longueur, on se contente de simuler un tronçon de poutre représentatif. Les poutres présentent une section en T :

- 1,5 m de hauteur totale et 1,1 m de hauteur d'âme ;
- 1,5 m de largeur de semelle et de 0,4 à 0,5 m de largeur d'âme ;

L'espacement entre cadres transversaux étant de 50 cm, le motif représentatif choisi est un mètre linéaire de poutre. Cette longueur correspond également aux dimensions des anodes longitudinales constituant le système de PCCG (Figure 2.25).



Figure 2.25 : Modèle géométrique

La semelle supérieure des poutres mesure 40 cm d'épaisseur et ne contient que peu d'acier. L'essentiel du ferraillage est concentré en partie inférieure de l'âme des poutres, correspondant également à l'endroit le plus exposé au risque de corrosion. Dans cette partie inférieure de l'âme des poutres, les travaux de réparation suivants ont été réalisés :

- 1) Hydrodémolition du béton contaminé et dégradé en sous-face ;
- 2) Mise en place du système de protection cathodique ;
- 3) Reconstitution du béton d'enrobage en sous-face.

### 2.7.2 Approche de simulation numérique

Suite aux travaux de réparation effectués, il est nécessaire de définir deux domaines dans le modèle numérique : un premier correspondant au béton originel et un second au béton reconstitué (Figure 2.26).



Figure 2.26 : Représentation des zones ancienne et réparée

Cette partition vise uniquement à distinguer la résistivité des deux zones : en effet, des mesures sur site ont montré que le béton de réparation était bien moins résistif que le béton ancien. Afin de prendre ce phénomène en compte et d'anticiper la pollution en ions chlorures en sous-face, un facteur 10 a été appliqué entre les deux résistivités. Ainsi, le béton d'origine est paramétré à 500  $\Omega$ .m tandis que le béton de réparation est à 50  $\Omega$ .m.

Deux composants métalliques sont distingués dans le jumeau numérique : le système anodique et le réseau d'armatures (Figure 2.27). Dans le cadre de l'étude de PCCI (scénario 2), le système anodique est constitué d'anodes discrètes en titane MMO, au niveau desquelles on impose simplement des valeurs de potentiel ou des intensités de courant de protection débitées. Dans le cadre de la PCCG (scénario 1), le système anodique est constitué d'anodes longitudinales en zinc sacrificiel. La loi de comportement du zinc est ici nécessaire pour restituer les effets de couplage galvanique à l'œuvre dans ce type de système de protection. Les produits utilisés sur ce chantier sont les anodes DAS 25 étudiées en détail dans le chapitre 4.

Des scénarios de corrosion définissant la répartition spatiale entre aciers actif et passif sont définis pour chacune des deux études, tout comme les positions envisagées du système anodique. Les phénomènes diffusifs ont été négligés dans ce cas d'étude. En effet, l'analyse réalisée intervenant après le dimensionnement et les travaux de réparation, son but est avant tout de réaliser une comparaison qualitative des différents scénarios.

La spatialisation du système ainsi détaillée, un maillage est optimisé afin de favoriser la convergence numérique des calculs. Toutes les simulations sont réalisées à l'aide du logiciel de calcul aux éléments finis COMSOL Multiphysics®. Ce logiciel intègre des outils de génération automatique de maillage sur la base de la géométrie du modèle et des différents modèles physiques implémentées. COMSOL Multiphysics permet en outre d'obtenir des détails concernant le maillage : celui-ci est constitué de mailles comprises entre 2,4 mm et 5,6 cm.



Figure 2.27 : Modèles géométriques relatifs aux scénarios 1 (à droite) et 2 (à gauche)



Figure 2.28 : Illustration du maillage utilisé dans le cadre du modèle relatif au scénario 1 (PCCG)

## 2.7.3 Optimisation d'un système de PCCG

La durée de vie d'un système de PCCG est une fonction du courant de protection débité au cours du temps. La durée de vie du système ne saurait cependant constituer à elle seule un critère efficient de dimensionnement. En effet, un système de PCCG peu efficace présentera de fait une durée de vie élevée car débitant peu de courant de protection. Il convient donc d'identifier une configuration optimale de système de PCCG offrant à la fois des performances de protection maximales et un courant de protection minimal (i.e. durée de vie maximale). La recherche de cette solution optimale passe par une optimisation de la disposition spatiale des anodes galvaniques. On présente ci-après l'effet de la position spatiale des anodes galvaniques sur l'efficacité et sur la durée de vie d'un système de PCCG. Pour chaque configuration testée :

- l'efficacité de la PCCG est mesurée en calculant la diminution du courant de corrosion induite par le courant de protection ; si ce critère n'est pas explicitement décrit dans les textes normatifs, il est cependant envisagé dans la norme NF EN ISO 12696 [99] ;
- la durée de vie du système est déduite courant de protection débité.

#### 2.7.3.1 Configurations étudiées

Dans ce cas d'étude, les aciers initialement corrodés en sous-face de la poutre sont considérés comme repassivés lors de la reconstitution du béton. En revanche, les deux armatures centrales du second lit, situées dans le béton d'origine potentiellement pollué par les chlorures, sont considérées comme actives par effet d'anode induite. On commence ici par 2 scénarios de positionnement des anodes galvaniques (Figure 2.29) :

Cas n°1 : les anodes sont disposées en sous-face ;

- Cas n°2 : les anodes sont disposées latéralement (configuration retenue en pratique sur ce chantier).



Figure 2.29 : Comparaison de deux configurations spatiales des anodes galvaniques

Dans un second temps, inspirée par ces 2 premiers cas, une étude paramétrique est proposée, comparant sept configurations symétriques présentées dans la Figure 2.30. Par confrontation des 7 cas testés, on recherche la configuration optimale permettant de maximiser à la fois l'efficacité et la durée de vie du système de PCCG (à nombre d'anodes constant).



Figure 2.30 : Configurations géométriques étudiées lors de l'étude paramétrique

#### 2.7.3.2 Résultats numériques

Comme énoncé plus haut, la durée de vie du système de PCCG est évaluée en comparant la densité de courant de protection débité par les anodes. Plus cette valeur est élevée, plus la durée de vie des anodes diminue. En revanche, l'efficacité du système ne s'évalue pas à la quantité de courant de protection délivrée. Une augmentation du courant de protection signifie seulement une polarisation plus poussée de la surface passive de façon globale ; cela ne donne pas d'indication directe quant à l'influence de la protection sur la cinétique du système de corrosion initial. C'est pourquoi l'efficacité du système est évaluée en comparant l'évolution de la densité de courant anodique débitée par les sites actifs par rapport au système libre initial.

La Figure 2.31 à gauche présente les résultats d'efficacité sous forme d'histogramme représentant la densité de courant de corrosion des 2 barres actives :

- En l'absence de protection (système libre) ;
- Lorsqu'on impose une protection galvanique dans le cas n°1 (anodes en sous-face) ;
- Lorsqu'on impose une protection galvanique dans le cas n°2 (anodes latérales).

Dans cette étude numérique, le système libre initial débite une densité moyenne de courant de corrosion de 65,7 mA/m<sup>2</sup> d'acier actif (densité moyenne = densité de courant locale intégrée sur la surface active, puis divisée par la surface active). La disposition en sous-face des anodes sacrificielles conduit à une baisse de courant de corrosion de plus de 45 mA/m<sup>2</sup> tandis que cette diminution est inférieure à 20 mA.m<sup>2</sup> dans la configuration latérale. La première configuration (anodes en sous-face) se révèle ainsi plus performante dans ce cas de figure, car elle permet d'atténuer le courant de corrosion de 71%, là où la disposition latérale ne permet de le réduire que de 44%.



*Figure 2.31 : Courants de corrosion et de protection en fonction de la disposition du système de PC* 

En parallèle, l'histogramme à droite de la Figure 2.31 présente les courants de protection délivrés par les anodes de zinc dans les deux configurations étudiées, exprimés en mA/m<sup>2</sup> de zinc. Ce second histogramme permet quant à lui d'évaluer les durées de vie associées à ces 2 configurations (à quantités de zinc identiques). On note immédiatement que la disposition en sous-face se montre plus avantageuse également du point de vue de la durée de vie. Une économie

de 22% de la consommation de zinc est constatée à partir des valeurs de courant, ce qui correspond à augmenter d'autant la durée de vie du système de protection cathodique. Le jumeau numérique a donc permis ici d'identifier une configuration de système anodique qui se révèle plus performante en termes à la fois d'efficacité de mitigation de la corrosion, mais également de maximisation de durée de vie de la protection à quantité de zinc constante.

La disposition géométrique des anodes apparait donc ici clairement comme un facteur d'optimisation important d'un système de protection galvanique. A noter que l'approche générique actuelle de dimensionnement des installations de protection cathodique ne permet en aucun cas ce type d'optimisation.

Afin de compléter cette étude, les résultats obtenus pour des configurations variables montrent une influence forte de la position des anodes sur le critère combiné performance-durée de vie (Figure 2.32). On note également que l'évolution des courants de corrosion et de protection n'est pas triviale du fait des effets géométriques restitués par le jumeau numérique.

On note cependant que les configurations d'anodes en sous-face 1, 2 et 3 conduisent à la meilleure performance en termes de mitigation du courant de corrosion. En revanche la configuration 3 s'accompagne d'un courant de protection délivré maximal et, de fait, une durée de vie réduite du système de protection pour une performance équivalente à la configuration 1. Dans cette étude de CAO, on retiendrait naturellement la configuration 2 qui cumule la meilleure performance (courant de corrosion minimal) et un courant de protection limité. D'un point de vue pédagogique, la configuration 7 est intéressante. Elle est associée au plus faible courant de protection délivrée car les anodes sont éloignées des zones denses de ferraillage, mais elle produit du coup le plus faible niveau de performance pour l'ensemble des configurations testées. De façon générale, pour maximiser l'efficacité du système de protection, les anodes sacrificielles doivent cibler les zones passives les plus proches des barres actives, forçant une redistribution des lignes de courant de corrosion vers des surfaces passives plus éloignées. Dans cette étude, les barres correspondant à cette description sont les 2 barres passives inférieure au centre de l'âme, expliquant l'efficacité maximale observée pour les premières configurations anodiques (abscisse curviligne inférieure à 10 cm), incluant notamment la configuration « sous-face » étudiée lors de la première série de calculs.



*Figure 2.32 : Densité des courant de protection et de corrosion résiduel en fonction de la position du système anodique* 

Lors des travaux effectivement réalisés sur les poutres, la disposition anodique choisie correspond à la configuration 5 (anodes latérales). Les résultats présentés ci-dessus pourraient laisser croire que cette configuration n'est pas optimale. Cependant, on rappelle que les simulations ci-dessus ont été conduites selon un scénario arbitraire de barres actives situées en partie inférieure de la zone non réparée. D'autres scénarios pourraient conduire à une configuration anodique optimale sur les zones latérales. En pratique, ce constat apporte un éclairage fondamental sur l'importance du diagnostic de corrosion préliminaire.

## 2.7.4 Résistance anodique d'un système de PCCI et confrontation aux méthodes de calcul analytiques

S'il est question d'optimisation lors du dimensionnement de la PCCG, la disposition géométrique du système anodique de PCCI vise prioritairement à minimiser la résistance ohmique de la cellule électrochimique  $R_e$ , généralement qualifiée de « résistance anodique » par les acteurs de la profession.

Dans cette section, plusieurs configurations géométriques sont étudiées dans le but de couvrir la plupart des arrangements spatiaux envisagés lors du dimensionnement de la PCCI. Les résultats numériques obtenus seront comparés aux résultats calculés à l'aide de la formule analytique de Sunde adaptée à la structure.

### 2.7.4.1 Configurations étudiées

Dans cette étude, le critère d'optimisation étant la « résistance anodique » ou résistance de l'électrolyte  $R_e$  associée au calcul d'un simple facteur géométrique, les phénomènes électrochimiques à l'interface ne nécessitent pas d'être intégrés aux modèles. Un simple modèle électrique primaire est appliqué : une valeur uniforme de potentiel est affectée au réseau d'armature et une seconde est associée à la surface du réseau anodique.

Les informations relatives à l'arrangement géométrique du chapelet d'anodes discrètes constituent les paramètres de cette étude (Figure 2.33) :

- Le nombre d'anodes implantées par mètre linéaire de poutre, sur une seule face latérale ou en miroir (une ou deux rangées) ;
- L'espacement entre les anodes ;
- La hauteur du lit d'anodes.

D'autres dispositions combinées auraient pu être traitées, mais ces trois paramètres sont représentatifs des dispositions les plus fréquemment observées en PCCI.



Figure 2.33 : Paramètres géométriques variables

Les anodes modélisées mesurent 15 cm de longueur et présentent un diamètre de 8 mm. Afin de simplifier l'étude, la résistivité est considérée comme uniforme et fixée à 500  $\Omega$ .m. Dans la première étude paramétrique, la hauteur du lit d'anodes est fixe et égale à 6,6 cm, ce qui correspond à la hauteur du premier lit à partir de la sous-face de la poutre (Figure 2.34).



*Figure 2.34 : Paramètres variables de la première étude (groupe et rangées d'anodes, espacement)* 



Figure 2.35 : Variation du nombre de groupes et de rangées d'anodes

#### 2.7.4.2 Résultats numériques

Les résultats obtenus montrent une diminution de la résistance anodique  $R_N$  en fonction du nombre N d'anodes connectées, la relation suivant à peu près une loi de puissance décroissante. Ces figures montrent que, pour imposer une consigne de courant de protection donnée, augmenter le nombre d'anodes permet de réduire la résistance du circuit et, de fait, la tension et la puissance nécessaires en sortie du générateur de courant. Par exemple, l'implantation de 6 anodes conduit à diminuer de 79% la valeur de la résistance de circuit par rapport à une configuration à une seule anode par mètre linéaire de poutre. Une disposition de 16 anodes en miroir conduit à une baisse à une baisse de 93% de la résistance anodique. On note ainsi qu'à partir d'un certain nombre d'anodes, la contribution apportée par l'ajout d'anodes supplémentaires devient négligeable. À nombre d'anodes équivalent, l'organisation selon 1 ou 2 rangées affecte peu la résistance globale du circuit dans le cas étudié ici (Figure 2.36).



Figure 2.36 : Résistance anodique en fonction du nombre, de l'espacement et des rangées d'anodes

Afin d'exploiter concrètement ces résultats à des fins de dimensionnement, les idées suivantes sont à retenir :

- À nombre d'anodes égal, il est préférable de les organiser selon deux rangées en vis-à-vis ; cependant, selon les difficultés de mise en œuvre, la différence de résistance anodique est suffisamment faible pour entrevoir une configuration à une rangée unilatérale ;
- En fonction de la puissance d'alimentation disponible, une valeur de résistance maximale peut être fixée et l'approche de CAO permet ensuite de déterminer le nombre et la disposition d'anodes permettant de cibler cet objectif, sachant que la moindre anode compte lorsque leur nombre est faible.

En résumé, le nombre d'anodes par mètre linéaire et donc l'espacement inter anodes est le paramètre géométrique le plus important en termes de dimensionnement et de minimisation de la résistance de circuit dans ce cas précis. Ce constat général n'est pas nouveau et est admis par les concepteurs de protection cathodique. Cependant, la détermination du nombre minimal d'anodes nécessaires pour une configuration de structure donnée est considérablement facilitée par une approche de CAO.

#### 2.7.4.3 Confrontation des résultats numériques avec la formule analytique de Sunde

Afin de compléter cette étude numérique, une comparaison des résultats obtenus au moyen du jumeau numérique et de ceux issus de la formule analytique de Sunde est proposée. Pour rappel, cette formule propose un facteur géométrique calculé à partir du nombre et de la dimension des anodes selon la formule :

$$R_{N} = \frac{\rho}{2\pi . L} \left( \ln\left(\frac{8L}{d}\right) - 1 + \frac{2L}{S} . \ln(0,656.N) \right)$$
(2.1)

0ù :

- L, d et N sont la longueur, le diamètre et le nombre d'anodes (m) ;
- S est l'espacement entraxe des anodes (m) ;
- ρ est la résistivité du béton (Ω.m) ;
- $R_N$  correspond à la résistance anodique, qualifiée par ailleurs de résistance de cellule  $R_e$ , fonction du nombre d'anodes ( $\Omega$ ).

L'expression du facteur géométrique ne prend pas en compte la disposition du système cathodique. En réalité, cette formule a été établie pour des ouvrages de grande longueur (canalisations, pipe-lines). La problématique résultant de son utilisation porte sur de possibles mésestimations, selon les cas, de la résistance réelle du circuit, lorsque la configuration géométrique du système de protection et de la structure protégée s'éloigne trop des hypothèses de validité de la formule. Dans le présent cas d'étude, les prédictions de résistance anodique issues du jumeau numérique et de la formule de Sunde sont présentés dans la Figure 2.37.



*Figure 2.37 : Prédictions de résistance anodique : comparaison entre jumeau numérique et formule analytique de Sunde* 

On note une bonne concordance entre ces deux approches de calcul de résistance anodique lorsque les anodes sont espacées de 20 cm, à l'exception du cas à une seule anode. En revanche, dans le cas d'un espacement de 10 cm, la formule de Sunde conduit à une surestimation significative de la valeur de la résistance de circuit. Le nombre d'anodes affecte également l'erreur produite par la formule analytique : l'erreur commise varie en effet de 23% pour 4 anodes à 83% pour une paire de 9 anodes en miroir (2 rangées de 9 anodes).

De manière générale, les formules de Dwight ou de Sunde correspondent à des solutions analytiques des équations de transport électrique en régime stationnaire, établies selon des hypothèses géométriques strictes : distribution radiale du courant autour des anodes, distance infinie entre l'anode et la structure protégée... On conclut ici aisément que les conditions de validité de la formule de Sunde ne sont pas que rarement réunies dans les configurations géométriques usuelles rencontrées en protection cathodique des éléments de béton armé. Les systèmes anodiques sont en effet proches des barres d'armatures et le transport du courant de protection est souvent contraint dans des domaines limités. La CAO, basée sur ces mêmes équations de transport, permet alors de s'affranchir de toute hypothèse géométrique a priori et d'étudier la résistance anodique d'un système de protection cathodique, au cas par cas, en tenant compte des spécificités de la structure protégée.

## 2.8 Conclusion

L'approche de CAO des systèmes de protection cathodique du béton armé repose sur un ensemble hybride de méthodes numériques et expérimentales. Elle permet une adaptation, au cas par cas, à toutes les spécificités des structures en béton armé, celles-ci se démarquant des secteurs terre et mer par la diversité de leurs expositions à l'environnement extérieur, de leurs géométries (éléments, structures, ferraillage) et de leurs compositions.

La démocratisation de l'accès à des ressources de calcul scientifique avancé et la disponibilité récente de modèles physiques robustes offrent de nouvelles perspectives du point de vue du diagnostic de corrosion, mais également de la conception, la mise en œuvre et le contrôle de solutions de protection cathodique justifiées physiquement. En effet, les verrous scientifiques exposés au chapitre premier ainsi que les enjeux et défis à relever trouvent beaucoup de réponses dans une approche de CAO. Cependant, la robustesse des simulations numériques nécessite des données d'entrée collectées via des campagnes d'essais in situ. Le développement de la CAO va ainsi de pair avec l'amélioration des protocoles expérimentaux visant à collecter des données de terrain pertinentes, à caractère physique et électrochimique.

Les données de terrain fondamentales pour élaborer une approche de CAO robuste sont multiples :

- L'état de corrosion préexistant des aciers de la structure, qui constitue naturellement une information fondamentale, assez peu ou mal considérée par l'approche actuelle de conception ;
- La configuration géométrique 3D du problème physique (structure, ferraillage, système anodique, conditions d'exposition des frontières), qui n'est jamais réductible à un problème 1D équivalent;
- Les champs de résistivité, de saturation, de température et de disponibilité en dioxygène, ainsi que leurs variabilités saisonnières, voire quotidiennes pour la température ;
- Les comportements électrochimiques des différentes composantes d'une structure sous protection (acier passif, acier actif, système anodique), complètement ignorés dans l'approche classique, bien qu'à la base du fonctionnement effectif d'une solution de protection cathodique.

Tous ces éléments constituent des facteurs influents de premier ordre du fonctionnement d'un système de protection cathodique. Pourtant, la plupart d'entre eux sont, a minima, mal pris en compte dans l'approche classique de conception, voire totalement ignorés comme les effets géométriques ou les comportements électrochimiques. À l'inverse, la CAO permet d'apprécier efficacement et utilement leurs influences respectives et de les intégrer dans le processus de dimensionnement d'une solution de protection efficace et justifiée.


# Influence des paramètres climatiques sur les systèmes électrochimiques

La problématique de l'influence de l'environnement des ouvrages sur la cinétique de corrosion libre et sur les systèmes de protection cathodique a été abordée au cours des chapitres précédents. Les phénomènes électrochimiques en jeu sont très sensibles aux facteurs environnementaux extérieurs. Parmi eux, les conditions climatiques jouent un rôle important. Cependant, la majorité des ressources bibliographiques abordant le sujet se contentent d'étudier la cinétique globale des systèmes électrochimiques ou l'influence théorique sur chacun de leurs composants.

Afin de documenter davantage la littérature sur ce sujet, ce chapitre propose une confrontation théorie-expérience afin :

- D'éprouver expérimentalement les développements théoriques référencés ;
- De déterminer les degrés d'influence climatique propres à chaque paramètre électrochimique et d'identifier, le cas échéant, les effets négligeables afin de simplifier les jumeaux numériques dédiés à des applications d'ingénierie.

Le début de ce chapitre détaille les expressions théoriques de chacun des paramètres impliqués dans les phénomènes électrochimiques et diffusifs et définissant leurs dépendances aux effets climatiques. Dans un second temps, on propose et on met en œuvre un protocole expérimental au cours duquel le comportement de l'acier passif et du béton est mesuré dans des conditions variables de température et de saturation.

#### 3.1 Influence théorique des paramètres climatiques

L'impact des conditions climatiques, positif comme négatif, peut être traduit sous la forme de deux paramètres dans l'approche de simulation développée : la température (T, exprimée en K) et saturation (Sr) du béton. Ces paramètres seront introduits ensuite dans les expressions mathématiques des différents modèles utilisés pour décrire les phénomènes de corrosion et de protection cathodique.

On étudie tout d'abord l'influence de la température et de la saturation sur les différents paramètres régissant le phénomène global de corrosion dans le béton armé. Il est possible de distinguer deux catégories :

- Les paramètres décrivant les phénomènes de transfert de charge à l'interface métalélectrolyte (acier-béton) ;
- Les paramètres décrivant les phénomènes de transport de charge et de masse dans l'électrolyte.

#### 3.1.1 Paramètres d'interface

Les phénomènes électrochimiques à l'interface peuvent être décrits selon deux jeux de paramètres, selon le degré de finesse de la description physique :

- Les paramètres d'électrode réversible, correspondant à la description la plus précise des phénomènes de transfert de charge à l'interface, non mesurables directement dans le cas de la corrosion dans le béton armé ;
- Les paramètres d'électrode mixte (système Fe-O<sub>2</sub>), dérivant des paramètres d'électrodes réversibles et mesurables en pratique.

D'un point de vue théorique, la description de l'influence des paramètres climatiques sur les phénomènes à l'interface s'opère au niveau de l'expression des paramètres d'électrode réversible. Cependant, afin de comparer résultats expérimentaux et théoriques, il est nécessaire dans un second temps de traduire l'influence de la température et de la saturation dans l'expression des paramètres mixtes.

#### 3.1.1.1 Paramètres réversibles

La prise en compte des effets climatiques sur les paramètres d'électrode réversible est directement déductible de leurs expressions littérales. -Ghaz et al. présentent une bonne synthèse des ressources disponibles à ce sujet [99]. La température influe sur l'ensemble des paramètres d'électrode réversible, tandis que le degré de saturation, par le biais de la concentration en dioxygène, n'affecte que le potentiel d'équilibre réversible associé au couple  $O_{2(g)}/HO_{(aq)}$ .

#### 3.1.1.1.1 Potentiels d'équilibre réversible

L'influence de la température et de la saturation du béton sur les potentiels d'équilibre réversible  $E_{rev}$  nécessite le rappel de la loi de Nernst :

$$E_{rev} = E^0 + \frac{R.T}{z.F} \cdot \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right)$$
(3.1)

Si le terme T (K) apparaît clairement dans cette expression, il est nécessaire d'expliciter l'expression de l'activité des espèces impliquées dans les deux réactions d'oxydoréduction.

$$a_{i} = \gamma_{i} \cdot \frac{C_{i}}{C_{0}} \tag{3.2}$$

Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  était considéré isotherme dans les parties précédentes ; en réalité, il dépend lui-même de la température [99] :

$$\gamma_{i}(T) = \exp\left(\frac{\mu_{i} - \mu_{i}^{id}}{R.T}\right)$$
(3.3)

- $\mu_i$  est le potentiel chimique de l'espèce i dans la solution réelle [J. mol<sup>-1</sup>];
- $\mu_i^{id}$  est le potentiel chimique de la solution idéale [J. mol<sup>-1</sup>];
- R est la constante des gaz parfaits [8,3145 J. mol<sup>-1</sup>. m<sup>-3</sup>];
- T est la température de la solution [K].

0ù :

Afin de simplifier la résolution des différents problèmes, l'influence très faible de la température sur l'activité des espèces en solution sera négligée. Les simplifications proposées en chapitre I conduisent aux expressions suivantes des potentiels réversibles des électrodes  $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}(1)$  et  $O_{2(g)}/HO^{-}_{(aq)}(2)$ :

(1) 
$$E_{rev,1}(T) = E_1^0 + \frac{R.T}{2F} \cdot \ln([Fe_{(aq)}^{2+}])$$
(3.4)

(2) 
$$E_{rev,2}(T) = E_2^0 + \frac{R.T}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p_{0_2}}{[HO_{(aq)}]^4}\right)$$
(3.5)

La pression partielle peut être exprimée en fonction de la concentration en dioxygène à l'interface  $[O_{2(g)}]_{in}$  (3.6).

$$E_{rev,O_2/HO^-} = E_{O_2/HO^-}^0 + \frac{R.T}{4F} \cdot \ln \left( \frac{0.21 \cdot \frac{\left[O_{2(g)}\right]_{in}}{\left[O_{2(g)}\right]_{\infty}}}{\left[HO_{(aq)}^-\right]^4} \right)$$
(3.6)

Si le rapport  $[O_2]_{in}/[O_2]_{\infty}$  n'est pas directement corrélé au degré de saturation du béton, il permet en revanche d'étudier l'influence de l'approvisionnement en dioxygène au niveau des sites cathodiques sur le potentiel d'équilibre réversible  $E_{rev,O_2/HO}$ . Par ailleurs, il est possible de relier la concentration en ions hydroxydes  $[HO_{(ao)}^-]$  au pH (3.7).

$$\left[HO_{(aq)}^{-}\right] = 10^{pH-14} \Leftrightarrow pH = 14 + \log_{10}\left[HO_{(aq)}^{-}\right]$$
(3.7)

La fluctuation des potentiels d'électrode réversible en fonction des paramètres T et  $[O_2]_{in}/[O_2]_{\infty}$  est tracée pour un pH donné (13) et une concentration  $[Fe^{2+}]$  fixe (1.10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>) (Figure 3.1).



Figure 3.1 : Influence de T et [O2]in/[O2]∞ sur la valeur des potentiels d'équilibre réversible

Le potentiel d'équilibre réversible associé à l'électrode  $O_{2(g)}/HO_{(aq)}$  (2) augmente avec la température et la concentration en dioxygène à l'interface. On note une sensibilité linéaire à la température et logarithmique à la concentration en dioxygène. En revanche, le potentiel d'équilibre réversible associé à l'électrode du fer (1) diminue lorsque la température augmente. La différence de potentiel entre les deux valeurs de  $E_{rev}$  tend ainsi à augmenter avec la température et la concentration., tendant alors à accroitre la force électromotrice du couplage mixte Fe-O<sub>2</sub>.

Si le rapport  $[O_2]_{in}/[O_2]_{\infty}$  joue un rôle important dans la valeur du potentiel  $E_{rev,O_2/HO^-}$ , il n'influence en revanche pas la sensibilité à la température. A priori, la valeur du potentiel d'équilibre réversible est peu affectée par la température (de l'ordre de 10 à 20 mV) ; cependant, ce paramètre apparaissant dans un terme exponentiel au sein du modèle de Butler-Volmer, l'influence de la température sur les courants débités aux interfaces mérite une attention particulière.

#### 3.1.1.1.2 Coefficients de Tafel

L'influence de la température sur les coefficients de Tafel  $\beta_a$  et  $\beta_c$  est déduite directement de leurs expressions théoriques :

$$\beta_{a}(T) = \frac{R.T}{\alpha_{a}.z.F}$$
(3.8) 
$$\beta_{c}(T) = \frac{R.T}{\alpha_{c}.z.F}$$
(3.9)

En réécrivant ces paramètres à la température standard  $T = T_0$ :

$$\beta_{i}(T_{0}) = \frac{R.T_{0}}{\alpha_{i}.z.F}$$

$$(3.10)$$

En supposant connus les paramètres de Tafel à T<sub>0</sub>, on obtient :

$$\beta_a(T) = \beta_a(T_0) \frac{T}{T_0}$$
 (3.11)  $\beta_c(T) = \beta_c(T_0) \frac{T}{T_0}$  (3.12)

La température  $T_0$  standard représente les conditions de laboratoire en l'absence de dispositif de chauffage ou de refroidissement. Dans ces travaux, elle sera prise égale à 20°C. La variation des pentes de Tafel selon les équations (3.11) et (3.12) pour la gamme de températures concernée par cette étude (c'est-à-dire 0-50 °C) est très faible : en effet, le rapport  $T/T_0$  est compris entre 0,93 et 1,11. D'autre part, ces expressions conduisent à une augmentation des coefficients avec la température [99]. Leur évolution est tracée pour les valeurs indiquées dans le Tableau 3.1 des coefficients de Tafel dans les conditions standard (i.e.  $T = T_0$ ) (Figure 3.2).

Coefficient de Tafel	Valeur standard (V.dec-1)
0 <sub>2</sub> /H0 <sup>-</sup>	0,16
Fe <sup>2+</sup> /Fe actif	0,06
Fe <sup>2+</sup> /Fe passif	1

Tableau 3.1 : Valeurs standards (20°C) des coefficients de Tafel

Contrairement à  $i_{corr}$  ou à la force électromotrice, l'augmentation de  $\beta$ a et  $\beta$ c est synonyme d'aplatissement de la courbe de polarisation (ou de perte de raideur). Moins la courbe de polarisation des électrodes est raide, plus la cinétique globale diminue. Cette expression semble donc contre-intuitive par rapport aux résultats expérimentaux rapportés par diverses campagnes expérimentales.



*Figure 3.2 : Influence de la température sur les coefficients de Tafel (ici, le coefficient de Tafel anodique de l'acier actif)* 

En effet, Elsener [100] suggère que les pentes de Tafel anodiques et cathodiques diminuent légèrement avec l'augmentation de la température. Des études expérimentales menées par Kriksunov [101] montrent même que les pentes de Tafel sont indépendantes de la température, et que les fluctuations peuvent être considérées comme un bruit expérimental. De nombreuses tentatives pour expliquer la variation observée des pentes de Tafel en fonction de la température ont été effectuées par Gileadi [102]et Conway et al. [103]. Au vu de ces observations, les coefficients de Tafel peuvent a priori être considérés comme constants. Cependant, ces références étant anciennes, ceux-ci seront tout de même évalués en partie suivante.

#### *3.1.1.1.3 Densités de courant d'échange (densité de courant à l'équilibre)*

L'effet de la température sur la densité de courant d'échange d'une électrode réversible est décrit par la loi d'Arrhenius :

$$i_0(T) = i_0(T_0) . \exp\left(\alpha. z. F. E^0. \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$
(3.13)

L'application de la loi de Tafel au terme dans l'exponentielle permet d'exprimer  $i_0$  à partir des paramètres  $\beta_a$  et  $\beta_c$  pris à  $T_0$ :

$$i_0(T) = i_0(T_0) . \exp\left(\frac{R.E^0}{\beta_{a,c}(T_0).T}.(T_0 - T)\right)$$
(3.14)

Appliqué aux électrodes  $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$  et  $O_{2(g)}/HO^{-}_{(aq)}$ , on obtient :

$$i_{0,1}(T) = i_{0,1}(T_0) \cdot \exp\left(\frac{R \cdot E_1^0}{\beta_{a,1}(T_0) \cdot T} \cdot (T_0 - T)\right)$$
(3.15)

$$i_{0,2}(T, Sr) = i_{0,2}(T_0) . \exp\left(\frac{R. E_2^0}{\beta_{c,2}(T_0). T}. (T_0 - T)\right)$$
(3.16)

La valeur de la densité de courant d'échange dépend donc de la température mais pas de la concentration en oxygène à l'interface. Le coefficient de Tafel anodique apparaissant dans l'expression de  $i_{0,Fe^2+/Fe}$ , il est nécessaire de distinguer actier actif et actier passif.

D'après l'équation (3.13), la densité de courant d'échange augmente exponentiellement avec la température pour chaque électrode, acier passif (Figure 3.3) et acier actif (Figure 3.4) compris. La raideur de la courbe relative à l'acier actif est beaucoup plus importante que celle de l'acier passif.

Le tracé de l'influence thermique sur les densités de courant d'échange sur la gamme [0 - 50 °C] montre une sensibilité à la température suffisamment prononcée pour anticiper un impact notable sur la courbe de polarisation du système mixte Fe-O<sub>2</sub>.



Figure 3.3 : Influence de la température sur i<sub>0</sub> dans le cas passif



*Figure 3.4 : Influence de la température sur i*<sub>0</sub> *dans le cas actif* 

#### *3.1.1.1.4 Effet de la température sur le système Fer-Dioxygène (Fe-O<sub>2</sub>)*

Le modèle de Butler-Volmer du système couplé Fe-O $_2$  formulé en électrode réversible s'écrit :

$$i = i_{0,1} \exp\left(\ln(10) \cdot \frac{\eta_1}{\beta_a}\right) - i_{0,2} \cdot \exp\left(-\ln(10) \cdot \frac{\eta_2}{\beta_c}\right)$$
(3.17)

On peut donc traduire l'influence de la température sur le comportement du système comme suit :

Le modèle de Butler-Volmer du système couplé Fe-O $_2$  formulé en électrode réversible s'écrit :

$$i = i_{0,1} \cdot \exp\left(\ln(10) \cdot \frac{\eta_1}{\beta_a}\right) - i_{0,2} \cdot \exp\left(-\ln(10) \cdot \frac{\eta_2}{\beta_c}\right)$$
(3.18)

On peut donc traduire l'influence de la température sur le comportement du système comme suit :

$$i(T) = i_{0,1}(T) \cdot \exp\left(\ln(10) \cdot \frac{\eta_1(T)}{\beta_{a,1}}\right) - i_{0,2}(T) \cdot \exp\left(-\ln(10) \cdot \frac{\eta_2(T)}{\beta_{c,2}}\right)$$
(3.19)

La prise en compte du degré de saturation nécessite d'implanter le rapport  $[O_{2(g)}]_{in}/$   $[O_{2(g)}]_{\infty}$  :

$$i(T, Sr) = i_{0,1}(T) \cdot \exp\left(\ln(10) \cdot \frac{\eta_1(T)}{\beta_{a,1}}\right) - \frac{\left[O_{2_{(g)}}\right]_{in}}{\left[O_{2_{(g)}}\right]_{\infty}} \cdot i_{0,2}(T) \cdot \exp\left(-\ln(10) \cdot \frac{\eta_2(T, Sr)}{\beta_{c,2}}\right)$$
(3.20)

Certains paramètres sont constants ou indépendants de la température et du degré de saturation du béton. Ces derniers seront choisis arbitrairement sur la base des valeurs rencontrées régulièrement dans le cas de la corrosion dans le béton armé (Tableau 3.2).

Paramètre	Valeur
E <sup>0</sup> <sub>Fe<sup>2+</sup>/Fe</sub>	-0,688 V vs ECS
E <sup>0</sup> <sub>O2/HO</sub> -	+0,153 V vs ECS
рН	12
$\left[\mathrm{Fe}^{2+}_{(\mathrm{aq})}\right]$	10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup>
i <sub>0,Fe<sup>2+</sup>/Fe</sub> (T <sub>0</sub> )	1,875.10 <sup>-4</sup> A.m <sup>-2</sup>
i <sub>0,02/H0</sub> - (T <sub>0</sub> )	6,25.10 <sup>-6</sup> A.m <sup>-2</sup>
$\beta_{a,actif}$	0,06 V.dec <sup>-1</sup>
$\beta_{a,passif}$	1 V.dec <sup>-1</sup>
$\beta_{c}$	0,16 V/dec

*Tableau 3.2 : Valeurs considérées indépendantes de la température et de la concentration en oxygène à l'interface* 

Il est alors possible d'étudier l'influence du rapport  $[O_2]_{in}/[O_2]_{\infty}$  (et donc du degré de saturation) sur la courbe de polarisation de l'acier aux états actif et passif (Figure 3.5).



Figure 3.5 : Influence du rapport [O<sub>2</sub>]<sub>in</sub>/[O<sub>2</sub>]<sub>\$\infty\$</sub> sur la courbe de polarisation de l'acier

L'influence du rapport  $[O_2]_{in}/[O_2]_{\infty}$  sur l'allure d'ensemble de la courbe de polarisation dépend fortement de l'état de l'acier. En effet, c'est le paramètre  $E_{corr}$  qui est le plus affecté concernant l'acier actif, augmentant de plus de 100 mV lorsque le rapport  $[O_2]_{in}/[O_2]_{\infty}$  est multiplié par dix, tandis que le paramètre le plus sensible concernant l'acier passif est i<sub>corr</sub>. Dans chaque cas, le potentiel libre du système Fe-O<sub>2</sub> diminue lorsque le dioxygène se raréfie et sa cinétique diminue.

De la même manière, il est possible d'étudier l'influence de la température sur l'allure d'ensemble des courbes de polarisation de l'acier aux états actif et passif (Figure 3.6).



Figure 3.6 : Influence de la température sur la courbe de polarisation de l'acier

Dans chaque cas, la densité de courant d'équilibre mixte  $i_{corr}$  augmente avec la température. En revanche, le potentiel d'équilibre  $E_{corr}$  ne suit pas la même tendance selon l'état de l'acier dans le béton : dans le cas de l'acier actif, il devient plus électronégatif ; dans le cas de l'acier passif, il augmente. La température a d'ailleurs plus d'influence sur le potentiel  $E_{corr}$  actif noté  $E_{corr,a}$ . Si l'on met ces résultats en perspective, il est possible de constater que la différence avec  $E_{corr,p}$  ( $E_{corr}$  de l'acier passif) est accrue sous l'effet de la température. La force électromotrice d'un système galvanique entre acier actif et acier passif augmente donc avec la température.

D'un point de vue théorique, l'effet conjoint de la température sur le paramètre i<sub>corr</sub> et la f.e.m. du système contribue donc à accélérer la cinétique de corrosion dans le béton armé au niveau du comportement électrochimique à l'interface. Ces observations peuvent être transcrites en traduisant la loi de Butler-Volmer réversible sous forme mixte.

#### 3.1.1.2 Paramètres mixtes

Comme énoncé précédemment, il est nécessaire d'opérer une conversion des paramètres réversibles en paramètres mixtes afin de pouvoir réaliser une comparaison entre théorie et expérience. À partir de l'expression théorique des paramètres d'électrodes réversibles, il est possible de retranscrire l'influence de T et Sr sur les paramètres mixtes de l'acier dans le béton armé. On notera que l'étude des coefficients de Tafel est totalement redondante car les paramètres mixtes et réversibles sont identiques dans ce cas. D'autre part, il a été établi que la variation théorique des coefficients de Tafel en fonction de la température était en désaccord avec les résultats expérimentaux présentés dans la littérature. Cette partie est donc consacrée à l'influence de la T et Sr sur les paramètres mixtes  $E_{corr}$  et  $i_{corr}$  du système Fe-O<sub>2</sub>.

#### 3.1.1.2.1 Potentiel d'équilibre mixte

Le potentiel d'équilibre mixte  $E_{corr}$  est déduit de l'égalité des courants anodique et cathodique écrits en représentation réversible à l'état d'équilibre dynamique du système mixte (E =  $E_{corr}$ ) (1.47). Ce paramètre peut être mesurée directement lorsque l'acier n'est pas sollicité à l'aide d'un voltmètre et d'une électrode de référence.

$$E_{corr}(T, Sr) = \frac{\beta_{a,1} \cdot \beta_{c,2}}{\beta_{a,1} + \beta_{c,2}} \cdot \left( \frac{\ln\left(\frac{i_{0,2}(T)}{i_{0,1}(T)} \cdot \frac{\left[O_{2_{(g)}}\right]_{in}}{\left[O_{2_{(g)}}\right]_{\infty}}\right)}{\ln(10)} + \frac{E_{rev,1}(T)}{\beta_{a,1}} + \frac{E_{rev,2}(T, Sr)}{\beta_{c,2}} \right)$$
(3.21)

La présence dans cette expression du coefficient de Tafel anodique induit une différenciation selon l'état de l'acier (actif-passif). Cette propriété a été observée expérimentalement dans de nombreux travaux, le potentiel d'équilibre mixte étant souvent utilisé pour définir l'état d'un métal dans le béton. L'application de cette expression en considérant les valeurs consignées dans le Tableau 3.2 permettent de tracer l'évolution de  $E_{corr}$  en fonction de la température pour différents rapports  $[O_2]_{in}/[O_2]_{\infty}$  (Figure 3.7).



Figure 3.7 : Influence de la température et de la saturation sur Ecorr

Les résultats obtenus sont en accord avec les courbes de polarisation tracées à partir des paramètres d'électrodes réversibles (Figure 3.5 et Figure 3.6) :  $E_a$  diminue avec la température tandis que  $E_p$  augmente. La sensibilité de l'acier actif à la température est supérieure à celle de l'acier passif, à l'inverse de la sensibilité au rapport  $[O_2]_{in}/[O_2]_{\infty}$ . Ceci montre que l'utilisation du potentiel d'équilibre mixte est légitime pour décrire l'influence des paramètres climatiques sur le comportement à l'interface, malgré la simplification de l'expression de Butler-Volmer.

#### 3.1.1.2.2 Densité de courant du système mixte Fe-O<sub>2</sub>

De même, le paramètre  $i_{corr}$  peut être défini en fonction de la température et du degré de saturation en exprimant la densité de courant anodique (ou cathodique) à l'équilibre (E =  $E_{corr}$ ) (1.48).

$$i_{corr}(T, Sr) = i_{0,1}(T) \cdot \exp\left(\ln(10) \cdot \frac{E_{corr}(T, Sr) - E_{rev,1}(T)}{\beta_{a,1}(T)}\right)$$
(3.22)

La valeur de la densité de courant mixte de l'acier actif est donc différente de celle de l'acier passif. D'après les ressources bibliographiques évoquées et les résultats obtenus sur les courbes de polarisation, une augmentation de  $i_{corr}$  avec la température est attendue en traçant son évolution pour différents rapports  $[O_2]_{in}/[O_2]_{\infty}$ .



Figure 3.8 : Influence de la température et de la saturation sur icorr

Les résultats obtenus sont en accord avec les courbes de polarisation tracées à partir des paramètres d'électrodes réversibles (Figure 3.5)(Figure 3.6) :  $i_{corr,a}$  et  $i_{corr,p}$  augmentent exponentiellement avec la température. La sensibilité de l'acier actif à la température est très nettement supérieure à celle l'acier passif, ce qui justifie la prise en compte de ces paramètres lors de la modélisation des phénomènes à l'interface.

#### 3.1.2 Paramètres propres à l'électrolyte

Il a été établi au cours des chapitres précédents que les phénomènes résistifs et diffusifs dans l'électrolyte gouvernaient la cinétique globale de la corrosion et le fonctionnement des systèmes de protection cathodique dans le béton armé. Les phénomènes résistifs étant modélisés par la loi d'Ohm locale, le paramètre étudié pour caractériser l'influence des conditions climatiques est donc la résistivité. Le principal mécanisme diffusif concerne le transport du dioxygène vers les sites cathodiques. Celui-ci est modélisé par la loi de Fick ; c'est donc le coefficient de diffusion de du dioxygène qui sera étudié pour représenter l'influence de T et Sr sur le système électrochimique.

#### 3.1.2.1 Résistivité électrique du béton

0ù :

0ù :

Les sites anodique et cathodique sont séparés dans l'espace. Il est alors indispensable de prendre en compte les effets induits par la résistance électrique de l'électrolyte sur l'équilibre galvanique entre sites actifs et sites passifs.

L'impact de la température et de la saturation du béton sur la résistivité doit donc être défini. L'influence de la température se traduit par une loi de type Arrhenius [19] :

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$
(3.23)

•  $\rho_0$  est la résistivité mesurée dans des conditions de référence (i.e. à T = T<sup>0</sup>) [ $\Omega$ . m] ;

• E<sub>a</sub> correspond à l'énergie d'activation associée à la résistivité du béton **[J. mol<sup>-1</sup>]**.

La valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  est souvent décrite dans la littérature comme étant celle du liant ( $E_a = 32,3 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ). Cependant, peu de démarches expérimentales ont été menées pour caractériser ce paramètre. Il est donc possible que la valeur de  $E_a$  varie d'un béton à l'autre.

La résistivité du béton est également fonction de son degré de saturation. Une fonction d'état prenant en compte à la fois la saturation et la température est donnée par :

$$\rho(\mathbf{T}, \mathbf{Sr}) = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{\mathbf{E}_a}{\mathbf{R}} \cdot \left(\frac{1}{\mathbf{T}} - \frac{1}{\mathbf{T}_0}\right)\right) \cdot \mathbf{Sr}^{-\lambda}$$
(3.24)

- $\rho_0$  est la résistivité mesurée dans des conditions de référence (i.e. à T = T<sup>0</sup> et Sr = 100%) [ $\Omega$ . m] ;
- λ est un paramètre adimensionnel décrivant le réseau poreux de la matrice cimentaire (porosité, tortuosité). La valeur la plus répandue est 2,5 ;
  - Sr est le degré de saturation du béton compris entre 0 et 1.

La figure suivante montre l'influence de la température et de la saturation sur la résistivité du béton pour une énergie d'activation de 32,3 kJ/mol,  $\lambda = 2,5$  et  $\rho_0 = 50$   $\Omega$ .m.



Figure 3.9 : Influence de T et Sr sur la résistivité du béton

Il est nécessaire d'établir expérimentalement les paramètres  $E_a$ ,  $\rho_0$  et  $\lambda$  afin d'obtenir une description correcte de la résistivité, celle-ci pouvant varier très sensiblement d'un cas à l'autre et ayant une importante influence sur la cinétique globale de corrosion. Dans l'ensemble, la valeur de la résistivité peut varier du simple au double sur une amplitude thermique de 10°C, concernant à minima l'alternance jour/nuit.

Il est à noter que la résistivité est également très affectée par la concentration en espèces ioniques dans la solution interstitielle, notamment celle des ions Cl<sup>-</sup>. Cependant, la diffusion d'ions chlorures ne concerne pas l'ensemble des ouvrages et n'a pas un impact sur l'intégralité du volume d'électrolyte. Au besoin, des zones contaminées seront modélisées par des volumes spécifiques où la résistivité sera réduite.

#### 3.1.3 Coefficient de diffusion du dioxygène

L'approvisionnement en dioxygène au niveau des sites cathodiques est un facteur déterminant de la cinétique électrochimique. Les modèles proposés au chapitre 1 pour reproduire le mécanisme de diffusion reposent sur la loi Fick et donc sur le coefficient de diffusion de du dioxygène  $D_{02}$ . Pour rappel, le volume de béton est modélisé par un ensemble homogène affecté d'une porosité spécifique représentant l'influence de la répartition entre phases aqueuse et gazeuse sur les mécanismes de diffusion. Ainsi,  $p_{eff}$  est la porosité effective spécifique aux calculs de diffusion [19] :

$$p_{\rm eff} = p_{\rm a} + K_{\rm H}.p_{\rm w} \tag{3.25}$$

- p<sub>a</sub> est la porosité emplie d'eau : p<sub>a</sub> = (1 − p). Sr ;
- p<sub>w</sub> est la porosité emplie d'air : p<sub>w</sub> = p. Sr ;

0ù :

- p est la porosité totale du béton correspondant à la proportion du volume des vides par rapport au volume apparent global du béton ;
  - $K_H$  est la constante d'équilibre adimensionnelle de Henry.

L'influence de la saturation sur le coefficient de diffusion du dioxygène dans le béton est modélisée par l'expression suivante :

$$D_{O_2} = \frac{1}{p^2} \cdot (D_a^0 \cdot p_a^{3,3} + K_H \cdot D_W^0 \cdot p_W^{3,3})$$
(3.26)

Les modèles exposés précédemment considéraient la constante K<sub>H</sub> comme isotherme. En réalité, elle dépend elle-même de la température. Une évaluation préliminaire de sa sensibilité aux effets thermiques est donc nécessaire. Il existe plusieurs types de constantes de Henry, dont l'unité peut varier d'une forme à l'autre. Si la constante K<sub>H</sub> est adimensionnelle, c'est la forme définie par concentrations K<sub>H</sub><sup>CP</sup> qui est utilisée dans les équations thermodynamiques. On note :

$$K_{\rm H}^{\rm CP} = \frac{K_{\rm H}}{R.T} \tag{3.27}$$

La fonction  $K_{H}^{CP} = f(T)$  peut ensuite être déduite de la loi de Van't Hoff [104] :

$$\frac{d(\ln K_{\rm H}^{\rm CP})}{d\left(\frac{1}{\rm T}\right)} = -\frac{\Delta_{\rm sol}H}{\rm R}$$
(3.28)

 $\Delta_{sol}$ H correspond à l'enthalpie molaire de dissolution de l'oxygène dans l'eau [J. mol<sup>-1</sup>];

K<sup>CP</sup><sub>H</sub> correspond à la constante (ou solubilité) de Henry définie par concentrations pour une température T donnée [mol.  $m^{-3}$ .  $Pa^{-1}$ ].

La forme intégrée de l'équation (3.28) permet alors de déduire l'expression de la constante de Henry:

$$K_{\rm H}^{\rm CP} = K_{\rm H,0}^{\rm CP} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\rm sol}H}{\rm R} \cdot \left(\frac{1}{\rm T} - \frac{1}{\rm T_0}\right)\right)$$
(3.29)

- Δ<sub>sol</sub>H/R représente la dépendance à la température [K] ;
 K<sup>CP</sup><sub>H,0</sub> est la valeur de K<sup>CP</sup><sub>H</sub> dans des conditions standards (i.e. à T = T<sub>0</sub>).

On obtient finalement :

0ù :

0ù :

$$K_{\rm H} = R. T. K_{\rm H}^{\rm CP} = R. T. K_{\rm H,0}^{\rm CP} \exp\left(-\frac{\Delta_{\rm sol}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$
 (3.30)

Les valeurs courantes dans la littérature pour des gammes de température inférieures à  $60^{\circ}$ C donnent  $-\frac{\Delta_{sol}H}{R} \approx 1500$ K et  $K_{H,0}^{CP} \approx 1,2.10^{-5}$  mol. m<sup>-3</sup>. Pa<sup>-1</sup> à T<sub>0</sub> = 298,15 K [104].

Cependant, il s'avère que cette description, adaptée pour décrire l'influence de la saturation, est en revanche insuffisante pour décrire celle de la température. En effet, l'impact remarqué de la température sur les phénomènes diffusifs ne saurait être résumé à la seule variation de la constante de Henry. Une autre forme prenant en compte les effets de T et Sr s'inspire de la loi de résistivité précédemment décrite par une forme de type Arrhenius (3.24) :

$$D_{O_2} = D_{O_2}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$
(3.31)

0ù :

•  $D_{0_2}^0$  est le coefficient de diffusion à T = T<sup>0</sup> et pour une valeur de Sr donnée [m<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>];

•  $E_a$  est l'énergie d'activation associée à la diffusion de l'oxygène dans le béton [J. mol<sup>-1</sup>].

 $D_{O_2}^0$  pourra ainsi être calculé à l'aide de l'équation (3.26) pour des conditions de température standards. Il s'avère que la contribution de K<sub>H</sub> pour décrire l'influence de la température sur le coefficient  $D_{O_2}$  représente moins de 0,1 millième de la valeur totale du coefficient, ce qui légitime l'approximation réalisée dans un premier temps. Pour la suite de cet exposé, la constante de Henry sera considérée égale à 3%. L'influence de la température et de la saturation sur le coefficient de diffusion du dioxygène dans le béton pour une porosité de 12%, une énergie d'activation de 32,3 kJ.mol<sup>-1</sup> peut alors être calculée à titre d'exemple (Figure 3.10).



Figure 3.10 : Influence de T et Sr sur le coefficient de diffusion du dioxygène dans le béton

Cette représentation montre que les deux paramètres T et Sr ont une importance considérable dans le calcul du coefficient de diffusion. En effet, la valeur de celui-ci est multipliée par dix entre 0 et 50°C, et une augmentation de 20% du degré de saturation conduit à diviser par dix sa valeur (Figure 3.11).



Figure 3.11 : Influence de Sr et T sur le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le béton

# 3.2 Étude expérimentale des effets thermiques sur les caractéristiques électrochimiques de l'acier passif et la résistivité du béton

À l'exception des coefficients de Tafel, l'étude théorique a montré que la température et le degré de saturation avaient une influence conséquente sur les paramètres des systèmes électrochimiques. Cette partie a pour but d'évaluer expérimentalement les effets thermiques afin de réaliser par la suite une comparaison expérience-théorie et d'établir quels paramètres ne peuvent être considérés constants dans une approche de CAO.

L'influence de la température et de la saturation sur le coefficient  $D_{02}$  ne sera pas évaluée expérimentalement dans cette partie consacrée aux paramètres électrochimiques, les modèles diffusifs bénéficiant d'un background important dans la littérature. Seuls les paramètres d'interface ainsi que la résistivité du béton seront évalués.

#### 3.2.1 Protocole expérimental

L'objectif de cette partie est d'étudier le comportement électrochimique de l'acier passif dans le béton ainsi que sa résistivité. Pour ce faire, des éprouvettes cylindriques de hauteur 16 cm et de diamètre 8 cm sont confectionnées. Avant coulage, une barre d'acier passif HA10 est positionnée au centre du moule cylindrique et maintenue par des cales afin de demeurer au centre de l'éprouvette jusqu'à la prise du béton. À l'échelle des éprouvettes réalisées, un simple mortier remplace le béton afin que les granulats ne faussent pas l'orientation des lignes de courant dans l'électrolyte. Les éprouvettes ainsi formées sont placées en salle de cure pendant une durée usuelle de 28 jours.

Le dispositif expérimental a pour but d'isoler les systèmes étudiés afin de supprimer toute influence autre que la température et le degré de saturation. Le but de cette campagne expérimentale étant de déterminer les paramètres d'interface ainsi que la résistivité du béton, le protocole de polarisation par échelons potentiostatiques réversibles (EPR) exposé aux chapitres 1 et 2 est réutilisé ici. Cependant, le dispositif choisi précédemment requiert une saturation du béton complète afin d'établir une continuité électrolytique entre les différentes électrodes. L'état de saturation du béton étant ici un paramètre expérimental il est nécessaire d'adapter le dispositif.

Afin d'éviter le mouillage des éprouvettes, la contre-électrode est constituée par une feuille de zinc plaquée sur la surface externe des cylindres à l'aide d'un gel adhésif ionique (conducteur). Une languette est ménagée à la découpe de la feuille de façon à pouvoir connecter des câbles par le biais de pinces classiques. Le métal constitutif étant stable et peu sensible aux effets de température (des essais préalables ont été réalisés), la feuille métallique est également utilisée comme électrode de référence. L'électrode de travail est la barre d'acier passif.

Enfin, afin d'éviter tout contact entre le pied de l'éprouvette enroulé de la feuille métallique et n'importe quel corps conducteur, l'éprouvette est disposée sur un socle isolant de diamètre 10 cm (Figure 3.12).



*Figure 3.12 : Éprouvettes utilisées pour la campagne expérimentale* 

Les éprouvettes sont directement enroulées dans la feuille métallique à leur sortie de la salle de cure et sont ensuite disposées en étuve afin de conserver un état de saturation maximal pour la première série de mesures. Un potentiostat BioLogic SP 50® est connecté aux éprouvettes par le biais de câbles conducteurs passés au travers d'une ouverture étanche et isotherme (Figure 3.13). Les conditions climatiques au sein de l'étuve sont pilotables en température et en %HR. Dans un premier temps, celle-ci est réglée à son maximum, 90% HR, afin de maintenir l'état de saturation des éprouvettes. L'application de conditions d'humidité relative progressivement plus sèches permet de diminuer le degré de saturation du mortier des éprouvettes. Entre chaque modification des conditions, une stabilisation d'une journée est observée a minima après contrôle des fluctuations de masse et de  $E_{corr}$ . Les températures étudiées sont de 10, 20, 30 et 40°C et les conditions d'humidité relative de 90, 70, 50 et 30 HR.



Figure 3.13 : Dispositif expérimental en enceinte climatique

Afin de limiter la modification de l'état d'interface de l'acier au fur et à mesure de l'application de paliers de surtension variable et prolongée, plusieurs lots ont été constitués. Chaque lot comporte trois éprouvettes. Un seul lot est testé par palier de température ; le total d'éprouvettes est donc de 12. Afin de calculer a posteriori le degré de saturation réel des éprouvettes lors de leur analyse, plusieurs pesées sont réalisées :

- Une pesée initiale à l'état saturé en sortie de cure, sans feuille métallique ;
- Une pesée dans des conditions strictement identiques après application de la feuille afin de déterminer sa masse ;
- Une pesée avant et après chaque mesure afin de calculer le degré de saturation moyen et de s'assurer d'une fluctuation faible pendant la mesure.
- Des pesées régulières après la fin du protocole expérimental jusqu'à mesurer la masse sèche après stabilisation et ainsi calculer le degré de saturation des éprouvettes.

Les éprouvettes sont en effet placées dans des conditions sèches et chaudes (30% HR puis 50% HR à 50°C) mais non excessives afin de ne pas détériorer le réseau poreux et la matrice cimentaire du mortier. Le suivi des masses des différentes éprouvettes est consigné et tracé en fonction du temps, le temps zéro correspondant à la sortie de cure. Le but de ce suivi est de repérer une stabilisation afin d'établir l'échéance correspondant à la mesure des masses sèches (Figure 3.14).



Figure 3.14 : Suivi du séchage des éprouvettes

Les éprouvettes sont stabilisées entre 100 et 200 jours en conditions sèches, ce qui permet de déterminer leur masse sèche. Le degré de saturation peut alors être exprimé à partir de la masse humide et de la masse sèche ainsi que de la masse au moment de chaque analyse (3.32).

$$Sr(t) = \frac{m(t) - m_{sèche}}{m_{sat} - m_{sèche}}.100$$
(3.32)

- Sr(t) est le degré de saturation de l'éprouvette à l'instant t (%) ;
- m(t) est la masse de l'éprouvette à l'instant t (g) ;

0ù :

- m<sub>sat</sub> est la masse de l'éprouvette en conditions saturées (sortie de cure) (g) ;
- m<sub>sèche</sub> est la masse de l'éprouvette en conditions sèches (après stabilisation) (g).

Ainsi, les mesures ont été effectuées pour des degré de saturation approximativement égaux à :

- 98-100% pour la première mesure après stabilisation en étuve (90% HR) ;
- 83-86%, moyenne de 84,8% pour la deuxième (70% HR) ;
- 71-75%, moyenne de 72,9% pour la troisième (50%HR) ;
- 66-70%, moyenne de 67,8% pour la quatrième et dernière (30% HR).

Ces valeurs peuvent sembler hautes, cependant le cœur des ouvrages en béton armé fluctue peu en saturation. Les fluctuations de saturation concernent avant tout l'enrobage. Les mesures effectuées couvrent donc de façon pertinente les gammes rencontrées sur site en conditions réelles, y compris les structures immergées lors de la première étape du protocole.

Le protocole potentiostatique observé balaye une gamme de surtension de -960 mV à +630 mV (Tableau 3.3). La plage parcourue dans le domaine cathodique est plus large que dans le domaine anodique compte tenu des propriétés de l'acier passif, dont la branche anodique présente peu d'intérêt.

Polarisation	Pas potentiostatique (mV)	Surtension totale (mV)
anb	-640	-960
	-320	-630
	-160	-310
odi	-80	-150
ath	-40	-70
C	-20	-30
	-10	-10
	10	10
e	20	30
npi	40	70
anod	80	150
	160	310
	320	630

*Tableau 3.3 : Valeurs des pas potentiostatiques appliqués à l'acier passif* 

La résistance de l'électrolyte  $R_e$  est mesurée au cours du protocole EPR et convertie ensuite en résistivité après estimation du facteur géométrique correspondant. Les courbes de polarisation sont obtenues après correction de la chute ohmique induite par la résistance d'électrolyte ; un modèle de Butler-Volmer est enfin ajusté aux résultats afin d'identifier les paramètres électrochimiques.

## 3.2.2 Influence de la température et du degré de saturation sur la résistivité du béton

Comme exposé précédemment, seule la résistivité sera évaluée parmi les caractéristiques de l'électrolyte. La température et le degré de saturation conduisent toutes deux à une diminution marquée de la résistivité d'après l'expression théorique de  $\rho(T, Sr)$  (3.24).

Le calcul d'un facteur géométrique propre à la cellule électrochimique de mesure utilisée ici  $k_f$  permet ensuite de convertir  $R_e$  en résistivité. Ici, la valeur de  $k_f$  est à 0,45 m par simulation numérique. Dans chaque cas, une courbe de tendance de type puissance est proposée à partir des points expérimentaux (Figure 3.15).



Figure 3.15 : Résistivité du béton en fonction de la température et de la saturation

L'allure des nuages de points obtenus expérimentalement est très proche des courbes théoriques (Figure 3.9). Quoiqu'il en soit, le degré de saturation et la température démontrent une influence très significative sur la valeur de la résistivité.

Une formule théorique est ajustée à partir des résultats expérimentaux afin de les confronter à l'expression théorique de la résistivité (Figure 3.16) :

- Dans un premier temps, seules les valeurs prises dans les conditions standards (T = 20°C et degré de saturation proche de 100%) sont considérées afin de calculer la valeur moyenne de  $\rho_0$ ;
- La valeur de l'énergie d'activation est ensuite déterminée sur la base des valeurs mesurées en conditions saturées ;
- La valeur du coefficient  $\lambda$  est enfin déterminée sur la base des valeurs mesurées dans leur ensemble.

Un calcul d'optimisation est réalisé afin de réduire l'écart entre points expérimentaux et valeurs théoriques calculées à partir des paramètres expérimentaux mesurés (T puis Sr). Les paramètres définissant la loi de résistivité propre au mortier utilisé sont regroupés dans le Tableau 3.4 : Paramètres optimisés définissant la loi de résistivité du mortier de mesure.

Paramètre	Valeur	Unité
ρ₀	342	Ω.m
Ea	42,6	kJ.mol <sup>-1</sup>
λ	2,75	Ø

Tableau 3.4 : Paramètres optimisés définissant la loi de résistivité du mortier de mesure

Les valeurs obtenues divergent peu des valeurs proposées dans la littérature. Seule l'énergie d'activation est notablement plus élevée que la valeur théorique de 32,3 kJ.mol<sup>-1</sup> définie comme valeur de référence du béton. Les divergences observées sont possiblement dues à l'emploi de mortier et non de béton.



Figure 3.16 : Adaptation des paramètres Ea et λ afin de déterminer la loi ρ(T,Sr) sur la base des résultats expérimentaux

Les points expérimentaux sont superposés au modèle obtenu, tracé pour les valeurs moyennes de saturation de chaque condition d'humidité relative de l'air dans l'étuve (Figure 3.17).



*Figure 3.17 : Influence du degré de saturation et de la température sur la résistivité – modèle déterminé à partir des résultats expérimentaux* 

L'optimisation des paramètres à partir des résultats expérimentaux a permis de retrouver les valeurs de résistivité du mortier dans la gamme de température et de saturation considérée. À saturation connue, le modèle donne une bonne estimation de la résistivité.

Les points expérimentaux sont également superposés au modèle en fonction du degré de saturation de chaque éprouvette au moment de la mesure, et ce pour les quatre valeurs de température imposées (Figure 3.18).

Les valeurs de saturation du mortier étant plus dispersées, cette représentation permet d'apprécier davantage la fidélité du modèle ajusté par rapport aux données expérimentales.



*Figure 3.18 : Influence de la température et du degré de saturation sur la résistivité – modèle déterminé à partir des résultats expérimentaux* 

Une application de cette méthode pour déterminer l'évolution de la résistivité en fonction des paramètres climatiques à des cas réels d'ouvrages neufs est envisageable à partir d'éprouvettes confectionnées à partir du béton de construction ou sur des zones réparées à partir du béton/mortier de réparation. Cependant, afin d'alléger le protocole, il est possible de proposer une loi qui encadre globalement les points expérimentaux obtenus avec une polarisation in situ (encadrement de  $E_a$  et  $\lambda$ ). Une adaptation de ces techniques analytiques et expérimentales est proposée en chapitre 5.

## 3.2.3 Influence de la température et du degré de saturation sur les paramètres électrochimiques de l'acier dans le béton armé

Dans un premier temps, les résultats expérimentaux seront présentés sous forme de courbes de polarisation complètes en représentations i = f(E) semi-logarithmique et linéaire afin d'appréhender l'influence des conditions climatiques sur le comportement électrochimique à l'interface. Le modèle ajusté à partir des points expérimentaux sera tracé dans chaque situation. Les résultats seront présentés par conditions de saturation.

Dans un second temps, l'influence combinée de la température et de la saturation sera étudiée pour chaque paramètre sous forme de graphiques à l'exception des coefficients de Tafel. Une représentation sous forme d'histogrammes sera également proposée, comprenant les paramètres de Tafel également.

### 3.2.3.1 Influence des conditions de température et de saturation sur les courbes de polarisation

Les résultats sont regroupés par conditions d'humidité relative de l'air dans l'étuve. Les résultats obtenus pour des conditions saturées (HR = 90%) montrent une faible influence de la température (



Figure 3.19).



Figure 3.19 : Effet de la température sur le comportement électrochimique – Sr = 1

Cependant, la tendance observée correspond à l'étude théorique réalisée en début de chapitre : les pentes de Tafel semblent ne pas subir de réelle influence de la température, si ce n'est qu'elles augmentent faiblement. La raideur des courbes de polarisation, constante au regard de la représentation linéaire, diminue très faiblement avec la température d'après la lecture des courbes semi-logarithmiques. La branche cathodique est davantage impactée que la branche anodique. Le potentiel d'équilibre  $E_{corr}$  augmente de façon stable, tout comme la densité de courant d'échange  $i_{corr}$ . Au-delà de sa valeur électropositive, le fait que le potentiel d'équilibre augmente avec la température est un indicateur de l'état de passivité de l'acier. La même analyse est proposée pour un état de saturation de 85% (Figure 3.20).



Figure 3.20 : Effet de la température sur le comportement électrochimique – Sr = 0,85

Les mêmes observations peuvent être reconduites concernant ces conditions d'humidité relative de 70%. Les courbes semblent peu influencées par le degré de saturation du béton et la température. Une tendance faible peut cependant être constatée ici également : les courbes de polarisation gagnent en raideur lorsque la température du mortier augmente.

La courbe mesurée pour une température de 40°C est relativement démarquée des trois précédentes, et la partie cathodique des courbes est ici également plus affectée que leur partie anodique. Les coefficients de Tafel semblent cependant augmenter légèrement, leur contribution étant écrasée par celle de la densité de courant d'échange mixte i<sub>corr</sub>.

Le potentiel mixte  $E_{corr}$  a augmenté de quelques mV par rapport à l'état de saturation précédent et d'un état de température à l'autre également. Les tendances observées semblent être fidèles aux expressions théoriques détaillées plus haut quoique peu influentes en fin de compte.

On présente ci-après les courbes de polarisation obtenues pour des conditions de 50 %HR – Sr = 0.73 (Figure 3.21). Si dans l'ensemble les mêmes tendances sont observées, la différence de sensibilité entre les branches cathodique et anodique est davantage prononcée. Il n'y a une nouvelle fois que peu de différence entre les résultats obtenus pour cet état de saturation (71-75%, moyenne de 72,9%) et les précédents (moyennes de 100 et 85%). La température a un impact prévisible mais faible sur la raideur des courbes de polarisation.



(Figure 3.21 : Effet de la température sur le comportement électrochimique – Sr = 0,73

Une dernière série de courbes est analysée pour les conditions de saturation les plus basses de l'étude : 66-70% (moyenne de 67,8%) valeurs obtenues à HR = 30 % (Figure 3.22). Ces résultats montrent la même tendance : augmentation de la raideur sous l'effet de la température, peu d'effet de l'état de saturation, augmentation de la densité de courant d'échange. Ici la divergence des branches cathodiques est bien plus faible, à l'exception de la courbe mesurée à 10°C se démarquant par sa plus faible raideur. De même, la valeur de  $i_{corr}$  mesurée dans ces conditions est particulièrement plus basse que les trois suivants états de température, remarquablement resserrés. Le potentiel mixte  $E_{corr}$ , en revanche, n'est pas affecté par la température, même si les quatre valeurs mesurées sont supérieures aux douze précédentes.



Figure 3.22 : Effet de la température sur le comportement électrochimique – Sr = 0,68

En résumé, les courbes de polarisation de l'acier passif dans le mortier subissent une influence prévisible, mais limitée de la température. L'effet de l'état de saturation est quant à lui peu identifiable. Dans tous les cas, les courbes sont toutes très proches les unes des autres. D'après les résultats obtenus en première partie de ce chapitre sur la base d'expressions théoriques, une divergence plus importante aurait pu être espérée sur de l'acier passif.

L'évolution du comportement électrochimique avec la température est qualitativement fidèle à celui présenté en début de chapitre. L'étude des paramètres obtenus par ajustement du modèle de Butler-Volmer dans chaque condition est cependant nécessaire afin de quantifier la sensibilité des phénomènes électrochimiques à l'interface en fonction des conditions climatiques.

#### 3.2.3.2 Influence des conditions de température et de saturation sur les paramètres de Butler-Volmer

Dans cette section, les paramètres obtenus par ajustement du modèle de Butler-Volmer à partir des résultats expérimentaux sont présentés sous forme d'histogrammes et, de courbes dans

le cas spécifiques de  $E_{corr}$  et  $i_{corr}$ , afin d'y superposer des modèles et de proposer une discussion sur l'écart théorie-expérience.

#### 3.2.3.2.1 Influence sur le potentiel mixte Ecorr

Le premier paramètre analysé est le potentiel mixte  $E_{corr}$  du système Fe-O<sub>2</sub>, mesuré à l'équilibre avant application du protocole de polarisation EPR. Son expression théorique conduit à une augmentation avec la température dans le cas de l'acier passif, ainsi que lorsque la concentration en oxygène à l'interface augmente. Le paramètre  $E_{corr}$  est tracé en fonction de la température et pour chacune des conditions d'humidité relative de l'air ambiant (Figure 3.23).



Figure 3.23 : Influence de la température et de la saturation sur Ecorr

Comme observé précédemment, le potentiel mixte augmente linéairement avec la température et la diminution de l'état d'humidité du mortier. La sensibilité thermique est plus faible lorsque l'état de saturation du mortier est faible. Cependant, les valeurs expérimentales sont supérieures aux valeurs théoriques détaillées en partie précédente (comprises entre -550 et -50 mV). Le degré de saturation ne pouvant être corrélé directement à la concentration en oxygène à l'interface acier-mortier, seule une appréciation qualitative est envisageable (contrairement à la résistivité).

Les résultats précédents sont présentés sous forme d'histogrammes (Figure 3.24). La diminution progressive du potentiel  $E_{corr}$  lorsque l'état de saturation – estimé qualitativement – augmente est conforme aux résultats théoriques présentés en première partie. Les degrés de saturation mesurés pour chaque condition étant très peu dispersés, il est possible d'attribuer un état de saturation à chaque condition d'humidité relative.



*Figure 3.24 : Influence de la température et de la saturation sur E<sub>corr</sub> (histogrammes)* 

#### 3.2.3.2.2 Influence sur la densité de courant de corrosion icorr

Le deuxième paramètre analysé est la densité de courant mixte  $i_{corr}$  du système Fe-O<sub>2</sub>, dite densité de courant de corrosion et mesurée par application du protocole de polarisation EPR et ajustement du modèle de Butler-Volmer. Son expression théorique conduit à une augmentation avec la température et la concentration en dioxygène. Le paramètre  $i_{corr}$  obtenu expérimentalement est tracé en fonction de la température et pour chacune des conditions d'humidité relative de l'air ambiant dans la Figure 3.25.



Figure 3.25 : Influence de la température et de la saturation sur la densité de courant de corrosion icorr

On observe une augmentation linéaire marquée de la densité de courant de corrosion en fonction de la température : sur une amplitude thermique de 30°C, la valeur de  $i_{corr}$  est multipliée par un facteur compris entre 2,5 et 4. L'état de saturation du mortier a également une influence sur la valeur de  $i_{corr}$ : celle-ci diminue de moitié lorsque le degré de saturation augmente de 67% à 100%. Il est ici également impossible de relier degré de saturation et concentration en oxygène ; il est seulement permis de constater que  $i_{corr}$  est sensible à l'état de saturation du béton selon une tendance non négligeable.

Les valeurs de i<sub>corr</sub> en fonction des différentes conditions climatiques sont reportées dans des histogrammes afin d'approfondir cette comparaison (Figure 3.26).



*Figure 3.26 : Influence de la température et de la saturation sur icorr (histogrammes)* 

Une diminution linéaire de  $i_{corr}$  en fonction de l'humidité relative de conservation est observée. La densité de courant d'échange suit donc qualitativement les évolutions prédites par le modèle théorique exposé en première partie, si ce n'est que la sensibilité de  $i_{corr}$  aux effets thermiques est bien plus faible qu'attendue.

En résumé, la densité de courant de corrosion suit les tendances décrites par les expressions détaillées lors de l'étude théorique présentée en début de chapitre : elle dépend à la fois de l'état de saturation et de la température du mortier. Les divergences observées sont peutêtre dues à la gamme de température parcourue, ou encore au matériau. En effet, l'étude théorique opérée étant basée sur du béton et non du mortier, la porosité plus élevée de ce dernier a pu modifier les propriétés de transfert de l'oxygène et donc de la branche cathodique des courbes de polarisation mesurées. Les expressions établies permettent donc de prendre en compte les phénomènes climatiques ; en revanche, compte tenu des divergences observées par rapport aux modèles théoriques et de la faible influence de ces fluctuations sur la courbe de polarisation de l'acier, la prise en compte de l'impact de la température et du degré de saturation sur la densité de courant d'échange dans un modèle multiphysique à l'échelle d'une structure entière est discutable.

#### *3.2.3.2.3* Discussion relative aux pentes de Tafel ( $\beta_a \text{ et } \beta_c$ )

Les derniers paramètres analysés sont les pentes de Tafel, mesurées par l'application du protocole de polarisation EPR et ajustement du modèle de Butler-Volmer. La conclusion de l'étude théorique montrait une absence de corrélation entre ces paramètres et les conditions climatiques. Si leur expression ne laisse aucun doute quant à l'absence d'influence du degré de saturation du béton, la température quant à elle est sujette à débat. En effet, l'expression théorique suggère une augmentation contre-intuitive des pentes de Tafel avec la température, contribuant à une perte de raideur de la courbe finale de polarisation de l'acier. Malgré cela, des travaux expérimentaux menés par plusieurs auteurs ont conclu soit sur une baisse de ceux-ci lorsque la température augmente, soit à une fluctuation si faible que celle-ci peut être assimilée à du bruit engendré par des biais de mesure. Cette sous-partie a donc pour objectif de proposer une nouvelle conclusion quant à l'influence de la température sur les pentes de Tafel anodique et cathodique.

Les paramètres  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont représentés en fonction de la température et pour chacune des conditions d'humidité relative de l'air ambiant sous forme d'histogrammes (Figure 3.27 et Figure 3.28).



Figure 3.27 : Influence de la température et de la saturation sur  $\beta_a$ 

Il apparaît clairement qu'il n'existe pas de corrélation entre le coefficient de Tafel anodique et l'état de saturation du béton. D'autre part, la valeur de  $\beta_a$  ne subit pas d'influence nette de la température.

Le coefficient de Tafel cathodique est également évalué en fonction des conditions climatiques (Figure 3.28). Les résultats ne montrent pas davantage de corrélation entre le

coefficient de Tafel cathodique et le degré de saturation du mortier. En effet, aucune tendance ne se dégage, et les divergences séparant deux valeurs prises à la même température sont importantes en proportion de la valeur moyenne mesurée de  $\beta_c$ . Si les valeurs semblent augmenter d'un palier de température à l'autre, ce n'est pourtant pas le cas entre les paliers de 30 et 40°C. L'augmentation entre 10 et 40°C est comprise entre 9 et 11%, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'évolution prévue par l'expression théorique des pentes de Tafel en fonction de la température, quoiqu'inférieur.



*Figure 3.28 : Influence de la température et de la saturation sur*  $\beta_c$ 

En conclusion, les résultats expérimentaux montrent une absence de corrélation entre coefficients de Tafel et état de saturation du béton ; or, il a été montré pour les autres paramètres que l'influence de l'état de saturation pouvait être assimilée à l'influence de la concentration en dioxygène à l'interface acier-mortier dans le cadre de cette étude. Il n'y a donc pas, d'après cette campagne, de corrélation entre pentes de Tafel et concentration en dioxygène.

En ce qui concerne la température, il est difficile de mettre en évidence une tendance réelle de l'augmentation des coefficients de Tafel lorsque l'ambiance se réchauffe. Cependant,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  augmentent dans l'ensemble sur la gamme de température parcourue. Cette augmentation étant faible et non monotone, elle peut effectivement être assimilée à des biais de mesure liés à l'impact de la température sur d'autres éléments du système. Les conclusions apportées par la littérature semblent donc vérifiées ici : il est impossible de conclure sur une réelle corrélation entre les pentes de Tafel et la température du mortier.

#### 3.3 Conclusion

La mesure expérimentale des paramètres électrochimiques à l'interface mortier-acier passif (paramètres de Butler-Volmer) et des propriétés électriques du mortier (résistivité) a permis d'éclaircir plusieurs points concernant la modélisation des conditions climatiques.

Tout d'abord, la robustesse des expressions théoriques de ces paramètres a pu être attestée malgré quelques divergences concernant les paramètres d'interface. La seule exception concerne les coefficients de Tafel, pour lesquels la conclusion de ce travail expérimental rejoint en revanche les observations d'autres études sur le sujet : il ne semble pas y avoir de corrélation entre les coefficients de Tafel et la température.

Par ailleurs, lorsque la courbe de polarisation complète est tracée à partir des résultats expérimentaux, il apparaît que la sensibilité des propriétés électrochimiques d'interface aux conditions climatiques n'est que très faible, même si ces paramètres évoluent en accord avec la littérature scientifique.

Enfin, la valeur de la résistivité du béton est très influencée par l'état de température et de saturation du mortier et constitue assurément l'un des facteurs majeurs d'influence des conditions climatiques à prendre en compte dans une approche de CAO. Cette influence sera prise en compte selon la loi d'Arrhenius proposée (3.24). Le protocole de mesure des paramètres de cette loi peut être aisément mis en œuvre à partir de carottes de béton prélevées in situ.



# Étude du comportement électrochimique des systèmes anodiques

Les résultats exposés au sein des chapitres précédents ont démontré que la construction d'un jumeau numérique représentatif de la réalité reposait sur une bonne connaissance du comportement électrochimique de chacun des composants du système étudié.

Ce chapitre est ainsi consacré à l'étude de différent systèmes anodiques couramment employés en protection cathodique des structures en béton armé. Comme établi en section 2.1. du chapitre 1, ces composants peuvent être classifiées de la manière suivante :

- Selon le systèmes anodique même (ou anode), support de la réaction anodique, siège de la réaction d'oxydation, dépendant elle-même du matériau anodique ;
- Selon le matériau constituant l'environnement au contact du système anodique : béton, mortier standard ou mortiers d'activation ;
- Selon leur mise en œuvre : contact direct avec les armatures, dans des cavités ou des rainures, appliqués en surface par collage ou projection ;
- Selon leurs géométries : discrets, linéaires, surfaciques.

En ce qui concerne les anodes, celles-ci sont regroupées au sein de deux familles distinctes :

- Les anodes utilisées pour la protection cathodique par courant galvanique (PCCG), dont le matériau constitutif est plus moins noble que l'acier à protéger – principalement en zinc;
- Les anodes utilisées pour la protection cathodique par courant imposé (PCCI), constituées d'un métal plus noble que l'acier, généralement en titane MMO.

Le protocole expérimental permettant de déterminer les caractéristiques des systèmes anodiques est détaillé dans un premier temps. On présente ensuite au cas par cas la description des éprouvettes soumises à ce protocole, la surface d'échange considérée, ainsi que l'analyse des résultats obtenus. Enfin, une comparaison des performances des différents systèmes anodiques éprouvés vient compléter cet axe d'étude.
# 4.1 Description du protocole expérimental

Afin d'évaluer leurs comportements électrochimiques, le protocole d'essai de polarisation EPR [23], [31], [57] est appliqué ici à différents systèmes anodiques disponibles sur le marché de la protection cathodique du béton armé. Dans chaque cas, des éprouvettes ont été constituées à partir des anodes enrobées de mortier et immergées dans l'eau. L'éprouvette contenant l'anode constitue ainsi l'électrode de travail (WE) de la cellule de mesure électrochimique. La contre-électrode (CE) et l'électrode de référence (REF) utilisées sont identiques à celles détaillées dans le chapitre 1 (respectivement titane MMO et Ag/AgCl). Les surtensions relatives aux échelons potentiostatiques imposés sont choisies selon une série géométrique de raison 2 et de valeur initiale 10 mV vs  $E_{corr}$  (Tableau 4.1). Leur durée est de cinq minutes.

Polarisation	Sauts potentiostatiques imposés (mV)	Surtension totale vs $E_{corr}$ (mV)
	-320	-630
cathodique	-160	-310
	-80	-150
	-40	-70
	-20	-30
	-10	-10
	10	10
anodique	20	30
	40	70
	80	150
	160	310
	320	630

Tableau 4.1 : Valeurs des pas potentiostatiques appliqués aux anodes

Le comportement mesuré sur les éprouvettes correspond tout d'abord à celui des anodes dans leur état initial, soit dès la mise en service de l'installation. Afin d'étudier l'évolution de ce comportement en fonction du temps d'utilisation et d'appréhender d'éventuels effets de vieillissement, des échantillons sont tirés des différents lots de chaque catégorie. Ils sont placés dans un récipient contenant de l'eau du robinet contenant également une éprouvette contenant une barre d'acier passif. Dans un premier temps, la force électromotrice (FEM) entre les deux spécimens est vérifiée à l'aide d'un voltmètre. Par exemple, le potentiel de l'anode DAS 25 est inférieur de 559 mV à celui de l'acier passif (Figure 4.1).



Figure 4.1 : Mesure initiale de la FEM du circuit dans le cas d'une anode DAS

Les deux métaux au centre des cylindres sont ensuite connectés avec un câble conducteur. Un ampèremètre est inséré en série afin de mesurer le courant débité par l'anode en zinc vers l'acier (Figure 4.2). Les surfaces d'échange des échantillons ainsi connectés sont mesurées afin de convertir l'intensité du courant total débité en densité de courant anodique. Les valeurs sont relevées dès la connexion et diminuent très vite du fait des phénomènes transitoires mis en jeu.

Le courant anodique débité se stabilise rapidement. Les valeurs sont ensuite relevées deux fois par jour afin de détecter une éventuelle fluctuation du courant, une baisse de celui-ci étant attendue conformément aux observations réalisées par Garcia et al. [57]. Le niveau d'eau, repéré par une jauge dans le récipient, est maintenu à une hauteur constante afin de garantir la conservation des surfaces d'échange des deux éprouvettes au cours du temps. En l'absence d'inflexion de courant, l'éprouvette étudiée est soumise à nouveau au protocole de polarisation EPR après une durée arbitraire de 100 jours de vieillissement de l'anode.



Figure 4.2 : Dispositif de vieillissement des anodes

# 4.2 Caractérisation des mortiers utilisés

Cette section est consacrée à l'étude de la résistivité du mortier présent à l'interface métalélectrolyte lors de la mise en œuvre de systèmes de protection cathodique. Les mortiers utilisés pour la préparation des éprouvettes soumises au protocole EPR sont les suivants :

- Un mortier standard, noté MS, représentatif du béton des structures protégées (existant ou de réparation) ;
- Un mortier d'activation 797 Galvashield, noté MA, utilisé pour reproduire les conditions réelles de mise en œuvre de certaines catégories d'anodes (fiche technique en annexe). La formulation recommandée par le fabricant ne comporte pas de sable, probablement intégré à la préparation, et indique un rapport E/C compris entre 0,2 et 0,24.

Les éprouvettes présentant un assemblage composite de ces deux mortiers sont nommées « Mortier Composite » et notées MC. La formulation de ces mortiers est présentée dans le tableau 2.1 :

Matériau -		Concentration massique (kg.m <sup>-3</sup> )		
		Mortier standard MS	Mortier d'activation MA	
Cimont	Туре	CEMI 52.5R	inconnu	
Ciment	Quantité	512	1268,7	
Adjuvants, liants	, charges minérales	non	oui (inconnus)	
Sable siliceux 0/4		1408	0	
Eau		281,4	253,7	
Sable/Ciment		2,75	0	
Eau/Ciment		0,55	0,2	

Tableau 4.2 : Formulation des mortiers utilisés au cours de l'étude

La résistivité du mortier est une des propriétés fondamentales de la construction de jumeaux numériques. Cette partie est donc focalisée sur la mesure de la résistivité des différents mortiers. Cependant, une comparaison des performances des anodes enrobées de chacun des mortiers permet également de juger de l'efficacité du mortier d'activation par rapport au mortier standard. Cette comparaison est réalisée en partie suivante, associée à l'analyse du comportement anodique des différents systèmes.

Afin de calculer la résistivité des mortiers d'étude, deux types d'éprouvettes ont été confectionnés en enrobant des anodes de zinc de chacun des deux mortiers. Les anodes en question sont commercialisées sous le nom de Galvastar® par la marque Foreva. Trois éprouvettes ont été réalisées pour chaque catégorie. Les éprouvettes de la catégorie MS sont de dimensions  $\Phi$  8 cm x 5,5 cm ; les éprouvettes de la catégorie MA sont quant à elles de dimensions  $\Phi$  5,5 cm x 5,5 cm. Chaque catégorie est donc définie par son propre facteur de forme, notés respectivement k<sub>F,MS</sub>

et  $k_{F,MA}$ . Si les moules utilisés sont de forme cylindrique, celle des anodes en zinc est plus complexe (Figure 4.3).



Figure 4.3 : Photographie et reproduction en 3D des anodes en zinc utilisées pour la mesure

La surface d'échange du zinc est égale à 79,44 cm<sup>2</sup>. La forme complexe de cette anode n'est pas optimale pour l'étude menée dans la mesure où elle ne présente pas une asymétrie exacte, mais sa composition homogène permet cependant de minimiser l'erreur commise en considérant que les lignes de courant émises par l'anode sont de direction radiale. Les éprouvettes sont par ailleurs ajustées à la hauteur des éprouvettes afin de minimiser l'émission de lignes de courant par les faces supérieure et inférieure. Elles possèdent une hauteur de 8,5 cm et un diamètre de 5,5 cm.

Les facteurs de forme estimés par simulation EF à l'aide du logiciel COMSOL sont  $k_{F,MS} = 2,89$  m et  $k_{F,MA} = 2,19$  m. Après mesure de la résistance ohmique  $R_e$  (détail des valeurs mesurées en annexe), la valeur des résistivités obtenues sont représentées en Figure 4.4 :



Figure 4.4 : Résistivité à l'état saturé des mortiers utilisés (MS et MA)

La résistivité du mortier MS est estimée à 80  $\Omega$ .m ; celle du mortier MA à 50  $\Omega$ .m. Il est intéressant de relever qu'au-delà de ses propriétés chimiques (étudiées en section 3 de ce chapitre), le mortier d'activation Galvashield 797 présente une résistivité  $\rho_{MA}$  plus faible que celle du mortier standard utilisé pour la confection de la majorité des éprouvettes utilisées pour les campagnes expérimentales menées au cours de ces travaux (60% de la valeur de  $\rho_{MS}$ ).

La résistivité du béton constituant les ouvrages en béton armé exposés à la corrosion est généralement comprise entre 10  $\Omega$ .m (état saturé et forte concentration en chlorures) et 10<sup>6</sup>  $\Omega$ .m (état très sec, conditions d'étuve) [51]. Le mortier MA présente donc une résistivité particulièrement basse ; il est alors judicieux de modéliser la cavité contenant les anodes et comblée par le mortier d'activation lors de la construction de jumeaux numériques. La forme de ces cavités à reproduire au sein des modèles 3D est généralement cylindrique ; une valeur spécifique de résistivité leur est attribuée, basée sur la valeur mesurée expérimentalement (Figure 4.5).



Figure 4.5 : Intégration des caractéristiques du mortier d'activation dans le modèle

# 4.3 Caractérisation des anodes

Cette section détaille les mesures réalisées sur les différentes anodes éprouvées. Le chapitre 1 témoigne d'une variété d'anodes supérieure à celle présentée dans cette étude. En effet, le choix des produits étudiés a été déterminé par la facilité d'approvisionnement ainsi qu'une représentativité convenable de la large variété d'anodes présentes sur le marché de la protection cathodique dans le béton armé.

Le processus d'analyse appliqué à chaque type d'anode est décomposé comme suit : présentation de l'anode ainsi que des éprouvettes utilisées pour l'étude, discussion sur la surface d'échange, présentation du dispositif de mesure, analyse des résultats expérimentaux relatifs au comportement électrochimique et discussion le cas échéant sur l'influence du vieillissement des anodes. A noter que les coefficients de Tafel cathodiques des anodes testées sont mentionnés à titre informatif. Ils ne présentent cependant pas d'intérêt du point de vue du fonctionnement des anodes en pratique et ne seront donc pas discutés.

Plusieurs types d'anodes destinées aux installations de PCCG seront étudiées dans un premier temps; une étude de l'influence du revêtement MMO sur le titane utilisé en PCCI complètera l'étude.

# 4.3.1 Anodes galvaniques

Les anodes galvaniques étudiées dans cette partie sont toutes constituées de zinc sacrificiel. Il s'agit en effet du métal le plus commun en matière de protection et prévention de la corrosion dans le béton armé aérien. Comme évoqué au chapitre 1, ces anodes sacrificielles sont catégorisées selon leur géométrie ainsi que la présence ou non de pré-enrobage à leur contact. Dans cette partie, un seul modèle n'est pas pré-enrobé : il s'agit des anodes Galvastar® de la marque Foreva vues ci-dessus. La simplification de la surface d'échange, l'influence du mortier d'activation et la préparation des éprouvettes seront notamment discutées.

# 4.3.1.1 Galvastar

Les anodes de la gamme Galvastar sont majoritairement composées de zinc. Leur particularité provient de leur section atypique en forme d'étoile. L'utilisation d'un mortier d'activation est préconisée pour les sceller dans le béton. Le rôle de ce mortier et de l'impact du vieillissement sur le comportement des anodes Galvastar seront étudiés.

# 4.3.1.1.1 Éprouvettes et protocole

Trois types d'éprouvettes ont été préparées dans le but d'étudier l'influence du mortier d'activation au contact du zinc sur la courbe de polarisation de l'anode (Figure 4.6).



Figure 4.6 : Catégories d'éprouvettes contenant les anodes Galvastar

Ces trois catégories d'éprouvettes sont présentées en suivant :

- Trois anodes ont été enrobées de mortier classique, de composition standard. Elles constituent le lot « témoin ». Ces éprouvettes ont pour dimensions 8,5 cm de hauteur et 8 cm de diamètre, et sont notées « MS » (Figure 4.7).
- Trois anodes ont été enrobées de mortier d'activation 797 Galvashield. Elles permettent de reproduire les conditions physico-chimiques à l'interface zinc-mortier d'activation. Ces éprouvettes ont pour dimensions 8,5 cm de hauteur et 5,5 cm de diamètre, et sont notées « MA » (Figure 4.8).
- Trois anodes ont été enrobées de mortier d'activation, puis après prise de celui-ci, ont été enrobées d'une seconde couche de mortier standard. Elles permettent d'étudier une éventuelle interaction entre le mortier d'activation et le béton/mortier standard de la structure existante. Ces éprouvettes ont pour dimensions 8,5 cm de hauteur, 5,5 cm de diamètre pour la couche d'activation et 8 cm de diamètre total. L'épaisseur de la couche secondaire de mortier MS est donc de 1,25 cm. Ces éprouvettes sont notées « MC » pour « Mortier Composite » (Figure 4.9).





Anode

Galvastar

Mortier d'activation

5,5 cm



Figure 4.9 : Éprouvettes Galvastar MC

Les différents détails concernant ces trois types d'éprouvettes sont regroupés dans le Tableau 4.3.

Catégorie	MS	МА	МС
Hauteur (cm)		8,5	
Diamètre (cm)	8	5,5	5,5
Couche 1	MS	МА	MS
Couche 2			MA
Nombre	3	3	3

Tableau 4.3 : Caractéristiques des anodes utilisées lors de la campagne expérimentale

# 4.3.1.1.2 Surface d'échange

La section complexe des anodes en zinc Galvastar nécessite que la surface d'échange soit simplifiée en vue de la construction de jumeaux numériques. La surface d'échange développée  $S_{échange}$  des anodes Galvastar est égale à 96,46 cm<sup>2</sup>. Une alternative de section circulaire est proposée, dont le diamètre est optimisé afin d'obtenir une surface d'échange la plus proche possible de cette valeur. À hauteur égale, un diamètre équivalent de 3,6 cm permet d'obtenir une surface de 96,13 cm<sup>2</sup>. Cette simplification sera retenue dans le cadre de la modélisation de systèmes de PCCG comportant des anodes Galvastar.

# 4.3.1.1.3 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est décrit en section 1 de ce chapitre. Il se compose d'un potentiostat-galvanostat, d'une électrode de référence Ag/AgCl, de l'éprouvette étudiée (WE) et d'une contre-électrode en treillis en Titane MMO (CE). L'ensemble des composants du système de mesure est plongé dans de l'eau du robinet (Figure 4.10).

Les valeurs de surtension appliquées à l'électrode de travail s'étendent de -630 mV à +630 mV. La durée des paliers est de 5 minutes. Une période de latence est observée entre les séries de polarisation anodique et cathodique. Les résultats obtenus sont ensuite traités de manière à corriger les valeurs de surtension des effets de chute ohmique ; les valeurs de courant mesurées sont ensuite divisées par la surface d'échange discutée en partie 2 afin de représenter l'évolution de la densité de courant émise en fonction du potentiel de l'anode.



Figure 4.10 : Dispositif de mesure de la courbe de polarisation de l'anode Galvastar

#### 4.3.1.1.4 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation expérimentales des anodes Galvastar<sup>®</sup> et les modèles de Butler-Volmer ajustés sont présentés dans la Figure 4.11 pour les différentes configurations d'essai. Les paramètres électrochimiques ajustés à partir des résultats expérimentaux sont résumés dans la Figure 4.12.

L'influence du mortier d'enrobage sur le comportement des anodes ne paraît pas évidente. Il est même possible de constater que la pente cathodique des éprouvettes MS est plus raide que les deux autres. Ce constat peut s'expliquer par une éventuelle résistance du mortier d'activation au transport du dioxygène. Cependant, ce phénomène n'est pas observé sur les éprouvettes MC. Par ailleurs, le comportement cathodique des anodes est sans intérêt pratique au regard de leur usage en protection cathodique. Les valeurs de  $i_{corr}$  et  $\beta_a$  ne semblent pas affectées par l'environnement de l'anode.

La valeur de  $E_{corr}$  varie davantage selon le matériau d'enrobage des anodes, sans pour autant monter de tendance cohérente. On remarque que la valeur mesurée sur les éprouvettes MC est notablement basse compte tenu de la composition en zinc de l'anode. Cette différence significative par rapport aux potentiels libres observés dans les 2 autres configurations peut être le signe d'un potentiel de jonction à l'interface entre les 2 mortiers dans le cas des éprouvettes MC. Dans les deux autres cas, la valeur de  $E_{corr}$  est inférieure à 1 V vs Ag/AgCl, ce qui est suffisamment éloigné des valeurs usuelles de potentiel de l'acier dans le béton armé pour justifier l'usage des anodes Galvastar<sup>®</sup> en PCCG.



Figure 4.11 : Courbes de polarisation des anodes Galvastar enrobées des mortiers MS, MA et MC



Figure 4.12 : Influence du mortier d'enrobage sur les propriétés électrochimiques des anodes Galvastar

En observant attentivement les propriétés électrochimiques, on note cependant que les paramètres  $i_{corr}$  et  $\beta_a$  sont favorablement influencés par la présence du mortier d'activation. Celuici tend en effet à améliorer les performances de l'anode : la valeur de  $i_{corr}$  double entre les échantillons MS et MA et la valeur de  $\beta_a$  diminue. Ces deux effets se conjuguent pour accroitre la raideur de la branche anodique de la courbe de polarisation, et de fait, améliorent la capacité de l'anode à fournir un courant de protection significatif. Ces effets semblent cependant plus modérés pour les éprouvettes MC, bien que le zinc soit directement au contact du mortier d'activation :  $i_{corr}$  n'évolue pas et  $\beta_a$  diminue faiblement. Il est possible qu'un éventuel effet de potentiel de jonction soulevé plus haut biaise l'analyse ici.

Les courbes de polarisation obtenues à l'état initial et à l'état vieilli sur les éprouvettes MS sont représentées sur un même graphique à titre de comparaison (Figure 4.13). Celles-ci sont affichées selon les modes de représentation linéaire et semi-logarithmique i-E.



Figure 4.13 : Comparaison des courbes de polarisation aux états initial et vieilli des anodes Galvastar (MS)

Le potentiel  $E_{corr}$  à l'état vieilli est proche de celui caractérisant l'état initial, quoiqu'inférieur de plusieurs mV. On note en revanche un effet assez marqué du vieillissement des anodes Galvastar sur leur comportement électrochimique. A l'instar de ce que Garcia a observé sur les anodes ZLA<sup>®</sup> [60], la courbe de polarisation de l'anode Galvastar est significativement plus raide à l'état initial. La densité de courant  $i_{corr}$  diminue en effet d'un facteur 4 environ par l'effet de vieillissement. De même, le vieillissement induit une augmentation du coefficient de Tafel anodique. Ces 2 effets conjugués du vieillissement conduisent à une diminution de raideur de la branche anodique de la courbe et une capacité moindre de l'anode à fourbir du courant de protection.

On présente ensuite les courbes de polarisation obtenues à l'état initial et à l'état vieilli sur les éprouvettes MC (Figure 4.14). L'ensemble des paramètres ajustés lors de ces essais de relatif au vieillissement sont résumés dans la Figure 4.15.



*Figure 4.14 : Comparaison des courbes de polarisation aux états initial et vieilli des anodes Galvastar (MC)* 

On observe qualitativement le même effet de vieillissement sur les éprouvettes MC, s'agissant de la diminution de raideur de la courbe de polarisation. Cependant, ce phénomène est davantage prononcé dans ce cas. La densité de courant  $i_{corr}$  diminue sensiblement et le coefficient de Tafel anodique  $\beta_a$  augmente de manière importante, ces deux effets se conjuguant pour atténuer significativement la raideur anodique de la courbe de polarisation.

Par ailleurs, on observe que le vieillissement conduit également à une diminution significative du potentiel  $E_{corr}$  de plus de 200 mV. Ce potentiel était relativement élevé à l'initial, effet possiblement imputable à l'existence d'un potentiel de jonction à l'interface entre les 2

mortiers. Pour mémoire, les valeurs  $E_{corr}$  des éprouvettes MS et MA avoisinaient -1 V vs Ag/AgCl. Le vieillissement des anodes en configuration MC conduit ainsi à une évolution de leur potentiel vers des valeurs plus en accord avec le retour d'expérience. Cette évolution peut s'expliquer par une atténuation progressive de l'effet de potentiel de jonction à l'interface entre les deux mortiers. A l'état initial, il existe une différence nette de contexte électrolytique de part et d'autre de l'interface, se traduisant par un potentiel de jonction significatif. Au cours du temps, les échanges ioniques entre les deux mortiers tendent probablement à atténuer ce contraste électrolytique et, de fait, le potentiel de jonction. Cette discussion constitue une hypothèse de travail, non vérifiée ici, mais réaliste.



Figure 4.15 : Influence du vieillissement sur les propriétés électrochimiques des anodes Galvastar MS et MC

De façon générale, le vieillissement des anodes Galvastar n'affecte que modérément leur potentiel, mais produit une diminution de leur capacité à délivrer du courant de protection par l'effet d'atténuation de la raideur anodique de leur courbe de polarisation. Cet effet est en adéquation avec les observations de terrain réalisées par les acteurs de la profession. In situ, on note en effet systématiquement une diminution progressive du courant de protection délivré par des anodes galvaniques au cours du temps. A noter que cet effet n'est pas propre aux anodes Galvastar, il concerne l'ensemble des anodes galvaniques et est généralement pris en compte par les concepteurs. Les essais présentés ci-dessus apportent des éléments d'explication à ce phénomène connu par le biais de l'évolution du comportement électrochimique. D'un point de vue physique, l'évolution de ce comportement résulte probablement de la formation d'oxydes de zinc à l'interface zinc-mortier. L'accumulation de ces oxydes entraine alors une augmentation progressive de la résistance de transfert de charge à l'interface et une diminution de la capacité de l'anode à délivrer du courant de protection.

Dans l'ensemble, les essais réalisés ici attestent de bonnes performances des anodes Galvastar, justifiant leur utilisation en PCCG : leur potentiel  $E_{corr}$  très électronégatif, pas de palier

de passivation malgré une diminution de la raideur des courbes de polarisation lors des cent premiers jours de vieillissement. Ce phénomène peut cependant être pris en compte aisément dans une approche de CAO et les résultats obtenus montrent qu'un simple suivi de leur potentiel au cours du temps n'est pas suffisant pour contrôler leur comportement électrochimique. L'emploi du mortier d'activation étudié ne semble pas aussi décisif qu'attendu sur les échéances des essais réalisés (100 jours) : son influence sur les paramètres de Butler-Volmer à l'état initial est certes déterminante, mais il n'empêche pas la diminution de performance des anodes lors de leur vieillissement.

### 4.3.1.2 Anodes DAS

Les anodes de la gamme Galvashield DAS<sup>®</sup> de la marque Parexlanko appartiennent également à la catégorie des anodes sacrificielles. Constituées de zinc, elles sont majoritairement utilisées sur des éléments longitudinaux en raison de leur forme linéique, permettant de réaliser un dimensionnement calculé sur une portion linéaire représentative de l'élément réparé (sur un mètre linéaire de poutre, par exemple).

# 4.3.1.2.1 Éprouvettes

La longueur des anodes DAS complexifie leur étude en laboratoire. Afin de réaliser des éprouvettes de dimensions acceptables pour réaliser des essais de polarisation, mais également axisymétriques tout en étant représentatives du produit analysé, une découpe a été réalisée préalablement au coulage des éprouvettes en mortier (Figure 4.16). L'extrémité comportant les ligatures métalliques a été sciée en atelier sur une longueur de 20 cm.



Figure 4.16 : Découpe des anodes DAS pour confection des corps d'épreuve

La découpe de ces anodes permet de mettre au jour leur constitution (Figure 4.15). Il est possible d'identifier le corps en zinc au centre de la coupe, entouré d'un mortier d'enrobage activateur. Autour de celui-ci est disposée une couche spongieuse, elle-même enroulée dans une feuille métallique maintenue dans un filet en plastique à grosses mailles.





L'extrémité découpée est ensuite placée au centre d'un moule cylindrique de dimensions  $\phi = 8$  cm et L = 17 cm, puis noyée dans le mortier standard MS. En effet, la fiche technique du produit (présente en annexe) ne précise pas le caractère indispensable du recours à un mortier spécifique, celui-ci étant conseillé « en cas de nécessité ». De par leurs conditions d'emploi usuelles, les anodes DAS sont majoritairement au contact du béton de structure (mode préventif) ou de reconstitution (mode curatif).

La découpe a été réalisée de manière à ce que l'extrémité de forme singulière de l'anode émerge de l'éprouvette. De fait, la surface d'échange au sein du mortier s'apparente à un cylindre et garantit des conditions axisymétriques (Figure 4.18).



Figure 4.18 : Corps d'épreuve contenant les anodes DAS

#### 4.3.1.2.2 Courbes de polarisation

L'ajout de mortier d'activation n'ayant pas été jugée pertinente ici en raison des dispositions d'installation pratiquées sur la base des recommandations du fabriquant, seule l'influence du vieillissement sera étudiée dans cette partie. La Figure 4.19 présente les comportements électrochimiques mesurés à l'état initial et à l'état vieilli. Les paramètres des modèles de Butler-Volmer ajustés sur la base des points expérimentaux sont regroupés en Figure 4.20.

Ces résultats mettent tout d'abord en évidence une très importante diminution de la raideur de la branche anodique de la courbe de polarisation des anodes DAS après 100 jours de vieillissement. Sur la représentation linéaire, on observe un palier anodique à l'état vieilli, caractéristique d'un phénomène de passivation. Cet effet est traduit non seulement par la chute de la densité de courant i<sub>corr</sub> (-29%) mais surtout par l'augmentation du paramètre de Tafel anodique  $\beta_a$  (+800%) qui génère cette allure de courbe de métal passivé.

Par ailleurs, dans les conditions de ces essais, la valeur du potentiel libre  $E_{corr}$ , des anodes DAS se révèle particulièrement élevé à la fois à l'état initial et à l'état vieilli, pour lequel on note même une augmentation de quelques dizaines de millivolts.



Figure 4.19 : Comparaison des courbes de polarisation aux états initial et vieilli des anodes DAS



Figure 4.20 : Influence du vieillissement sur les propriétés électrochimiques des anodes DAS

À l'état initial, les réponses anodique et cathodique de l'anode DAS sont donc bien plus raides qu'à l'état vieilli. Le zinc présente donc une activité très supérieure au moment de la mise en service en comparaison de son activité à long terme. Compte tenu de l'hétérogénéité de la constitution des anodes étudiées, il est difficile d'avancer des hypothèses pour expliquer cette évolution dans l'activité électrochimique du produit. Il est seulement permis d'envisager une rapide oxydation du zinc une fois noyé dans un environnement plus alcalin et connecté à l'acier. La couche d'oxydes formée peut alors être très rapidement suffisamment dense pour ralentir la cinétique d'oxydation globale de l'anode. L'effet de vieillissement observé ici dans les conditions de cet essai semble préjudiciable dans la mesure où il s'apparente à une passivation des anodes DAS en l'absence de mortier d'activation.

[60]Les résultats exposés amènent à s'interroger sur de deux problématiques distinctes. Premièrement, la valeur mesurée du potentiel libre  $E_{corr}$  des anodes DAS est plafonnée ici à -575 mV//Ag/AgCl à l'état vieilli. Pour mémoire, le potentiel des sites d'acier actif dans les structures corrodées est du même ordre de grandeur, voire inférieur. Par principe, une anode galvanique se doit de présenter un potentiel significativement inférieur à la valeur de potentiel la plus basse dans la structure corrodée, sans quoi il est impossible d'opérer une polarisation cathodique. Dans des conditions in situ représentatives de ces essais, il est alors légitime de s'interroger sur la capacité de ce type d'anode à générer une polarisation cathodique d'un système d'acier actif. Si cette valeur de potentiel libre reflète la réalité du terrain, il serait alors préférable de réserver l'utilisation des anodes DAS à une solution préventive d'anticorrosion de réseaux d'acier passif, dont le potentiel est beaucoup plus élevé.

Deuxièmement, si avéré in situ, l'effet de passivation observé après 100 jours de vieillissement plaide en faveur de l'utilisation systématique d'un mortier d'activation. En cas de passivation, l'anode perd en effet sa capacité à délivrer du courant et de fait, à protéger la structure. Cet effet de vieillissement, plus ou moins marqué selon les anodes, pose également la

question de la planification des contrôles de performance du système anodique réalisé sur site : il semble ainsi préférable d'observer une période significative de vieillissement avant de mesurer la performance réelle à long terme des systèmes anodiques galvaniques.

# 4.3.1.3 Anodes de la gamme XP

Les anodes de la gamme Galvashield XP sont commercialisées et produites par Parexlanko. Il s'agit d'anodes à simple couche d'activation ; tout comme les DAS, celles-ci sont pré-enrobées d'un mortier activateur duquel émerge des ligatures métalliques, afin d'être fixées directement sur les armatures avant coulage ou projection du béton de réparation. Leurs dimensions leur valent d'être classées dans la catégorie des anodes ponctuelles ou discrètes.

# 4.3.1.3.1 Éprouvettes

La gamme Galvashield XP se subdivise en quatre produits : XPT, XP, XP2 et XP4, chacun possédant une géométrie et une masse de zinc propre (Tableau 4.4).

Droduit		Dimensions		Massa da zina (g)
FIOUUIL -	Hauteur (mm)	Largeur (mm)	Épaisseur (mm)	Masse de Zilic (g)
ХРТ	125	25	25	60
ХР	30	65 (diamètre)		60
XP2	80	65	30	100
XP4	120	65	30	160

*Tableau 4.4 : Dimensions et masses de zinc des anodes de la gamme XP* 

Seules les anodes XP2 seront analysées dans le cadre de cette étude. Elles présentent une géométrie parallélépipédique rectangle, présentant cependant des angles arrondis. Le noyau de zinc sacrificiel qu'elles contiennent présente la forme d'une plaque rectangulaire (Figure 4.21).



Figure 4.21 : Constitution des anodes XP2

La forme non axisymétrique des anodes de la gamme XP complexifie leur analyse. Afin de constituer un système d'étude dont les lignes de courant ont pour composante principale la direction radiale, les anodes ont été placées verticalement au centre d'éprouvettes cylindriques de dimensions 16 cm de hauteur et  $\phi = 8$  cm de diamètre (Figure 4.22). Les ligatures inférieures ont été sectionnées et les ligatures supérieures émergent des éprouvettes afin de conserver une connexion métallique au zinc.



Figure 4.22 : Corps d'épreuve contenant les anodes XP2

La fiche technique du produit étudié recommande de réaliser une immersion dans de l'eau du robinet avant utilisation. Le but de cette manipulation, d'une durée de 10 à 20 minutes, est d'activer les anodes en humidifiant au préalable le mortier d'activation. Aucune information additionnelle n'est fournie par le fabricant. L'impact de cette immersion est discuté en détail en sous-section 3.1.4 concernant l'étude des anodes de la gamme Galvashield CC.

Après activation et disposition dans les moules, le mortier MA est utilisé pour confectionner les éprouvettes conformément aux dispositions prévues par le fabricant

# 4.3.1.3.2 Surface d'échange

Si le but immédiat de cette étude est de mesurer le comportement des anodes XP, sa finalité est de pouvoir implanter ces caractéristiques dans un jumeau numérique de système de PCCG. À l'échelle d'une structure, il est impossible de modéliser avec précision la géométrie exacte de ces anodes (noyau de zinc et pré-enrobage). Une première approximation consiste considérer que la surface d'échange de l'anode correspond à sa surface extérieure.

La surface extérieure de l'anode est de 174 cm<sup>2</sup>. Cette surface sera utilisée pour effectuer la conversion du courant total mesuré en densité de courant moyenne émise à l'interface. Afin de simplifier l'implantation de cet type d'anode dans un modèle de CAO, on propose de modéliser la

géométrie par un parallélépipède rectangle de surface d'échange identique à la surface de l'anode XP. Compte tenu du procédé de mise en œuvre des anodes, l'épaisseur du pavé est fixée égale à leur épaisseur réelle. Les anodes XP sont en effet positionnées de telle sorte que l'épaisseur soit perpendiculaire au parement (Figure 4.23). L'épaisseur est donc conservée afin de garder une représentativité en termes de placement dans l'enrobage des structures pour les cas concernés.



Figure 4.23 : Positionnement des anodes et simplification géométrique proposée

Après optimisation, les dimensions proposées sont 84,5 mm de hauteur, 68,6 mm de largeur et 30 mm d'épaisseur pour une surface totale de  $S_{ext} = 173,9$  cm<sup>2</sup>.

# 4.3.1.3.3 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation mesurées sur spécimens incorporant des anodes XP2 sont présentées dans la Figure 4.24 à l'état initial et à l'état vieilli. Les paramètres des modèles de Butler-Volmer ajustés sur les mesures expérimentales sont regroupés sous la forme d'histogrammes dans la Figure 4.25.

Comme observé précédemment dans le cas des anodes Galvastar et DAS, la courbe de polarisation des anodes XP2 est plus raide à l'état initial qu'à l'état vieilli. Ici, cette perte de raideur marquée est imputable essentiellement à une importante diminution de la valeur de  $i_{corr}$ . Le coefficient de Tafel anodique  $\beta_a$  évolue peu. Le potentiel libre  $E_{corr}$  augmente quant à lui de plusieurs dizaines de mV mais demeure inférieur à -1 V vs Ag/AgCl, garantissant ainsi une force électromotrice suffisante pour imposer une polarisation cathodique significative.



Figure 4.24 : Influence du vieillissement sur la courbe de polarisation des anodes XP2



Figure 4.25 : Influence du vieillissement sur les propriétés électrochimiques des anodes XP2

La valeur de la densité de courant  $i_{corr}$  est à divisée par deux environ sous l'effet du vieillissement, tandis que les deux coefficients de Tafel augmentent. Ces deux effets se conjuguent et conduisent à la perte de raideur observée, se traduisant elle-même par une diminution de l'activité anodique, à l'instar des anodes Galvastar et DAS.

En résumé, l'association des anodes XP2 et du mortier d'activation génère une courbe de polarisation suffisamment raide et dont le potentiel libre est très bas. Ces caractéristiques confèrent aux anodes XP2 les qualités requises pour opérer une PCCG. De plus, la performance de l'anode XP2 demeure suffisante malgré le vieillissement imposé de 100 jours.

#### 4.3.1.4 Anodes de la gamme CC®

Tout comme les gammes DAS et XP, la gamme Galvashield CC est commercialisée par Parexlanko. Ces anodes sont pré-enrobées d'une couche de mortier activateur et sont de forme cylindrique. Cette gamme est subdivisée en trois produits se distinguant les uns des autres par leurs géométries : CC 65, CC 100 et CC 135 (Tableau 4.5).

Туре	Longueur (mm)	Diamètre (mm)
CC 65	62	46
CC 100	100	46
CC 135	135	29

Tableau 4.5 : Dimensions des anodes de la gamme Galvashield CC

La géométrie axisymétrique de ces anodes se prête particulièrement bien à l'analyse de leur comportement électrochimique. Cette partie de l'étude s'étendra donc à l'analyse de l'influence du mortier d'enrobage sur les performances de l'anode aux états initial et vieilli, en supplément de la comparaison des trois modèles de la gamme.

#### 4.3.1.4.1 Éprouvettes

À l'instar des autres anodes pré-enrobées, les anodes CC sont constituées d'un noyau sacrificiel en zinc, enrobé d'un mortier d'activation de caractéristiques inconnues. Le noyau des anodes CC est composé d'un empilement de disques reliés par une plaque centrale (Figure 4.26). Le nombre de disques, de diamètre  $\phi = 34$  mm (anodes CC 65 et 100), d'épaisseur 2,4 mm et espacés de 5 mm, augmente avec la longueur de l'anode. Une tige de connexion rigide émergeant du mortier activateur est solidaire du noyau.



Figure 4.26 : Constitution des anodes CC

Les éprouvettes confectionnées dans le cadre de cette étude spécifique tiennent à la fois compte de cette géométrie et du procédé d'installation détaillé dans la fiche technique de la gamme. Les instructions qu'elle contient préconisent une activation consistant à « immerger les anodes dans de l'eau propre » durant 10 à 20 minutes. Dans un second temps, les anodes sont placées dans des cavités puis scellées à l'intérieur au moyen du mortier MA (797 Galvashield). Plusieurs types d'éprouvettes sont donc préparées dans le but de dissocier les effets de chacune de ces étapes (Figure 4.27) :

- Éprouvettes standard (S) : il s'agit des anodes non activées, extraites directement de leur emballage et enrobées par une feuille métallique jouant le rôle de contre-électrode ;
- Éprouvettes activées (A) : il s'agit des anodes standard, extraites de leur emballage, activées selon le processus indiqué (immersion dans l'eau) et enrobées par une feuille métallique jouant le rôle de contre-électrode ;
- Éprouvettes enrobées de mortier simple (MS) : il s'agit d'anodes activées enrobées d'une couche de mortier classique et analysées après cure de celui-ci (28 jours en salle humide) ;
- Éprouvettes enrobées de mortier d'activation et de mortier simple (MC) : il s'agit d'anodes activées, enrobées d'une couche de mortier MA puis, après prise, d'une seconde couche de mortier MS avant de subir une cure humide.



Figure 4.27 : Catégories d'éprouvettes CC étudiées

Les éprouvettes MC reproduisent les conditions d'installation réelles, tandis que le éprouvettes MS ont pour but d'étudier l'influence du mortier d'activation. Les éprouvettes S et A ont pour seul intérêt d'étudier l'utilité de la phase de trempage.

# 4.3.1.4.2 Surface d'échange

Si l'enveloppe externe de ces anodes est des plus simples, le noyau de zinc, véritable siège de la réaction anodique, est lui bien plus complexe. À l'instar des simplifications présentées

précédemment, il est nécessaire de proposer une modélisation géométrique des anodes CC permettant de faciliter leur intégration dans un modèle de CAO ; dans le cas présent, on considère simplement que la surface d'échange de l'anode correspond à la surface cylindrique extérieure (Figure 4.28).



Figure 4.28 : Simplification de la surface extérieure utilisée

Dans le cas d'une anode CC 100, la surface réelle de zinc est de 248,7 cm<sup>2</sup> (S<sub>réelle</sub>) et la surface extérieure proposée en alternative est S<sub>ext</sub> = 177,75 cm<sup>2</sup>. Bien que cela représente une différence notable, cette problématique est contournée en considérant l'anode comme un ensemble homogène dont les paramètres de Butler-Volmer sont calculés à sa surface S<sub>ext</sub> et non à la surface du zinc qu'elle contient.

La conversion du courant total débité en densité de courant émise à l'interface sera donc réalisée en tenant compte de  $S_{ext}$  et non de  $S_{réelle}$ . Cette simplification permet donc d'implanter de simples cylindres affectés de la loi de Butler-Volmer associée lors de la CAO de systèmes de protection cathodique.

# 4.3.1.4.3 Courbes de polarisation

Le protocole de polarisation EPR est appliqué aux différentes éprouvettes ; cependant, le dispositif expérimental est adapté à la problématique des anodes A et S ; en effet, le phénomène physique étudié étant l'influence de l'étape d'immersion des éprouvettes, il est hors de question de les étudier en conditions saturées.

Comme exposé en paragraphe 3.1.4.1., les anodes sont enroulées dans une feuille métallique constituant la contre-électrode. La continuité électrolytique est assurée par un gel ionique adhésif réparti de manière homogène dans l'interstice séparant la surface extérieure de l'anode et la CE (Figure 4.29).



Figure 4.29 : Dispositif expérimental de mesure de la courbe de polarisation des anodes S et A

En revanche, la mesure de la courbe de polarisation des éprouvettes MS et MC est réalisée dans des conditions saturées, à l'instar des autres anodes galvaniques testées jusqu'ici. Le dispositif est donc identique à celui proposé pour les précédentes sections de ce chapitre (Figure 4.30).



*Figure 4.30 : Protocole de mesure de la courbe de polarisation des anodes MS et MC* 

Les courbes de polarisation obtenues pour les 4 types de spécimens sont présentées dans la figure Figure 4.31, concernant les anodes CC 65. Les paramètres des modèles de Butler-Volmer ajustés sont résumés sous la forme d'histogrammes dans la Figure 4.32. Les courbes obtenues mettent en évidence une progression cohérente des propriétés électrochimiques au fil des étapes de la préparation. Le comportement des anodes évolue en effet dans le sens de l'augmentation de la cinétique de corrosion et donc de l'activité du zinc sacrificiel à chaque étape du protocole de préparation. Dans les faits, ces gains d'activité à chaque étape se traduisent par des augmentations de raideur des courbes de polarisation. Sur les courbes en mode de représentation linéaire, on constate parfaitement l'effet de relèvement de la branche anodique induit par chaque étape de préparation, indiquant des capacités accrues à délivrer un courant de protection.

Cet accroissement de la raideur anodique est traduit quantitativement par l'augmentation forte de la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  et la diminution du coefficient de Tafel anodique  $\beta_a$ . La valeur de  $i_{corr}$  mesurée sur les éprouvettes MC est plus de dix fois supérieure à celle mesurée sur les éprouvettes S. Les coefficients de Tafel diminuent quant à eux linéairement à chaque étape du processus de préparation.

Par ailleurs, le potentiel de l'anode  $E_{corr}$  devient plus électronégatif au fil du procédé d'installation et s'établit autour de – 1 V vs Ag/AgCl après la dernière étape (MC), correspondant alors à une valeur satisfaisante pour une anode galvanique. On note que les éprouvettes S et A présente des caractéristiques de passivation (palier de la branche anodique). Cependant, une évolution nette est distinguée entre les éprouvettes A et MS, cette dernière ne présentant plus du tout ce palier passif.



Figure 4.31 : Influence de l'environnement de l'anode sur les courbes de polarisation des anodes CC 65



Figure 4.32 : Influence de l'environnement de l'anode sur les paramètres de Butler-Volmer des anodes CC 65

La seule analyse des anodes CC 65 permet d'ores et déjà de dégager une première conclusion : chaque étape du procédé présente un intérêt manifeste dans l'amélioration de la performance de l'anode. On rappelle en effet que l'augmentation de la raideur contribue à accroitre la capacité de l'anode à délivrer du courant et que la diminution de son potentiel  $E_{corr}$  favorise la polarisation de l'acier par l'effet de force électromotrice. Lorsque toutes les étapes de préparation sont réalisées, les anodes CC 65 présentent toutes les qualités requises pour opérer une protection cathodique galvanique sur un réseau d'acier dans le béton armé : potentiel suffisamment électronégatif et capacité à délivrer un courant de protection suffisant (courbe anodique raide).

Ces essais sont reproduits sur des spécimens intégrant des anodes CC 100 (Figure 4.33 et Figure 4.34) et CC 135 (Figure 4.35 et Figure 4.36). A quelques détails près, on retrouve les mêmes conclusions quant à l'effet significatif de chaque étape du processus de préparation sur l'efficacité des anodes. Chaque étape conduit à une augmentation de la raideur anodique de la courbe de polarisation et accroit la capacité à délivrer un courant de protection. Seule l'évolution du potentiel libre des anodes suit une tendance inverse par rapport aux anodes CC 65 au cours de ces essais (légère diminution), tout en restant cependant dans des gammes de valeurs satisfaisantes (de l'ordre de – 1 V vs Ag/AgCl). Au terme de ce processus, les anodes CC 100 et CC 135 présentent ainsi également les qualités attendues en matière de protection cathodique galvanique.



Figure 4.33 : Influence de l'environnement de l'anode sur les courbes de polarisation des anodes CC 100



Figure 4.34 : Influence de l'environnement de l'anode sur les propriétés électrochimiques des anodes CC 100



Figure 4.35 : Influence de l'environnement de l'anode sur les courbes de polarisation des anodes CC 135



Figure 4.36 : Influence de l'environnement de l'anode sur les propriétés électrochimiques des anodes CC 135

Cette étude concernant l'influence du mortier d'enrobage présent au contact de l'anode démontre ainsi l'utilité des préconisations fournies par le fabriquant. Cependant, afin d'en garantir la reproductibilité, il sera nécessaire dans une étude future de clarifier les mécanismes physiques d'activation des anodes.

L'effet du vieillissement a été étudié sur les anodes CC 65 en configurations MS (Figure 4.37) et MC (Figure 4.38). Les paramètres des modèles de Butler-Volmer ajustés sur les résultats expérimentaux sont résumés dans la Figure 4.39.

Après application du protocole de vieillissement, à l'instar des autres anodes galvaniques testées, on observe une diminution significative de raideur anodique de la courbe de polarisation, se traduisant par une diminution de la capacité des anodes à délivrer du courant de protection. Ici, cette baisse de raideur résulte de la conjugaison d'une baisse de la densité de courant i<sub>corr</sub> et d'une hausse du coefficient de Tafel anodique. A noter que l'effet de vieillissement est plus marqué sur les spécimens MC.

Le potentiel libre des anodes n'est quant à lui que peu affecté par le vieillissement. L'anode CC 65 est donc susceptible de générer une force électromotrice suffisante. De manière générale, malgré la baisse de raideur anodique, les anodes CC 65 conservent des qualités satisfaisantes en matière de protection cathodique galvanique.



Figure 4.37 : Comparaison des courbes de polarisation aux états initial et vieilli des anodes CC65 MS



Figure 4.38 : Comparaison des courbes de polarisation aux états initial et vieilli des anodes CC65 MC



Figure 4.39 : Influence du vieillissement sur les paramètres de Butler-Volmer des anodes CC 65 - MS et MC

### 4.3.1.5 Comparaison des comportements électrochimiques des systèmes anodiques testés

La première finalité de l'étude présentée dans ce chapitre consiste à construire une base de données électrochimiques permettant d'alimenter des jumeaux numériques de systèmes de protection cathodique dans une démarche de CAO. Les courbes de polarisation des différents systèmes anodiques testés peuvent en effet être implantées comme conditions aux limites afin de prédire et optimiser numériquement le fonctionnement d'un système de protection galvanique. Ces travaux contribuent ainsi à construire une bibliothèque paramétrique des systèmes de protection galvanique.

Dans un second temps, les expérimentations présentées dans ce chapitre permettent de confronter les performances des systèmes anodiques galvaniques usuels. Au cours du chapitre 2, la question de la durée de vie des systèmes galvaniques a été abordée : plus une anode sacrificielle débite de courant, plus sa durée de vie diminue. On peut opposer cet argument à celui de la performance : plus une anode débite de courant, plus elle est à même de protéger une structure en béton armé contre la corrosion. L'inventaire des courbes de polarisation et leur comparaison permet donc d'orienter le choix du système anodique optimal, offrant le meilleur compromis entre durée de vie (courbe de polarisation peu raide et  $E_{corr}$  élevé) et efficacité (courbe de polarisation raide et  $E_{corr}$  le plus électronégatif possible).

Les courbes de polarisation mesurées sur les différents types d'anodes sont rassemblées sur un même graphique dans la Figure 4.40. Les courbes présentées correspondent uniquement à un état vieilli, plus caractéristique du comportement à moyen/long terme des systèmes de protection cathodique galvanique. La courbe de polarisation des anodes ZLA à l'état vieilli, issue des travaux de Garcia et al. [60], est également intégrée à ces représentations afin d'étendre la portée de cette étude comparative. Ces courbes peuvent être rassemblées en trois groupes distincts.

La courbe de polarisation du ZLA, particulièrement raide et la plus électronégative, est facilement identifiable et constitue à elle seule le premier groupe. En comparaison des autres anodes, la courbe de polarisation du ZLA apparait presque infiniment raide (quasi verticale), conférant à cette anode un vrai caractère d'électrode impolarisable : capacité à produire de très fortes densités de courant pour de très faibles niveaux de polarisation (quelques millivolts). Du point de vue de la CAO, une électrode impolarisable permet de faciliter l'implémentation du jumeau numérique, car on peut restituer son comportement en imposant une simple condition de potentiel constant sur la surface anodique.



Figure 4.40 : Revue des différentes courbes de polarisation des anodes de PCCG

Le deuxième groupe est constitué par les courbes des anodes CC 65, XP 2 et Galvastar. Leurs potentiels libres  $E_{corr}$  demeure inférieur à -1 V vs Ag/AgCl, ce qui garantit des forces électromotrices suffisantes pour imposer une polarisation cathodique significative aux aciers de la structure. Elles se caractérisent en revanche par des raideurs anodiques bien plus faibles que celle relative aux anodes ZLA, impliquant une forte polarisabilité de ces anodes. L'hypothèse d'électrode impolarisable n'est donc pas valide pour ce groupe d'anodes et il est nécessaire d'implémenter leur loi de comportement électrochimique dans un jumeau numérique afin de prédire leur niveau de polarisation et d'en déduire le courant qu'elles délivrent. De fait, en comparaison du ZLA, les densités de courant délivrées par ces anodes sont plus faibles à surface anodique équivalente. Malgré cette efficacité moindre, ces anodes réunissent tout de même les qualités nécessaires pour opérer une protection cathodique galvanique.

Le troisième groupe est constitué par la courbe de polarisation des anodes DAS qui, dans les conditions d'essais réalisées ici, ne semble pas réunir les exigences requises en protection cathodique sacrificielle. Cette anode cumule ici deux inconvénients majeurs au regard de leur efficacité. Le premier inconvénient a trait à leur potentiel libre assez élevé, de l'ordre de -550 mV vs Ag/AgCl, proche du potentiel des zones d'acier actif dans la structure et induisant de fait des forces électromotrices faibles. De plus, l'essai de vieillissement réaliste pratiqué sur le spécimen DAS a conduit à une passivation clairement identifiable, qui inhibe toute capacité de cette anode à délivrer un courant de protection. Il est important de souligner que cette conclusion n'a pas de caractère définitif et demande des travaux supplémentaires afin de la confirmer ou de l'infirmer. Par ailleurs, ce résultat est relatif à des conditions d'essais spécifiques, correspondant à un couplage direct anode-mortier classique et il est probable que l'usage d'un mortier d'activation améliore significativement la performance des anodes DAS.

Cette étude présente l'intérêt de montrer que tous les systèmes anodiques sacrificiels ne sont pas équivalents en matière de performance. Bien qu'ils présentent tous une sensibilité au vieillissement, la grande majorité des systèmes sacrificiel testés réunissent les qualités requises en protection cathodique galvanique.

Cette étude n'est cependant pas exhaustive et les axes d'amélioration sont multiples, à commencer par l'influence des conditions environnementales des anodes sur leur comportement :

- La température a-t-elle un impact négligeable sur les phénomènes électrochimiques en surface des anodes de zinc, comme observé au chapitre 3 pour l'acier passif ?
- La présence de chlorures impacte-t-elle la cinétique de la réaction anodique de dissolution du zinc ? De par l'effet du champ électrique généré en protection cathodiques, les systèmes anodiques attirent les chlorures, qui peuvent présenter un caractère activateur.

# 4.3.2 Système anodique de PCCI : titane MMO

La grande majorité des systèmes de PCCI dans le béton armé utilisent le titane MMO comme support de la réaction anodique. Cette réaction, contrairement à celle mise en jeu en PCCG, ne consiste pas en la dissolution du métal support, mais en l'oxydation de la molécule d'eau en milieu basique (chapitre 1). Cette réaction n'étant pas spontanée, contrairement à la PCCG, on a recours à un générateur de courant continu imposant le sens de transport des électrons du système anodique de PCCI vers les armatures en acier. Le système anodique est en contact électrolytique direct avec un béton ou mortier de réparation classique.

La simulation numérique d'un système de PCCI est plus complexe qu'en PCCG car elle nécessite la prise en compte à la fois du comportement électrochimique du système anodique en titane MMO et de la composante électronique du circuit, incluant le générateur de courant. Des développements restent à réaliser pour produire des simulations encore plus robustes des systèmes de PCCI. Dans ce contexte, cette section apporte une contribution par l'étude de la courbe de polarisation d'un système anodique de titane MMO. Il s'agit ici simplement d'enrichir la base de données électrochimiques relative à la CAO des systèmes de protection cathodique par courant imposé.

# 4.3.2.1 Éprouvettes

On réalise des spécimens cylindriques de mortier MS contenant une anode discrète en titane MMO, régulièrement utilisée en PCCI (Figure 4.41). Ces anodes sont constituées d'un fin treillis enroulé sur lui-même ; le cylindre ainsi formé présente un diamètre de 7 mm. Le corps de l'anode est surmonté d'une « tête », comportant un support de fixation accueillant le câble de connexion reliant plusieurs anodes entre elles, une ventouse permettant la fixation des anodes dans des trous de forage, et d'une résistance de tête limitant le courant d'alimentation transmis à l'anode.



Figure 4.41 : Constitution des éprouvettes contenant les anodes en Titane MMO

# 4.3.2.2 Courbes de polarisation

Le protocole précédemment appliqué aux anodes galvaniques est également observé pour cette étude. Le dispositif de mesure comprend :

- une électrode de référence Ag/AgCl ;
- une contre-électrode en treillis titane MMO entourant l'éprouvette étudiée (CE) ;
- l'éprouvette contenant l'anode discrète en Ti MMO (Figure 4.42) en guise d'électrode travail (WE).



*Figure 4.42 : Dispositif expérimental de mesure de la courbe de polarisation du titane MMO*
La courbe de polarisation du titane MMO est représentée, après correction de chute ohmique, dans la Figure 4.43. On note ici que la surface de référence utilisée pour convertir le courant global délivré en densité de courant correspond à la surface apparente du cylindre formé par le treillis fin de l'anode discrète. Il s'agit donc d'une surface apparente, et non d'une surface réelle de titane. Les paramètres du modèle de Butler-Volmer ajusté sur la courbe de polarisation du titane MMO sont présentés dans le Tableau 4.6.



Figure 4.43 : Influence du revêtement MMO sur la courbe de polarisation du titane

La courbe de polarisation obtenue présente un aspect classique. On focalise ici l'attention uniquement sur la branche anodique de la courbe qui traduit le comportement de l'anode en titane MMO dans un système de PCCI. Le potentiel libre du système anodique s'établit à environ +25 mV vs Ag/AgCl.

On note immédiatement que la production de courant anodique nécessite une polarisation importante. Les spécifications du fabricant stipulent que ces produits en Ti MMO peuvent fournir jusqu'à 100 mA/m2 d'anode. Ici, on observe que la production de 100 mA/m2 d'anode nécessite une polarisation supérieure à + 500 mV par rapport au potentiel libre.

Ce constat traduit une grande polarisabilité des systèmes anodiques en Ti MMO. Du point de vue de la CAO, on ne peut donc pas adopter l'hypothèse d'électrode impolarisable et il est nécessaire d'implanter cette courbe de polarisation dans les jumeaux numériques de PCCI pour produire des simulations robustes. Le Ti MMO étant considéré comme inerte, on rappelle ici que la réaction anodique en jeu dans cette courbe ne correspond pas à l'oxydation du titane, mais à l'oxydation des molécules d'eau à la surface du treillis anodique.

Paramètre	Valeur	Unité
E <sub>corr</sub>	+27,5	mV vs Cu/CuSO4
i <sub>corr</sub>	0,5	mA.m <sup>-2</sup>
$\beta_{a}$	0,26	V.dec <sup>-1</sup>
$\beta_{c}$	0,18	V.dec <sup>-1</sup>

Tableau 4.6 : Paramètres de Butler-Volmer ajustés sur la courbe de polarisation expérimentale du Ti MMO

# 4.4 Conclusion

La vocation première de ce chapitre consiste à enrichir la base de données électrochimique relative au comportement des systèmes anodiques utilisés classiquement en PCCG et en PCCI. Les modèles de Butler-Volmer ajustés pour l'ensemble de systèmes anodiques éprouvés constituent ainsi des données d'entrée précieuses d'une approche de conception assistée par ordinateur des systèmes de protection cathodique de l'acier dans le béton armé.

S'agissant des systèmes anodiques sacrificiels (ou galvaniques) testés, ils présentent en grande majorité les qualités requises en PCCG. Leurs comportements sont cependant disparates, certains présentant des capacités accrues à délivrer un courant de protection important. Tous les systèmes testés sont sensibles au vieillissement, se traduisant par une diminution du courant délivré au cours du temps. Ce résultat expérimental vient confirmer les observations empiriques des acteurs de la profession in situ. Les expérimentations réalisées ici mettent également en évidence l'importance du processus de préparation des systèmes anodiques sacrificiel et en particulier de l'usage de mortier d'activation.

Enfin, la courbe de polarisation d'un système anodique de PCCI est mesurée et discutée (anode discrète en titane MMO). Une forte polarisabilité anodique est observée. En pratique, ce constat indique que les systèmes anodiques à base de Ti MMO nécessitent une polarisation significative pour délivrer les densités de courant attendues. En conséquence, il est impossible de modéliser un système anodique à base de Ti MMO comme une électrode impolarisable. Un jumeau numérique de PCCI doit donc intégrer la courbe de polarisation du système anodique pour produire des simulations robustes.



# Validation de l'approche de CAO d'un système de protection galvanique : étude d'une maquette expérimentale

L'ensemble des concepts développés au cours des chapitres précédents sont appliqués ici afin de concevoir un jumeau numérique d'un système de protection cathodique galvanique installé sur une maquette de structure instrumentée de grande dimension (voile en béton armé). La réalisation de cette maquette a été rendue possible grâce à la contribution bienveillante de l'entreprise PREGA (GA Smart Buildings) basée à Labège (France) et au soutien technique des entreprises R3S (Mazères, France), LRVision (Castanet, France) et CORROHM (Ramonville Saint-Agne, France).

Les dimensions et caractéristiques de l'acier et du béton ont pu être adaptés aux objectifs de l'étude et sont donc maîtrisées, tout comme le système de PCCG. L'instrumentation et le monitoring de la maquette ont été conçus afin de collecter divers types d'informations expérimentales destinées à :

- Appréhender expérimentalement l'effet du système de PCCG sur la structure ;
- Éprouver les effets d'origine climatique (température) sur le fonctionnement du système de PCCG ;
- Éprouver les prédictions de fonctionnement produites par le jumeau numérique.

En phase de construction de la maquette, des spécimens complémentaires ont été réalisés afin de procéder à des essais de caractérisation en laboratoire. D'autre part, un prototype d'armoire de contrôle, élaboré pour l'occasion, permet l'acquisition des données et le contrôle à distance du système de PCCG.

# 5.1 Conception et réalisation de la maquette

Cette partie présente l'ensemble des étapes de conception et de réalisation de la maquette étudiée dans ce chapitre. Les composants principaux (acier-béton) sont présentés, ainsi que les différents dispositifs d'instrumentation électrochimique et climatique, le pré-conditionnement de l'état électrochimique de l'acier et les systèmes de protection cathodique et de monitoring.

### 5.1.1 Composants principaux

La structure est un mur en béton armé. Ses dimensions extérieures sont de 4 m de longueur, 2 m de hauteur et 20 cm d'épaisseur. Le réseau d'armatures est constitué de deux treillis en acier de diamètre 7 mm et de maille 10 cm. Un enrobage de 5 cm est assuré (Figure 5.1).

Le lit d'armatures positionné près de la face équipée du système anodique de PCCG est numéroté 1 et le lit opposé (face libre) est numéroté 2. Un dispositif permettant de générer un site localisé de corrosion active sur le lit 1 est disposé du côté de la face recevant les anodes de PCCG. La zone corrodée est générée au niveau d'un croisillon d'acier du treillis du lit 1 (voir détail plus bas). Ce croisillon est préalablement découpé dans le lit 1 afin de le déconnecter du reste du ferraillage. On distingue ainsi 3 zones d'acier distinctes, toutes isolées électriquement les unes des autres : petit croisillon corrodé, lit 1 et lit 2.



Figure 5.1 : Disposition des armatures

Chacune de ces zones d'acier possède sa propre connexion électrique, constituée d'un fil électrique soudé. Ce protocole permet de mesurer les courants échangés entre les différentes zones du réseau d'acier et d'étudier comment ils sont influencés par un système de PCCG mis en œuvre à la surface du béton.

Les différentes étapes de la réalisation de cette maquette comportent (Figure 5.2) :

- La disposition des différents éléments d'acier et de l'instrumentation dans le coffrage ;
- Le coulage et la cure du béton ;
- L'installation du système anodique de PCCG ;
- La disposition en extérieur et le raccordement à l'armoire de monitoring et de contrôle de la maquette.



*Figure 5.2 : Étapes principales de la préparation de la maquette avant raccordement au système de monitoring* 

Les différents capteurs (sondes de potentiel, sondes de résistivité) sont fixés sur les deux treillis puis placés dans le coffrage positionné horizontalement. Une fois les connexions de sortie et des discontinuités électriques vérifiées rigoureusement, le béton est coulé dans le moule. Les deux lits d'acier sont séparés par des cales en polystyrène isolantes, dont la position et les dimensions sont scrupuleusement notées afin de les reproduire dans le jumeau numérique.

Après prise du béton et mise en œuvre des équipements post-prise (dispositif de corrosion du croisillon, systèmes anodiques de protection cathodique, revêtement), la structure est disposée en extérieur afin de reproduire des conditions d'exposition réelles. La face recevant les anodes de PCCG est orientée vers l'ouest et exposée au rayonnement solaire en deuxième partie de journée. La face libre est globalement protégée du rayonnement solaire direct car à l'ombre d'un bâtiment le matin.

En ce qui concerne la répartition du ferraillage, comme évoqué plus haut, une découpe est réalisée au croisement de quatre mailles du lit 1 afin d'en assurer la discontinuité électrique visà-vis du reste du ferraillage. Cette zone, qualifiée de croisillon, est destinée à être artificiellement corrodée par la suite. Le protocole de corrosion forcée est basé sur la migration locale d'ions chlorure et détaillé en section 5.1.4. L'isolation électrique du croisillon vis-à-vis du reste du ferraillage du lit 1 est réalisée à l'aide de barres de montage en fibre de verre (Figure 5.3). Les connexions électriques sont réalisées de manière robuste afin d'éviter toute perte de contact lors du coulage et du vibrage du béton.



Cales en fibre de verre



Figure 5.3 : Vues du croisillon constituant la zone corrodée

Le traitement des données requiert la connaissance de la surface développée des différents éléments en aciers de la maquette. Celle-ci est évaluée à partir du diamètre et de la longueur des barres qui les constituent. Les valeurs obtenues sont recensées dans le Tableau 5.1.

Libellé	Surface (m <sup>2</sup> )
Lit 1	3,977
Lit 2	3,981
Crochets de levage	0,211
Diagonales	0,136
Surface passive totale	8,305
Croisillon	0,00743
Surface totale	8,313

*Tableau 5.1 : Surface des éléments en acier* 

Le ferraillage a été défini de sorte que la surface d'acier à protéger contenue dans la maquette corresponde à un ratio usuel de  $1 \text{ m}^2$  de surface d'acier par  $\text{m}^2$  de parement de béton.

#### 5.1.2 Instrumentation

Le mur a été instrumenté directement dans le coffrage, avant le coulage du béton. L'instrumentation est composée de sondes et de cellules de mesure visant à réaliser un suivi complet des données électrochimiques et climatiques afin de mettre en évidence d'éventuelle corrélations.

#### 5.1.2.1 Instrumentation électrochimique

Des électrodes de référence noyées ont été disposées selon une grille de 16 zones, permettant de distinguer les réponses électrochimiques des deux lits d'armatures (Figure 5.4). Deux types d'électrodes de référence au manganèse (Mn/MnO2) ont été utilisées : des électrodes ERE20 commercialisées par Force Technogy et MN15 commercialisées par CPT. Au-delà de la surveillance du potentiel de l'acier en différents points, cet essai permet la comparaison de deux produits commerciaux. Des sondes de dépolarisation ont également été mises en œuvre afin de vérifier les performances du système de PCCG selon les critères de la norme EN ISO 12696. Celles-ci sont constituées en titane MMO et commercialisées par CPI.

Les électrodes de références et les sondes de dépolarisation sont fixées directement sur le ferraillage. Chaque lit est équipé de 4 électrodes de références et 4 sondes de dépolarisation. L'ensemble permet donc 8 mesures de potentiel par lit, soit 16 mesures en totalité.



Figure 5.4 : Disposition de l'instrumentation électrochimique

#### 5.1.2.2 Mesure de la température, de la résistivité électrique de la saturation du béton

Quatre sondes de température PT100 ont été installées dans la structure. Les capteurs sont positionnés de manière à effectuer un suivi de la température du cœur et de la surface de la structure, mais aussi à proximité de chacun des lits couches d'armature (Figure 5.5).

Un dispositif de mesure de résistivité a été conçu et implanté dans la maquette. Le dispositif développé repose sur l'émission d'un courant entre deux plaques en vis-à-vis sous l'effet d'une tension imposée (Figure 5.6). Une résistance de cellule est mesurée entre les deux plaques, puis convertie en résistivité par l'application d'un facteur géométrique estimé numériquement. Les détails techniques sont présentés en section 5.3.

Les mesures locales de résistivité peuvent ensuite être converties en degré de saturation par inversion d'une loi empirique ou d'une loi de calibration évaluée en laboratoire.



Figure 5.5 : Emplacement des sondes de température



Figure 5.6 : Cellules de mesure résistivité, permettant également d'estimer la saturation du béton

#### 5.1.3 Vérifications

Tout au long des étapes précédentes, des vérifications de continuité/discontinuité électriques sont opérées avant et après coulage du béton. On distingue plusieurs types de vérifications à réaliser :

- Non-continuité des éléments entre lit 1 et lit 2 (lits d'acier passif) ;
- Non-continuité Lit 1 Croisillon ;
- Non-continuité entre sondes de dépolarisation et acier ;
- Qualité de l'ensemble des connexions aux différents éléments.

La structure a en effet nécessité la présence d'aciers passifs supplémentaires : quatre barres diagonales et deux crochets de levage. S'il est possible d'autoriser le contact électrique entre ces pièces et l'un des lits, il est absolument indispensable qu'elles n'établissent pas une connexion d'un lit à l'autre. La solution retenue consiste à limiter la connexion des crochets au premier lit d'armatures et les barres diagonales au second.

Du fait de la proximité entre le croisillon et le ferraillage passif qui l'entoure, la noncontinuité entre ces éléments est régulièrement vérifiée afin de s'assurer que les cales maintiennent un écart suffisant. Des vérifications sont opérées par rapport au premier lit dans lequel il a été découpé, mais également au second qu'il surplombe (Figure 5.7).



Figure 5.7 : Vérification de la discontinuité entre le croisillon et le lit 2

Les sondes de dépolarisation ont été montées sur des cales en plastique afin d'assurer une distance minimale avec le lit-support, mais nécessitent tout de même des vérifications de noncontinuité avec l'acier.

Enfin, la continuité est vérifiée entre chaque élément dont la connexion a été réalisée sur place et les câbles de connexion destinés au branchement dans l'armoire de pilotage (cellules, armatures, sondes de dépolarisation).

Les vérifications ont été opérées à partir des dispositions de la norme EN ISO 12696, à savoir :

- Une non-continuité est attestée par résistance minimale d'un Ohm entre les éléments testés et une différence de potentiel par rapport à une même électrode de référence supérieure à un mV ;
- Une continuité est attestée par une résistance inférieure à un Ohm et une différence de potentiel par rapport à une même électrode de référence inférieure à un mV entre les éléments testés.

## 5.1.4 Génération d'un site de corrosion active

Après un temps de prise d'une semaine, l'acier du croisillon a été localement corrodé par la migration d'ions chlorures. La préparation du dispositif de corrosion est divisée en trois étapes (Figure 5.8) :

- Préparation d'un réservoir au droit du croisillon en ménageant une réservation spécifique à l'aide d'un masque de coffrage ;
- Migrations d'ions chlorures depuis le réservoir sous champ électrique jusqu'à initiation de la corrosion du croisillon en acier ;
- Nettoyage du réservoir puis rebouchage à l'aide d'un mortier de réparation afin de restituer un parement lisse.



Figure 5.8 : étapes successives de la génération d'un site de corrosion

La préparation du réservoir est incluse dans les plans de la maquette lors de la phase de conception : les dimensions et l'emplacement de celui-ci correspondent au croisillon découpé dans le lit 1 présenté précédemment (Figure 5.9).



Figure 5.9 : Préparation du réservoir

Le lit 1 et le croisillon sont disposés en fond de coffrage. Le réservoir est alors réalisé à l'aide d'un masque disposé au fond du coffrage au droit du croisillon : il s'agit d'un pavé de section carrée, de côté 20 cm et d'épaisseur 4 cm afin de réduire localement l'enrobage du croisillon à 1 cm. Après la prise du béton et le démoulage, le voile est levé, puis retourné de façon à disposer la face lisse de fond de coffrage en partie supérieure, faisant apparaitre le masque. Le retrait du masque laisse alors une dépression de 4 cm de profondeur en surface. Le réservoir ainsi formé est rempli de solution saline saturée afin de mettre en place le dispositif de migration (Figure 5.10).



Figure 5.10 : Dispositif de corrosion du croisillon

La migration des anions Cl- nécessite une contre-électrode et une électrode de travail toutes deux connectées à un poste d'alimentation. Dans le cas présent, l'électrode de travail correspond au croisillon et la contre-électrode est une portion de treillis en titane MMO découpée aux dimensions du réservoir. Contrairement aux branchements d'un système de protection cathodique, la borne + du générateur est connectée à la section d'acier ciblée et la CE à la borne COM. Le champ électrique généré pousse ainsi les chlorures vers l'acier du croisillon. Un ampèremètre est connecté en série afin de contrôler le courant effectif échangé dans le circuit. Une intensité variant entre 0,5 et 1 A est maintenue pendant pendant une semaine. Des mesures régulières du potentiel du croisillon par rapport aux électrodes de référence internes sont effectuées afin de détecter l'initiation de la corrosion (correspondant à une chute marquée de son potentiel). La manipulation est stoppée lorsque la valeur de potentiel atteint une valeur inférieure à -500 mV vs Cu/CuSO<sub>4</sub>. Le croisillon présentait un potentiel  $E_{corr}$  égal à -524 mV vs Cu/CuSO<sub>4</sub> lors de l'arrêt de la procédure.

Une fois l'essai de migration achevé, le réservoir est abondamment lavé et épongé afin de retirer un maximum de sel en surface. Le « spot » de corrosion ainsi généré est aussitôt connecté au ferraillage passif afin d'entretenir la cinétique de corrosion par une polarisation anodique naturelle induite par le couplage galvanique. La dépression en surface du mur est comblée à l'aide d'un mortier ordinaire afin de procéder par la suite à la mise en place du système anodique de PCCG.

### 5.1.5 Mise en œuvre du système de protection cathodique galvanique

Afin de compléter la maquette, un système de PCCG surfacique a ensuite été appliqué à la surface du béton. Le système de protection cathodique est composé de feuilles de zinc ZLA® (Zinc Layer Anode). Ce système présentant une sensibilité à l'humidité provoquant le gonflement et la

détérioration du gel ionique adhésif, il est généralement protégé par un revêtement d'étanchéité lors de sa mise en œuvre ; cette étape a également été reproduite ici.

#### 5.1.5.1 Feuilles de zinc collées en surface du béton (ZLA)

Le système de PCCG est composé de quatre bandes discontinues et connectables de ZLA dont le contact électrolytique est assuré par un gel adhésif et conducteur ionique (Figure 5.11).



Figure 5.11 : Disposition des feuilles de zinc ZLA

Le ZLA recouvre la face supérieure du voile et chaque bande est composée de deux feuilles de zinc de 25 cm d'épaisseur, se recouvrant sur quelques centimètres. Chaque bande de ZLA présente donc une surface de l'ordre de 2 m<sup>2</sup>. Des connexions à l'extrémité du mur sont aménagées par perforation du zinc et du béton au moyen de chevilles dans lesquelles sont vissés l'extrémités des câbles de connexion et assurant un contact robuste.

#### 5.1.5.2 Revêtements de protection étanches

L'installation du système anodique de PCCG a été complétée par l'application d'un revêtement protecteur recouvrant le ZLA. La surface de la structure a été séparée en deux, chaque moitié étant recouverte d'un revêtement différent. Le premier revêtement est disponible sur le marché, de type résine, commercialisé par la marque PCI. Le second revêtement a été spécifiquement formulée par la société LRVision dans le but d'améliorer les propriétés de la couche d'étanchéité (Figure 5.12).

Ces revêtements ont pour principales caractéristiques l'imperméabilité à l'air et à l'eau, ainsi que leur simplicité de mise en œuvre. Le durcissement de ces résines dure quelques heures à l'air libre et leur rôle mécanique est négligeable.



*Figure 5.12 : Application de deux revêtements* 

## 5.1.6 Système de monitoring

Le système de monitoring et de contrôle est assuré par un automate prototypique pilotable à distance au moyen d'un modem 4G. Le système est capable d'effectuer en permanence les opérations suivantes :

- Suivi du courant fourni par chaque bande de ZLA ;
- Suivi du potentiel du réseau d'armatures à l'état libre et sous protection cathodique ;
- Suivi de la température mesurée en plusieurs points de la maquette ;
- Mesures régulières de résistivité électrique au cœur du béton ;
- Pilotage du système de PCCG : connexion et déconnexion, essais de dépolarisation.

L'automate constitué d'un ordinateur industriel et de l'électronique de mesure et de contrôle est installé dans une armoire étanche positionnée à côté de la maquette et à laquelle elle est connectée par des câbles conducteurs classiques, excepté pour les sondes de température PT100 (Figure 5.13).

Les raccordements sont protégés par une gaine en plastique permettant également le regroupement des différentes connexions.



Figure 5.13 : Connexion à l'armoire de contrôle et monitoring

# 5.2 Caractérisations préliminaires en laboratoire

Certaines données d'entrées du jumeau numérique ont fait l'objet d'essais préliminaires en laboratoire sur des spécimens complémentaires réalisés le jour du coulage de la maquette. Il s'agit des caractéristiques électrochimiques de l'acier et de certaines propriétés du béton.

## 5.2.1 Porosité du béton accessible à l'eau

Le modèle diffusif intégré au jumeau numérique nécessite de connaître la porosité accessible à l'eau du béton de l'ouvrage afin d'en calculer la porosité efficace  $p_{eff}$ . Pour ce faire, 6 éprouvettes cubiques complémentaires de côté 15 cm ont été confectionnées au moment du coulage de la maquette (Figure 5.14).

La porosité moyenne calculée sur la base des six éprouvettes est de 12,6 %. L'écart-type de la série de mesures est 0,2%. Cette porosité traduit un béton de bonne qualité. Il s'agit ici d'un béton prêt à l'emploi, fourni gracieusement par l'entreprise PREGA.



Figure 5.14 Éprouvettes cubiques destinées à la mesure de la porosité du béton utilisé

Ces éprouvettes sont ainsi soumises un protocole usuel consistant à les peser successivement aux états sec et saturé (Figure 5.15).



*Figure 5.15 : Protocole de détermination de la porosité accessible à l'eau* 

# 5.2.2 Caractéristiques électrochimiques de l'acier dans le béton utilisé

La construction du jumeau numérique nécessite également d'évaluer la loi de comportement électrochimique de l'acier dans le béton de la maquette. A cet effet, des éprouvettes de béton incluant une armature axiale ont été réalisées dans des moules cylindriques de 13 cm de hauteur et 8 cm de diamètre au moment du coulage. Une barre d'acier HA 16 de même nuance que celle des treillis utilisés pour la maquette est placée au centre du moule (Figure 5.16). Le démoulage a lieu 24h plus tard et les éprouvettes sont placées en salle humide pendant 28 jours.

Le protocole de polarisation EPR est ensuite appliqué pour mesurer la loi de comportement électrochimique (Figure 5.17). La courbe de polarisation obtenue est présentée dans la Figure 5.18.



Figure 5.16 : Éprouvettes de mesure de la courbe de polarisation de l'acier dans le béton de la maquette



Figure 5.17 : Dispositif de mesure de la courbe de polarisation de l'acier passif dans le béton de la maquette



Figure 5.18 : Courbe de polarisation de l'acier passif (quatre configurations)

La courbe obtenue présente des caractéristiques typiques de l'acier passif, si ce n'est que la pente de Tafel anodique est relativement faible, induisant un palier de passivité peu étendu. Le potentiel libre  $E_{corr}$  est propre à de l'acier sain et suffisamment électropositif pour garantir une force électromotrice significative vis-à-vis du système anodique de PCCG (Tableau 5.2). La faible résistivité mesurée résulte des conditions de mesure à l'état saturé.

Paramètre	Valeur	Unité	
E <sub>corr</sub>	+54	mV vs Cu/CuSO4	
i <sub>corr</sub>	0,2	mA.m <sup>-2</sup>	
$\beta_a$	0,26	V.dec <sup>-1</sup>	
$\beta_{c}$	0,15	V.dec <sup>-1</sup>	
ρ <sub>saturée</sub>	100	Ω.m	

Tableau 5.2 : Paramètres déterminés suite à l'étude en laboratoire

# 5.3 Exploitation des données expérimentales

Les données expérimentales de courant, potentiel, température et saturation collectées sont représentées dans cette partie sur une période d'acquisition s'étendant du mois de juillet au mois de décembre 2020, permettant ainsi d'appréhender des effets fluctuations saisonnières. Comme évoqué plus haut, l'état de saturation du béton est déduit de mesures de résistivité issues des sondes internes de la maquette et des mesures de laboratoire sur les spécimens spécifiques réalisés lors du coulage.

# 5.3.1 Estimation de la résistivité et de la saturation du béton par les cellules de mesure internes

Deux cellules de mesure de résistivité ont été noyées dans la maquette, centrées dans l'épaisseur du voile, l'une en partie haute (à 35 cm de la face supérieure du voile) et l'autre en partie basse (à 35 cm de la base inférieure). Chacune d'entre elles est composée de deux plaques d'environ 5 cm de côté et de 5 mm d'épaisseur. Les dimensions exactes des plaques et leur position par rapport au ferraillage sont implantées précisément dans le jumeau numérique afin de quantifier numériquement le facteur géométrique de la cellule de mesure. Le protocole consiste à appliquer une différence de potentiel entre les deux plaques de chaque cellule et de mesurer le courant total qui circule entre elles sous l'effet de cette polarisation (Figure 5.19).



Figure 5.19 : Représentation détaillée des cellules de mesure de la saturation

Les plaques sont distantes de 5 cm l'une de l'autres et leurs dos sont revêtus. Le milieu traversé entre les deux plaques est défini par sa résistivité, sa porosité et son degré de saturation. L'ensemble se trouve à une température donnée également. A l'aide du facteur géométrique calculé numériquement, on convertit la résistance mesurée en résistivité. Un suivi de la résistivité mesurée par les deux cellules au cours du temps est présenté dans la Figure 5.20.



• CELL1 • CELL2

Figure 5.20 : Suivi de la résistivité acquise par les cellules de mesure CELL1 & 2

Les valeurs obtenues montrent une augmentation progressive de la résistivité mesurée par les cellules entre l'été et l'hiver, traduisant une évolution saisonnière conforme aux attentes. En effet, conformément aux conclusions du chapitre 3, la résistivité augmente selon l'inverse de la température. Une oscillation journalière est observée également, due aux fluctuations thermiques jour-nuit. De plus, la valeur de résistivité mesurée par la cellule 1 est systématiquement supérieure à celle mesurée par la cellule 2. La cellule 2 étant à proximité du croisillon d'acier, il est possible voire probable que cette différence s'explique par l'effet des chlorures. En effet, la présence de chlorures dans l'environnement proche de la cellule 2 peut expliquer une résistivité mesurée plus faible.

Les mesures de résistivité sont ensuite tracées en fonction de la température moyenne dans le mur calculée à partir des valeurs relevées par les quatre sondes PT100 (Figure 5.21).

L'allure obtenue est semblable à celle associée à l'expression théorique présentée au chapitre 3 sur la base d'une loi d'Arrhenius (3.24).

$$\rho(\mathbf{T}, \mathbf{Sr}) = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{\mathbf{E}_a}{\mathbf{R}} \cdot \left(\frac{1}{\mathbf{T}} - \frac{1}{\mathbf{T}_0}\right)\right) \cdot \mathbf{Sr}^{-\lambda}$$
(5.1)

On cherche alors à déterminer les paramètres de ce modèle à partir de ces résultats expérimentaux. Tout d'abord, la résistivité standard  $\rho_0$  est déterminée à l'état saturé et à une température standard  $T_0$ ; cette valeur a déjà été mesurée lors des essais de polarisation en laboratoire sur les spécimens en béton armé et vaut 100  $\Omega$ .m.



Figure 5.21 : Influence de la température sur la résistivité mesurée

L'énergie d'activation peut ensuite être déterminée à partir des points expérimentaux obtenus sur la maquette au moyen d'un modèle traduisant la seule influence de la saturation sur la résistivité à 20°C. On utilise ici le modèle développé dans le cadre du projet SENSO [105] (5.2).

$$\rho(Sr) = A. (p. Sr)^{-2,53}$$
(5.2)

Pour une saturation de 100%, il vient :

$$\rho_0 = A. \, p^{-2,53} \tag{5.3}$$

À partir des valeurs de porosité et de résistivité standard calculées en partie précédentes, il est alors possible de calculer la constante A définissant la dépendance de la résistivité à la saturation du béton dans le cadre de cette étude (Tableau 5.3).

$$A = \rho_0 p^{2,53} = 0,529 \ \Omega.m \tag{5.4}$$

Le tableau suivant synthétise les résultats d'estimation de saturation dans le mur. Par rapport à la cellule 2, la cellule 1 mesure des valeurs de résistivité plus élevée. Il est donc logique qu'elle conduise à un degré de saturation plus faible. On obtient ainsi un degré de saturation moyen de 85 % dans la maquette.

	Résistivité moyenne à 20 °C	Saturation estimée à 20 °C (%)	
	(Ω.m) (Données expérimentales maquette)	Moyenne / cellule	Moyenne
CELL1	175	0,80	0.85
CELL2	130	0,90	0,05

Tableau 5.3 : Valeurs estimées de la saturation du béton à 20°C

La loi  $\rho(T, Sr = 0.85)$  (3.24) est ensuite tracée pour une valeur de  $\lambda = 2,53$  afin d'évaluer par optimisation la valeur du paramètre d'énergie d'activation E<sub>a</sub> ; celle-ci est évaluée à 19 kJ.mol<sup>-</sup> <sup>1</sup>. Le modèle ainsi ajusté est superposé au nuage de points expérimentaux dans la (Figure 5.22).

On observe une très bonne corrélation entre le nuage de points expérimentaux et le modèle ajusté, traduisant ainsi une apparente bonne robustesse de ce dernier. En tenant compte des saturations moyennes obtenues via les cellules 1 et 2, il est possible de tracer 2 modèles qui s'ajustent quasi parfaitement sur les 2 nuages de points. Cependant, afin de simplifier la construction du jumeau numérique, on conservera cette valeur moyenne de 85 % de saturation, considérée comme uniforme dans la maquette.

La Figure 5.23 affiche enfin des représentations paramétriques de la loi de résistivité ajustée, fonction de la température et de la saturation.



Figure 5.22 : Encadrement de la résistivité mesurée par deux valeurs de degré de saturation



Figure 5.23 : Loi de résistivité en fonction de la température et du degré de saturation

Après ce travail d'ajustement de modèle, l'inversion de l'équation 5.1 permet d'extraire directement le degré de saturation à partir de la résistivité du béton mesurée par les cellules et la température collectée par les sondes PT100 (Figure 5.22).

$$Sr(T) = \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{\frac{1}{2,53}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{2,53R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$
(5.5)

En résumé, l'approche permettant d'estimer le degré de saturation du béton à partir des cellules de mesure de résistivité est basée sur :

- Un calcul au moyen d'un code aux éléments finis du facteur géométrique de la cellule de mesure de résistivité ;
- Un suivi expérimental de résistivité et de température ;
- Des essais en laboratoire complémentaires ;
- Des modèles issus de la littérature, reliant résistivité, température et saturation, ajustés au béton de la maquette.

Cette démarche, synthétisée par l'organigramme suivant, permet donc le suivi en temps réel du degré de saturation du béton de la maquette (Figure 5.24).



Figure 5.24 : Calcul du degré de saturation à partir des différentes données

# 5.3.2 Influence de la température sur le courant délivré par le système de PCCG

Cette partie est focalisée sur l'influence de la température sur l'activité du système anodique de PCCG. En premier lieu, un suivi du courant de protection est présenté afin d'étudier au préalable son évolution au cours de la période d'acquisition (Figure 5.25). On remarque tout d'abord que les quatre bandes de ZLA délivrent des densités de courant très similaires. L'effet de la température apparait très nettement puisqu'on constate une diminution très significative du courant délivré entre l'été (juillet 2020) et l'hiver (décembre 2020). Par rapport à la saison chaude, le système de PCCG délivre ainsi entre 3 et 4 fois moins de courant de protection en hiver. Le courant mesuré au début de la période est en moyenne de 40 mA/m<sup>2</sup> de ZLA, tandis que sa valeur en fin d'acquisition dépasse de peu 10 mA/m<sup>2</sup>. Cette diminution du courant de protection n'est cependant pas forcément préjudiciable car la cinétique d'un système de corrosion décroit également lorsque la température diminue.



Figure 5.25 : Suivi du courant débité par chacune des bandes de ZLA

Par ailleurs, on observe également des fluctuations quotidiennes marquées, traduisant les contrastes thermiques jour-nuit. Ces contrastes étant plus importants en été, l'amplitude de ces fluctuations quotidiennes suit également une tendance saisonnière : fluctuations quotidiennes fortes en été (de l'ordre de 100 %) et beaucoup plus faibles en hiver.

Certains points relatifs à la bande 4 (bande inférieure) présentent des valeurs très basses sur la deuxième moitié de la période d'observation. Il est nécessaire de préciser que la connexion entre cette bande et l'armoire d'enregistrement a présenté des défauts au cours de l'acquisition, nécessitant une intervention sur site afin de rectifier le contact métallique entre les différents éléments.

La Figure 5.26 présente les évolutions comparées de la température et du courant de protection moyen (ensemble des 4 bandes) durant la période d'observation. Cette très forte corrélation résulte comme attendu de la baisse significative de la résistivité du béton avec la température, attestée expérimentalement en section précédente. Afin d'évaluer plus précisément cette corrélation, la densité de courant délivrée par le système anodique est tracée en fonction de la température (Figure 5.27). Le lien entre courant de protection et température est confirmé par cette représentation : la densité de courant anodique augmente quasi linéairement avec la température. De plus, l'influence thermique est très significative. Comme évoqué plus haut, lorsque la température du béton augmente de 5 à 45°C, le système anodique délivre trois à quatre fois plus de courant.



*Figure 5.26 : Suivis de la température moyenne du béton et du courant débité par l'ensemble du système de protection cathodique* 



Figure 5.27 : Influence de la température sur le courant de protection

En conclusion de ces premières analyses, une importante corrélation est observée entre l'intensité du courant de protection délivré par le système anodique de PCCG et la température du béton. La chute de température entre été et hiver induit une diminution significative du courant de protection galvanique fourni. Du point de vue des objectifs de protection cathodique de l'acier structurel, ce phénomène n'est cependant pas inquiétant pour deux raisons :

- la cinétique du système de corrosion diminue également avec la température, entrainant ainsi une baisse de la demande en courant ;
- la densité de courant délivrée en période froide demeure très significative.

Ainsi, la synchronisation naturelle du courant de protection délivré avec la demande en courant constitue probablement un avantage méconnu de la PCCG.

# 5.3.3 Influence de la température sur le potentiel mesuré par le système de références

Si le courant de protection délivré par le système anodique est sensiblement influencé par la température, il en est de même pour les valeurs de potentiel du ferraillage sous polarisation. Cette partie consiste à étudier la répercussion des conditions thermiques sur le potentiel mesuré par rapport aux différentes électrodes de références implantées dans la maquette.

Une importante dispersion des valeurs de potentiel a été remarquée avant même la mise en route du système de protection (mesures sur système libre). À courant de protection coupé et avec le spot de corrosion artificiel déconnecté du ferraillage passif, un relevé des valeurs de potentiel converties par rapport à la référence Cu/CuSO<sub>4</sub> a été réalisé (Tableau 5.4).

-	Valeurs de potentiel exprimées en mV vs Cu/CuSO4				
-	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3	Colonne 4	
	(ERE20)	(DEPOL)	(MN15)	(MN15)	
Ligne 1	-110	-96	-5	-25	
Ligne 2	-91	-159	-111	43	
Ligne 3	-275	-253	5	-28	
Ligne 4	-211	-230	-93	-83	

Tableau 5.4 : Potentiel du réseau d'acier passif seul

Afin de gommer les effets de cette dispersion et de mettre en lumière à la fois la polarisation subie par les armatures sous protection cathodique et l'influence thermique, on présente ci-après uniquement les variations de potentiel  $\Delta E(t, T)$  par rapport aux valeurs initiales locales à l'état libre (non protégé), énoncées dans le tableau précédent. Les valeurs affichées sont donc des polarisations ou surtensions par rapport aux valeurs de potentiel à l'état libre de la structure. Une étude est effectuée par type d'électrode de référence (ERE20, MN15, DEPOL).

Ces électrodes sont repérées dans la suite du mémoire par un chiffre et un nombre séparés d'un point. Le chiffre indique le lit sur lequel est positionnée l'électrode de référence {1;2} et le nombre qui le suit le numéro de l'électrode {1;16}, le positionnement de l'électrode dans la maquette, démarrant en haut à gauche et se poursuivant de gauche à droite puis ligne par ligne (Figure 5.28).



Figure 5.28 : Nomenclature des électrodes de référence

Pour chaque type de référence, le suivi de polarisation dans le temps est tracé dans un premier pendant toute la période d'observation (Figure 5.29).

La Figure 5.29 présente l'évolution des polarisations mesurées dans la colonne de gauche de la maquette au cours de la période d'observation à l'aide des électrodes ERE20. En suivant, on représente les suivis temporels de polarisation collectés par les sondes de dépolarisation (Figure 5.30) et les électrodes MN15 (Figure 5.31).

Comme attendu, les 3 types de sondes de potentiel révèlent un état de polarisation cathodique (polarisation négative) sous l'effet du couplage au système anodique de ZLA. On note cependant une grande disparité des niveaux de polarisation mesurés selon les types de sondes, . En début de période d'observation :

- Les électrodes ERE20 affichent des polarisations comprises entre -200 et -300 mV ;
- Les sondes de dépolarisation affichent des polarisations de l'ordre de -150 à -250 mV ;
- Les électrodes MN15 révèlent des polarisations comprises entre -250 et -550 mV.

Bien que n'étant pas à proprement parler des électrodes de références, les sondes de dépolarisation se caractérisent de façon contre-intuitive par des niveaux de bruits très faibles, révélés par des séries temporelles beaucoup plus nettes que les 2 autres types de capteurs. Les mesures réalisées à l'aide des électrodes de références MN15 apparaissent à l'inverse très bruitées.

On note enfin une diminution générale plus ou moins marquée de la polarisation entre l'été et l'hiver. On précise ici que lorsque les séries temporelles de polarisation cathodique remontent sur les graphiques, cela signifie une diminution de l'amplitude de polarisation (les courbes temporelles se rapprochant plus ou moins de zéro au cours du temps). Ce phénomène est cohérent avec la diminution observée du courant de protection avec la baisse des températures. Plus le courant de protection baisse, moins l'acier est polarisé. La température affecte donc également l'amplitude de polarisation des aciers. Ce phénomène est d'ailleurs observable non seulement sur les cycles thermiques saisonniers, mais également lors des cycles jour-nuit apparaissant nettement sur les signaux temporels.



• ERE20 1.1 • ERE20 1.5 • ERE20 1.9 • ERE20 1.13

*Figure 5.29 : Suivi de polarisation de la cage d'armatures par rapport aux références ERE20* 



• DEPOL 2.2 • DEPOL 2.6 • DEPOL 2.10 • DEPOL 2.14

Figure 5.30 : Suivi de polarisation de la cage d'armatures par rapport aux sondes de dépolarisation



```
• MN15 1.3 • MN15 2.4 • MN15 1.7 • MN15 2.8 • MN15 1.11 • MN15 2.12 • MN15 1.15 • MN15 2.16
```

Figure 5.31 : Suivi de polarisation de la cage d'armatures par rapport aux références MN15

Afin d'étayer cette dépendance thermique du potentiel des aciers, les relations entre polarisation et température sont tracées dans un second temps pour les 3 types d'électrodes de références testées (Figure 5.32, Figure 5.33 et Figure 5.34).



Température moyenne (°C)

Figure 5.32 : Influence de la température sur la polarisation mesurée par les références ERE20

• ERE20 1.1 • ERE20 1.5 • ERE20 1.9 • ERE20 1.13



• DEPOL 2.2 • DEPOL 2.6 • DEPOL 2.10 • DEPOL 2.14

Figure 5.33 : Influence de la température sur la polarisation mesurée par les sondes de dépolarisation



Température moyenne (°C)

Figure 5.34 : Influence de la température sur la polarisation mesurée par les références MN15

Les tendances pressenties sur les suivis temporels précédents se confirment nettement sur ces relations entre polarisation et température. Une augmentation de température se traduit par une augmentation du niveau de polarisation cathodique des aciers. Ici aussi, on note avec intérêt le caractère synchrone spontané du niveau de polarisation cathodique appliqué et du besoin en courant de protection, plus élevé en période chaude.

Il conviendra dans une étude ultérieure d'expliquer les différences métrologiques observées entre les 3 systèmes de capteurs (amplitudes de polarisation, bruit de mesure).

## 5.3.4 Évaluation expérimentale de la performance

La section précédente montre des niveaux de polarisation compris entre -150 et -500 mV au début de la période d'acquisition (été), diminuant pour atteindre des valeurs comprises entre -50 et -200 mV en fin d'acquisition (hiver). Le réseau d'électrodes de références MN15 enregistre même une tendance à l'annulation de la polarisation du réseau d'armatures sur certains points, ce qui est contre-intuitif en raison de l'importante force électromotrice du circuit. D'autre part, le courant délivré par mètre carré d'acier est compris entre 5,85 et 48,37 mA.m<sup>-2</sup>, et donc compris voire supérieur à la gamme 2-20 mA.m<sup>-2</sup> d'acier stipulée par la norme NF EN ISO 12696 [60] dans le cadre de la protection cathodique (Figure 5.35).



*Figure 5.35 : Suivi de la densité de courant de protection totale et confrontation à la gamme recommandée par la norme NF EN ISO 12696* 

Les armatures semblent donc correctement polarisées dans la direction cathodique, mais il est nécessaire de déterminer si cette polarisation suffit à annihiler le courant de corrosion débité par le croisillon (représentant la surface active de l'ouvrage). La performance du système de protection cathodique est donc évaluée du point de vue normatif (critères de potentiel), puis de façon physique afin d'étayer les preuves d'efficacité (études des courants).

#### 5.3.4.1 Critères normatifs (potentiel)

Ces mesures ont été réalisées avant la période d'acquisition présentée précédemment afin de ne pas perturber les mesures de courant et de potentiel. Les électrodes de référence étant directement fixées sur les armatures, il n'existe pas ici d'effet de chute ohmique induisant un saut de potentiel instantané entre la valeur  $E_{ON}$ , mesurée avant coupure du circuit, et la valeur  $E_{inst,OFF}$ , mesurée juste après coupure du circuit (Figure 5.36). L'évaluation du premier critère consiste donc ici à étudier la valeur du potentiel des armatures sous polarisation ( $E_{ON} = E_{inst,OFF}$ ) et de la comparer au seuil de -720 mV vs Ag/AgCl/KCl 0,5 M. On constate immédiatement que ce critère n'est jamais vérifié :  $E_{ON} = E_{inst,OFF} > -720$  mV vs Ag/AgCl/KCl 0,5 M sur toute la période de protection



Figure 5.36 : Suivi de dépolarisation et évaluation de la performance du système

Les critères 2 et 3 sont évalués à partir de l'étude de la dépolarisation du réseau d'armatures mesurée par rapport aux 12 électrodes de référence et aux 4 sondes de dépolarisation noyées dans la maquette. Les critères 2 et 3 sont vérifiés dès  $t_{off+24h}$  et même avant pour l'ensemble du réseau de références. Les valeurs de  $\Delta E(t_{off+24h})$  sont reportées dans un même organigramme (Figure 5.37).



*Figure 5.37 : ΔE(t<sub>off+24h</sub>) mesuré par chaque élément du système de référence* 

La validation des critères 2 et 3 (pour les dépolarisations continues) signifie que l'installation de protection galvanique est considérée comme efficace au sens de la norme EN ISO 12696. A noter que la Figure 5.36 montre une importante dispersion des mesures de dépolarisation : la mesure dépend sensiblement de la position de l'électrode de référence, ce qui corrobore les résultats publiés par Laurens et al. [21].

#### 5.3.4.2 Évaluation de la performance du système par atténuation du courant de corrosion

Outre les critères de performance normatifs basés sur des mesures de potentiel, la note 10 du paragraphe 8 de la norme EN ISO 12696 [60] indique que la protection est assurée dans le cas où la densité du courant de corrosion diminue de façon significative. Le seuil normatif de courant de corrosion admissible est fixé à «  $2mA.m^{-2}$ , de préférence 1  $mA.m^{-2}$  ».

Pour des raisons techniques, le monitoring du courant de corrosion émis du croisillon (acier actif) vers le reste du ferraillage passif n'a pas pu être effectué en continu au cours de la phase d'observation de 6 mois. En revanche, des valeurs ponctuelles ont été relevées dans des conditions identiques de température :  $T_{moy} \approx 20^{\circ}$ C.

La valeur du courant de corrosion mesurée, hors protection (système libre), entre le croisillon corrodé et les 2 lits d'acier passif constitue la mesure de référence. Ce courant galvanique échangé est ensuite mesuré, sous protection, pour des configurations variables du système anodique de ZLA. Les configurations testées sont donc les suivantes :

- Déconnexion des quatre bandes ZLA : système libre (hors protection = courant de corrosion maximal);
- Une bande connectée : système de PCCG partiel, positions variables de 1 (bande du haut) à 4 (bande du bas);
- Quatre bandes connectées : système de PCCG complet.

Les valeurs d'intensité totale débitée par le croisillon vers l'ensemble du ferraillage passif dans les différentes configurations sont reportées dans le Tableau 5.5. L'intensité du courant débitée par un élément est égale à l'intégrale de la densité de courant locale sur la surface de cet élément (5.6).

$$I_i = \iint_{S_i} i_{n,i} \, dS \tag{5.6}$$

0ù :

• I<sub>i</sub> est l'intensité totale débitée par l'élément i de surface S<sub>i</sub> (A);

•  $i_{n,i}$  est la densité de courant normale à la surface débitée par un élément dS (A.m<sup>-2</sup>).

Par convention, le courant émis est cathodique s'il est négatif et anodique s'il est positif. Le courant émis par le croisillon dans le système initial est nécessairement positif, tout comme le courant de protection débité par le système de PCCG. Un courant négatif traduit un état de protection cathodique.

Système	Libre	Complet	Par	tiel
Nombre de bandes total	0	4	1	
			position	mesure
Intensité du courant en sortie du croisillon (µA)		-400 1 2 3 4	1	+630
	1650		2	+605
	+050		3	+515
			4	-350

*Tableau 5.5 : Intensité du courant en sortie du croisillon sous différentes configurations (en rouge : courant anodique = corrosion du croisillon – en bleu : courant cathodique = protection du croisillon)* 

A l'état libre (hors protection), le croisillon émet un courant de corrosion total de +650  $\mu$ A. On note immédiatement que la seule bande n°4 permet de changer le signe du courant émis par le croisillon, ce dernier étant alors en état de protection cathodique.

Ces résultats sont ensuite convertis en densités de courant, en les rapportant à la surface totale d'échange du croisillon et en supposant qu'il est intégralement corrodé. La surface calculée est de 74,3 cm<sup>2</sup>. Les valeurs de densité de courant sont alors représentées dans l'organigramme suivant pour 5 des 6 configurations précédentes (Figure 5.38).

On note que les positions 1, 2 et 3 des bandes de ZLA ne permettent pas d'inhiber significativement la corrosion du croisillon. Comme attendu, on observe cependant que l'influence d'une bande de ZLA est d'autant plus forte qu'elle est proche du site de corrosion active. Dans le cas de la bande 4, située au droit du site actif, le courant de corrosion est annihilé et la zone active fonctionne dans son domaine cathodique. Ce résultat montre ainsi l'importance du diagnostic préalable de corrosion pour orienter l'implantation des systèmes anodiques in situ.

Si cette expérience constitue une preuve irréfutable d'efficacité du système de protection, elle est cependant irréalisable sur une structure réelle.



*Figure 5.38 : Influence de la position du système de protection cathodique partiel sur la densité de courant de corrosion du croisillon* 

# 5.4 Simulations numériques

La finalité de cette étude est d'éprouver la robustesse d'une approche de CAO de la protection cathodique par une confrontation expérience-simulation. Si plusieurs études associant simulation et expérience ont déjà été menées en ce sens, une intégration de la prise en compte de la température à la fois dans les modèles et sur site grâce aux sondes PT100 constitue un point d'originalité de ces travaux.

Les résultats expérimentaux exposés en partie précédente sont comparés ci-après aux simulations issues d'un jumeau numérique de la maquette. Ce jumeau numérique reproduit la spatialité complète de la maquette et prend en compte l'influence des paramètres climatiques que sont la température et le degré de saturation du béton.

L'implémentation des caractéristiques électrochimiques des différents composants est présentée afin de compléter la description du jumeau numérique. La capacité du modèle développé à reproduire la corrélation entre données électrochimiques et données climatiques, sera évaluée.

### 5.4.1 Modèle (jumeau numérique)

Cette partie détaille la construction du jumeau numérique à partir des informations collectées au cours de ce chapitre et sur la base de la méthodologie exposée aux chapitres 1 et 2. L'implémentation des caractéristiques électrochimiques des différents composants ainsi que des champs de température, saturation, résistivité et concentration en dioxygène sera présentée.

#### 5.4.1.1 Implémentation des caractéristiques électrochimiques des composants

Dans le cadre de cette étude la distribution du courant galvanique dans le volume de béton est modélisée selon une approche tertiaire et les conditions aux limites à appliquer à la surface de l'acier répondent à la formulation de Butler-Volmer en électrode mixte pour chaque couche.

La densité de courant normal à l'interface métal-électrolyte  $i_{n,k}$  s'exprime alors selon l'équation suivante (1.83) :

$$i_{n,k} = i_{corr,k} \cdot \left( exp\left( ln(10) \cdot \frac{E - E_{corr,k}}{\beta_{a,k}} \right) - exp\left( -ln(10) \cdot \frac{E - E_{corr,k}}{\beta_{c,k}} \right) \right)$$
(5.7)

Où l'indice k fait référence au composant considéré (« p » pour l'acier passif, « a » pour l'acier actif, « z » pour le ZLA). Les quatre paramètres électrochimiques associés au modèle de Butler-Volmer ont été déterminés expérimentalement et sont détaillés dans chaque sous-partie suivante.

#### 5.4.1.1.1 Caractéristiques électrochimiques de l'acier et du système de PCCG (ZLA)

Les quatre paramètres électrochimiques de l'acier passif dans le béton ont été déterminés expérimentalement (Tableau 5.2) et la courbe de polarisation tracée dans la Figure 5.18. Ces paramètres sont implantés à l'interface acier-béton pour les éléments suivants : lit 1 (sans croisillon), lit 2, crochets, diagonales.

Une adaptation des paramètres de l'acier passif est proposée afin de modéliser le comportement de l'acier actif (croisillon). La valeur du potentiel  $E_{corr}$  est mesurée avant le lancement de la campagne expérimentale en déconnectant le croisillon du reste de du ferraillage. Les mesures sont effectuées par rapport aux électrodes les plus proches (DEPOL 2.10 - 2.14 et MN15 1.11-1.15). La moyenne de ces mesures est retenue comme valeur de  $E_{corr}$  pour la modélisation. Les paramètres  $i_{corr}$  et  $\beta_a$  sont choisis d'après les travaux de Laurens et al. [75]. Le paramètre  $\beta_c$  demeure identique à celui mesuré pour l'acier passif.

Les quatre paramètres électrochimiques du ZLA ont été déterminés expérimentalement par Garcia et al. [57] sur des dallettes en béton et l'influence du vieillissement sur le comportement de la feuille de zinc a été étudié. Les paramètres utilisés pour modéliser le système de PCCG correspondent à la courbe de polarisation du ZLA à l'état vieilli présentée dans cette étude. Ces quatre paramètres sont recensés dans un même tableau pour chaque composant (Tableau 5.6).

Paramètre	Composant			Unitó
	Acier passif	Acier actif	ZLA	– Onite
Ecorr	0,06	-0,41	-1,01	V vs Cu/CuSO4
i <sub>corr</sub>	2.10-4	0,01	0,1	A.m <sup>-2</sup>
$\beta_{\rm a}$	0,26	0,1	0,05	V.dec <sup>-1</sup>
β <sub>c</sub>	0,15	0,15	0,05	V.dec <sup>-1</sup>

Tableau 5.6 : Paramètres électrochimiques utilisés pour les composants du jumeau numérique
Afin d'illustrer comparativement le comportement électrochimique de l'acier et du ZLA, les trois courbes de polarisation de ces éléments sont tracés dans un même graphique (Figure 5.39).



Figure 5.39 : Courbes de polarisation des composants métalliques

#### 5.4.1.1.2 Implémentation

L'acier actif et passif ainsi que le ZLA sont considérés comme des conducteurs électriques parfaits. Seules les interfaces entre ces métaux et le béton ont été modélisées. Les courbes de polarisation détaillées en partie précédente ont été appliquées comme conditions de Neumann sur les surfaces attribuées (Figure 5.40). Toutes les autres frontières du domaine de calcul sont associées à des conditions d'isolation électrique.



Figure 5.40 : Implantation des caractéristiques électrochimiques de l'acier (actif/passif) et du ZLA

#### 5.4.1.2 Champs de saturation et de température

Les variables de température et de saturation sont primordiales dans la prise en compte des données climatiques dans le modèle numérique. Leur répartition est cependant considérée uniforme dans le volume de la structure. Pour mémoire, le degré de saturation a été estimé entre 80 et 90%, définissant ainsi la gamme de valeurs éprouvées dans les simulations ci-après. D'autre part, la différence de la valeur de température mesurée varie très peu en fonction de l'emplacement de la sonde. L'une d'entre elles est pourtant positionnée en surface du béton, tandis que les autres sont noyées et situées à des profondeurs variables par rapport à la surface du mur. La fluctuation de la température moyenne calculée sur la base des valeurs enregistrées par les quatre sondes représente correctement l'état thermique du béton et sera donc affectée à l'ensemble du volume. Le déphasage entre  $T_{moy}$  et chaque mesure  $T_i$  est négligeable et la différence d'amplitude très faible au niveau des points hauts – négligeable sur le reste de la période journalière (Figure 5.41).



Figure 5.41 : Déphasage et amplitude de la mesure de température en fonction de la position des sondes

#### 5.4.1.3 Champs de résistivité et de concentration en dioxygène

La résistivité est également un paramètre important dans la modélisation des systèmes électrochimiques dans le béton armé, pilotant la distribution des lignes de courant dans le volume et les cinétiques globale de corrosion, ainsi que l'effet de protection cathodique, particulièrement en PCCG. Le champ de concentration et le transport du dioxygène revêtent la même importance [19], les lignes de courant pouvant être totalement redistribuées vers des sites cathodiques éloignés du système anodique de protection. Les phénomènes de transfert de masse dans le volume sont gouvernés par la loi de Fick et le coefficient de diffusion D<sub>02</sub> définis en chapitres 1 à 3.

Le flux normal de dioxygène consommé à la surface d'acier passif (siège de la réaction cathodique)  $J_{02}$  peut alors être appliqué comme condition de Neumann à l'interface acier passifbéton (1.97).

$$J_{O_2} = D_{O_2} \frac{\partial [O_2]}{\partial n} \bigg|_{S_p} = \frac{i_c}{-4F}$$
(5.8)

0ù :

• n est la normale sortante à la surface d'acier passif S<sub>p</sub>;

i<sub>c</sub> est la densité de courant cathodique (A.m<sup>-2</sup>).

La surface passive concernée correspond à l'ensemble du ferraillage affecté des paramètres de Butler-Volmer de l'acier passif, soit la surface d'acier totale excepté le croisillon corrodé. L'apport en dioxygène est assuré dans le volume depuis la surface du béton, à l'exception de la face protégée, recouverte des deux revêtements étanches (formulations PCI et LRVision) (Figure 5.42).



Figure 5.42 : Implémentation des conditions aux limites en rapport avec le transfert diffusif

Ainsi, les faces non revêtues se voient attribuées d'une condition de Dirichlet correspondant à l'accès illimité au dioxygène contenu dans l'air extérieur :

$$[0_2] = [0_2]_{\infty} = \frac{0.21.\,\mathrm{p_{atm}}}{\mathrm{R.\,T}}.\,\mathrm{p_{eff}}$$
(5.9)

Et la face revêtue d'une condition de Neumann correspondant à un flux nul traversant le revêtement :

$$J_{O_2} = D_{O_2} \frac{\partial [O_2]}{\partial n} \bigg|_{\text{revêtement}} = 0$$
(5.10)

Le champ de concentration en dioxygène est alors défini dans les simulations numériques comme variable associée à la physique de diffusion et est restitué en tant que solution des calculs tout comme le potentiel E pour le modèle électrique ou la température T pour les modèles thermiques.

Le champ de résistivité, en revanche, est défini en amont. Il a été établi plusieurs niveaux de précision concernant le paramétrage du champ de résistivité. Le niveau choisi ici correspond à la définition de deux volumes distincts chacun affecté d'une loi de résistivité propre. On estime en effet nécessaire de distinguer le réservoir comblé par ajout de mortier poreux et donc conducteur situé sous la bande de ZLA n°4 et au droit du croisillon. Ceci peut en effet être la raison de l'importance de cette bande dans l'efficacité du système de protection cathodique démontrée en partie précédente. Celle-ci est estimée à deux fois inférieure à la résistivité du béton à conditions de température et saturation égales.

Si la résistivité est plus faible au niveau du réservoir comblé, elle doit cependant prendre en compte les effets de saturation et de température comme définis à partir des données collectées par les cellules de mesure 1 et 2. La loi de résistivité en fonction de la température et de la saturation a été calibrée expérimentalement pour le volume de béton sous la forme de paramètres  $\rho_0$ ,  $E_a$  et  $\lambda$ . Les paramètres  $E_a$  et  $\lambda$  sont conservés et la valeur de  $\rho_0$  divisée par deux pour le volume de mortier afin de représenter un électrolyte deux fois plus conducteur (Tableau 5.7).

Résistivité standard	Valeur	Unité
ρ <sub>0,1</sub>	100	Ω. m
$ ho_{0,2}$	50	

Tableau 5.7 : Définition de la résistivité dans le volume à partir du paramètre  $ho_0$ 

L'affectation de ces paramètres gouvernant les phénomènes résistifs par le biais de la loi d'Ohm locale aux deux volumes distincts est détaillée en Figure 5.43.



Figure 5.43 : Implémentation des lois de résistivité du béton et du réservoir comblé

# 5.4.2 Résultats numériques et confrontation aux observations expérimentales

Les modèles décrits précédemment sont mis en œuvre afin de réaliser plusieurs séries de simulations numériques. La robustesse des modèles est évaluée par confrontation aux données expérimentales discutées dans les sections précédentes. Les aspects évalués sont :

- Capacité à intégrer les fluctuations de saturation et de température dans le calcul du courant de protection délivré et de la polarisation du réseau d'armatures ;
- Capacité à prédire l'efficacité du système de protection par atténuation du courant de corrosion.

#### 5.4.2.1 Corrélation entre densité de courant de protection et température

L'objectif de cette partie est d'évaluer la robustesse des modèles mis en œuvre dans leur capacité à intégrer les fluctuations thermiques dans les prédictions du courant de protection reçu par l'acier. La densité de courant de protection est calculée pour une gamme de températures comprises entre 0 et 50°C et confrontée aux mesures expérimentales (Figure 5.44). Une étude paramétrique préliminaire a permis d'identifier un degré de saturation de 82% permet d'obtenir

une correspondance très satisfaisante entre résultats expérimentaux et numériques. Ce degré de saturation est conforme à la gamme de valeurs estimée précédemment.



Figure 5.44 : Influence de la température sur le courant de protection : confrontation expérience-simulations

L'évolution significative du courant de protection avec la température est reproduite ici numériquement avec un haut degré de fidélité. Ces résultats montrent une nouvelle fois la nécessité de prendre en compte l'effet de la température pour prédire plus rigoureusement le fonctionnement effectif d'un système de protection cathodique.

#### 5.4.2.2 Influence de la température sur la polarisation induite par la PCCG

Les résultats expérimentaux montrent une augmentation de la polarisation de l'acier sous protection lorsque la température du béton s'élève. La Figure 5.45 présente les polarisations mesurées et simulées en fonction de la température, relatives :

- A l'acier du lit 1, proche du système ZLA et dont les potentiels sont mesurés à l'aide d'électrodes ERE20 ;
- A l'acier du lit 2, éloigné du système ZLA et dont les potentiels sont mesurés à l'aide de sondes de dépolarisation.

On note immédiatement une très bonne robustesse du modèle dans la prédiction de la polarisation du lit 2 sur toute la gamme de température. Concernant le lit 1, la prédiction est satisfaisante dans une gamme de température allant de 20 à 40 °C. Dans cette gamme, le jumeau numérique reproduit fidèlement l'écart de polarisation entre le lit 1, proche des anodes ZLA et donc fortement polarisé, et le lit 2, plus éloigné et moins polarisé.

Dans la gamme de température de 0 à 20°C, la divergence entre les points expérimentaux du lit 1 et le modèle est assez nette et non expliquée à ce stade de l'étude. Il est cependant étonnant que les valeurs expérimentales de polarisation du lit 1 deviennent inférieures à celles du lit 2 entre 0 et 10 °C. La question de la nature des électrodes se pose alors. Le lit 2 est instrumenté à l'aide de sondes en titane MMO, alors que le lit 1 est équipé d'électrodes de référence au manganèse ERE20. Le comportement mesuré à l'aide des sondes Ti MMO est quasi linéaire sur la gamme de température testée. Quant à celui mesuré à l'aide des électrodes ERE20, il semble présenter une double pente : entre 0 et 20 °C, puis entre 20 et 40 °C.



Température moyenne (°C)

*Figure 5.45 : Influence de la température sur la polarisation des lits 1 et 2 : confrontation expériencesimulations* 

Il est intéressant de constater à ce stade que les électrodes MN15, également au manganèse semblent aussi présenter ce comportement particulier de double pente sur sensiblement les mêmes gammes de température. La Figure 5.46 présente les polarisations mesurées et simulées en fonction de la température, relatives aux lits 1 et 2, tous deux mesurés cette fois à l'aide d'électrode MN15. Ici, la double pente est visible sur les comportements des 2 lits, laissant penser qu'il s'agit probablement d'un phénomène propre à ces électrodes.

S'agissant des simulations, à l'instar des comportements mesurés par les électrodes ERE20, on observe une bonne convergence modèle-expérience dans la gamme de température s'étendant de 20 à 40 °C et une divergence nette entre 0 et 10 °C.



*Figure 5.46 : Influence de la température sur le potentiel mesuré par rapport aux références ERE20 : confrontation expérience-simulations* 

#### 5.4.2.3 Évaluation de la performance du système par atténuation du courant de corrosion

La capacité du jumeau numérique à prédire l'atténuation du courant de corrosion sous protection cathodique est évaluée ici. On simule l'étude précédente relative à l'effet de la position des bandes de ZLA sur l'atténuation du courant de corrosion. Les simulations sont réalisées pour une température de de 20°C. On note que l'obtention de la meilleure corrélation simulation-expérience est obtenue pour un degré de saturation de 77%.

Dans cette étude, le système de protection cathodique n'est composé que d'une seule bande de ZLA dont la position est variable. Le courant en sortie du croisillon est calculé dans le cas du système libre, puis sous protection dans chaque configuration afin d'apprécier la diminution du courant de corrosion sous l'effet du système de protection cathodique (Figure 5.47).

Les résultats numériques montrent un effet de la position du système de PCCG conforme aux observations expérimentales. En effet, à l'exception de la configuration en position 4, l'atténuation du courant de corrosion est bien trop faible du point de vue du critère alternatif de la norme EN ISO 12696. La densité de courant émise par le croisillon est supérieure à 70 mA.m<sup>-2</sup> dans les configurations 1 à 3. En revanche, la position 4 entraîne un changement du signe de la densité de courant du site actif.



*Figure 5.47 : Etude numérique de l'influence de la position du système de protection cathodique partiel sur la densité de courant en sortie du croisillon* 

La cohérence qualitative entre les prédictions fournies par le jumeau numérique et les résultats expérimentaux est avérée. Pour atteindre un haut degré de cohérence quantitative, le degré de saturation a dû être ajusté ici à 77 %. Au regard de la gamme de saturation estimée expérimentalement et présentée en début de chapitre (80-90%), cette valeur est proche de celle obtenue par le biais de la cellule 1 (80 %), qui mesurait des résistivités plus élevées que la cellule 2. De même, la meilleure corrélation entre densité de courant de protection et température était obtenue pour une valeur de saturation de 82 %. Comme discuté en début de chapitre, la résistivité mesurée à l'aide de la cellule 2 est sujette à caution car réalisée à proximité de la zone de migration des chlorures. Or, à degré de saturation donné, ces derniers produisent une diminution nette de la résistivité de par leur grande mobilité ionique. L'ensemble des résultats numériques et expérimentaux plaide ainsi pour une saturation moyenne de l'ordre de 80 %.

La norme EN ISO 12696 mentionne un critère de performance basé sur l'estimation de l'atténuation du courant de corrosion sous l'effet de la protection cathodique. Comme évoqué plus haut, la vérification expérimentale de ce critère est impossible en pratique. Les travaux présentés ici montrent cependant que cette information est accessible à l'aide d'un jumeau numérique électrochimique de la structure protégée. La CAO fournit ainsi des outils d'ingénierie supplémentaires aux concepteurs de solutions de protection cathodique.

### 5.5 Conclusion de l'étude

Une maquette instrumentée représentant un voile en béton armé soumis à la corrosion par contamination d'ions chlorure et équipé d'un système de protection cathodique par courant galvanique a été construite à échelle 1:1 afin de reproduire les conditions réelles de mise en œuvre in situ.

Cette campagne expérimentale à taille réelle a permis d'attester de la robustesse du concept de jumeau numérique électrochimique, permettant de prédire la valeur du champ de potentiel des armatures sous polarisation ainsi que le courant de protection délivré par un système anodique galvanique. L'instrumentation mise en œuvre sur la structure a permis de suivre en temps réel ces variables et d'en effectuer un traitement analytique. Les équipements de mesure ont permis également le suivi de données relatives aux conditions climatiques ; la température a simplement été mesurée par le biais de sondes PT100, tandis que l'état de saturation du béton a été évalué au moyen d'un procédé consistant à convertir la résistivité locale en degré de saturation.

En résumé, un jumeau numérique a été construit à partir de la configuration géométrique précise de la maquette, dont chaque étape a été maîtrisée. L'initiation de la corrosion d'un tronçon du ferraillage a été reproduite artificiellement afin de contrôler également la cinétique du système de corrosion libre. Chaque étape de la conception du jumeau a été alimentée par des données expérimentales acquises soit sur site, soit en laboratoire, ce qui a permis de réaliser des simulations numériques rigoureuses et de s'affranchir de nombreuses incertitudes rencontrées sur des structures réelles.

Dans ce contexte, les données expérimentales sont globalement reproduites numériquement avec une très bonne fidélité. La confrontation expérience-modèle a permis d'attester de la robustesse des modèles physiques existants, mais également de ceux développés au cours de ces travaux concernant l'influence des effets thermiques. L'influence non négligeable des conditions thermiques sur la cinétique globale de corrosion et de protection est prouvée à l'aide de la maquette et peut donc être reproduite numériquement sur la base de données d'entrées fiables et appropriées.

Enfin, des effets thermiques singuliers semblent également se manifester quant aux mesures de potentiel réalisées à l'aide d'électrodes au manganèse. Ce phénomène observé nécessite des investigations complémentaires afin de statuer sur son origine réelle (biais métrologique ou biais physique réel).

### Conclusion générale et perspectives

La corrosion des armatures dans le béton armé est la première cause de dégradation prématurée des ouvrages concernés et a vu à ce titre se développer de nombreuses solutions techniques pour la contrer. La protection cathodique est une des solutions afin de prévenir les risques de corrosion ou prolonger la durée de vie des structures corrodées. Cependant, la conception des systèmes de protection cathodique appliqués aux structures en béton armé s'appuie sur des règles empiriques simples essentiellement basées sur un retour d'expérience issu d'autres environnements (terre, mer). Ces règles ne sont pas réellement étayées par une description physique détaillée des phénomènes mis en jeu. Ainsi, de nombreuses dispositions de conception telles que l'emplacement du système anodique sur la structure, sa zone d'influence, ou la surface d'acier supposée être protégée sont choisies arbitrairement. Cette approche ne prend pas en compte la complexité des systèmes physiques couplés à l'œuvre dans un fonctionnement de protection cathodique et conduit de fait à exiger une compétence élevée en certification du concepteur (niveau N4 en l'occurrence), pour pallier par l'expérience, la faiblesse de la démarche de conception.

Par conséquent, l'approche actuelle de la conception de la protection cathodique ne permet pas une optimisation efficace. En effet, le béton armé est un matériau composite hétérogène multi-phases, les ouvrages concernés possèdent des géométries très variées, et la description du mécanisme de corrosion requiert le concours de plusieurs domaines scientifiques. La conception – ou *design* – des systèmes de protection cathodique nécessite donc une approche tridimensionnelle et non monodimensionnelle, permettant de reproduire la spatialité des structures et prendre en compte les différents mécanismes impliqués : chimique, physique, thermique et électrochimique.

Dans ce contexte, une approche de Conception Assistée par Ordinateur (CAO) des systèmes de protection cathodique, basée sur la modélisation numérique 3D, a été développée dans cette thèse afin d'intégrer les spécificités des ouvrages concernés. Si la CAO permet de fournir des justifications physiques sur la pertinence d'une ou plusieurs solutions techniques précises, le but à terme de cette approche est d'élaborer des jumeaux numériques capables d'expliquer et de prévoir le comportement électrochimique des structures en béton armé sous protection cathodique en temps réel.

L'approche de CAO repose sur un ensemble hybride de méthodes numériques et expérimentales dont le but est l'adaptation, au cas par cas, à toutes les spécificités des structures en béton armé. Ainsi, certaines données sont mesurées lors de protocoles de laboratoire ; d'autres, quand cela est possible, sont collectées sur le terrain afin de garantir la robustesse de l'approche de CAO. Les informations recherchées sont de nature électrochimique (état de corrosion préexistant des aciers de la structure, comportement de l'acier passif, actif, du système anodique), géométrique (configuration géométrique 3D du problème : structure, ferraillage, système anodique, conditions d'exposition des frontières) et physico-chimique (champs de résistivité, de saturation, de température et de disponibilité en dioxygène, ainsi que leurs variabilités saisonnières, voire quotidiennes). Ces éléments sont, a minima, mal pris en compte dans l'approche classique de conception, voire totalement ignorés. La CAO peut donc être opposée à

cette approche dans sa capacité à apprécier l'ensemble des facteurs influents et de les intégrer dans le processus de dimensionnement d'une solution de protection efficace et justifiée.

La thèse explore également deux pistes d'amélioration de la compréhension des phénomènes électrochimiques. La première concerne la prise en compte des effets de la température et de la saturation du béton. Les travaux présentés ont mis en évidence la faible sensibilité du comportement électrochimique de l'acier aux effets thermiques. En revanche, la résistivité du béton, paramètre primordial au sein de la cinétique du système, est à la fois nettement impactée par la température et le degré de saturation du béton.

La seconde piste étudiée dans ce mémoire est adressée aux systèmes de protection cathodique. Le comportement d'anodes sacrificielles en zinc disponibles sur le marché générique de la PCCG a été comparé à l'état initial puis vieilli, au contact de mortiers divers, ce qui permet d'établir une hiérarchie entre les différents produits. Cette étude a confirmé que la formulation du mortier au contact du zinc influençait son comportement électrochimique. Il est apparu également que le rôle principal du revêtement MMO des anodes utilisées en PCCI ne se jouait pas uniquement en termes de durabilité et de catalyse de la réaction anodique, mais également en termes de comportement électrochimique, ce qui nécessite la prise en compte de son comportement vis-à-vis du niveau de polarisation dans l'approche numérique.

Afin de mettre en application les concepts dégagés dans la thèse et développés dans la littérature scientifique, une campagne expérimentale à taille réelle a été engagée. La confrontation entre données collectées sur la maquette expérimentale et les résultats obtenus par une série de simulations numériques a permis d'attester la robustesse du jumeau numérique, permettant de prédire la valeur du champ de potentiel des armatures sous polarisation ainsi que le courant de protection débité. L'instrumentation mise en œuvre sur la maquette a permis de suivre en temps réel puis de traiter ces variables en les associant aux champs de température et de saturation. L'acquisition de données d'entrées fiables et appropriées a permis au jumeau numérique de reproduire l'influence des conditions climatiques sur la cinétique globale de corrosion et de protection.

La démarche de CAO présentée dans cette thèse et validée expérimentalement sur une maquette à l'échelle des structures en béton armé, confirme la faisabilité d'une application généralisée à l'ensemble des ouvrages en béton armé. Une adaptation à différents phénomènes rencontrés sur site, tels que la présence de structures influençantes ou de courants vagabonds, devra être envisagée mais ne modifie pas la démarche présentée.

Les principales conclusions de la thèse sont rappelées ci-après.

• Les chapitres 2, 3 et 4 exposent des résultats pouvant bénéficier d'une confrontation expérimentale finale afin d'attester de la robustesse des concepts dégagés avant leur application sur site. Ainsi la géométrie et la position du système anodique ponctuel par rapport au ferraillage peut être modélisé et remplacer les formulations analytiques approchées utilisées aujourd'hui. La mise en évidence des effets importants de la température et en particulier son influence sur la résistivité du béton est un point majeur de cette thèse. Sa prise en compte est un élément majeur de l'optimisation du fonctionnement et de la performance d'une installation de protection cathodique. La

nécessité de caractériser le comportement électrochimique des anodes ainsi que son vieillissement est également une avancée importante de ce travail.

- Les simulations numériques ont montré l'importance de la fiabilité de la mesure de la résistivité du béton. Aujourd'hui, celle-ci est estimée lors d'essais de convenance précédent la mise sous tension des installations de protection cathodique ou lors d'un diagnostic initial au moyen de techniques et d'outils inappropriés. La thèse a présenté une méthode de mesure non destructive via un point d'injection de courant dont la réponse est interprétée numériquement. Ce protocole peut être complété sous deux formes : la première, non destructive, en multipliant les points d'injection afin de proposer un champ de résistivité ou une valeur homogène moyenne plus robuste. La seconde, destructive, reposerait sur l'extraction d'une carotte de béton mise en place dans une cellule de mesure adaptée qui permettrait également la mesure du degré de saturation du béton. L'utilisation de sondes de température in-situ permettrait alors une prédiction en temps réel du comportement du système de protection cathodique.
- La corrosion sur la maquette réalisée en chapitre 5 a été initiée par migration d'ions chlorure. Une maquette dont une partie serait carbonatée pourrait compléter la campagne expérimentale. De même, le système de protection dont la structure était équipée reposait sur une technologie de PCCG. La réalisation et l'analyse d'un autre corps expérimental comportant un système de PCCI seraient judicieuses.
- Les modèles numériques présentés dans la thèse reposent sur la simplification d'un certain nombre de mécanismes étudiés.
  - Le seul mécanisme de transfert de masse pris en compte dans les simulations concerne l'oxygène. La diffusion des espèces produites ou consommées par les réactions anodique et cathodique pourrait être modélisée et l'importance de chacune d'entre elles étudiées par une confrontation expérimentale. La diffusion de l'oxygène ayant été priorisée en raison de son rôle limitant dans la réaction cathodique.
  - La taille des sites anodiques est considérée constante (pas de modification au gré des échanges électrochimiques) à la fois concernant les sites d'acier actif et les systèmes de PCCG. Ainsi, le reproche fait à l'approche actuelle d'estimation de la durée de vie des anodes sacrificielles peut être adressé aux modèles développés : la cinétique de corrosion et la taille des éléments est étroitement liée et il sera judicieux de la prendre en compte.
  - Les sites anodiques sont considérés comme de grandes surfaces affectées de la même loi de comportement électrochimique. Dans la réalité, ceux-ci sont souvent de très petite taille et sont entourés de sites passifs. À défaut d'affiner davantage la spatialisation du problème, ce qui alourdirait considérablement les simulations, un procédé d'homogénéisation pourrait être envisagé. Celui-ci viserait à définir un comportement d'ensemble homogène pouvant être affecté à une zone comportant un ensemble hétérogène de sites actifs et passifs.

- Les effets secondaires favorables et défavorables ne sont pas modélisés, au même titre que le transport d'espèces autres que l'oxygène n'est pas pris en compte. L'acidification locale sous l'effet de la réaction anodique de PCCI pourrait être représentées par la définition d'un volume affecté d'un pH plus bas à défaut de modéliser les phénomènes dans leur intégralité. La production d'ions hydroxydes lors de la réaction cathodique pourrait être prise en compte de la même manière.
- L'électrolyte au contact du métal (acier, zinc) joue un rôle prépondérant sur son comportement électrochimique, ce qui a été attesté sur des éprouvettes contenant des anodes sacrificielles en zinc. La composition du mortier constitutif de ces corps expérimentaux affecte également l'impact du vieillissement sur les caractéristiques électrochimiques des anodes. Ainsi, un mortier dit « d'activation » est fréquemment utilisé sur les chantiers de PCCG pour éviter la passivation des anodes. Une perspective de cette thèse serait la formulation de tels mortiers suivant les environnements et courants anodiques visés.
- Le vieillissement a un effet attesté sur le comportement électrochimique des anodes sacrificielles en zinc. Il sera utile également de caractériser l'évolution de la réponse électrochimique des anodes constituées de titane MMO,en lien avec les phénomènes d'acidification de l'électrolyte. Il sera ainsi important de caractériser la formation d'une couche d'oxydes à l'interface zinc/béton ou zinc/mortier. et son influence sur la réponse électrochimique de l'anode.
- L'évaluation de la performance des systèmes de protection par les critères normatifs a été brièvement confrontée aux données expérimentales. Une analyse plus poussée des facteurs influents sur la dépolarisation du réseau d'armatures permettrait de proposer un cadre à la vérification de ces critères de sorte à diminuer le niveau d'empirisme sur lequel elle repose. Cela pourrait, entre autres, comprendre l'influence de la température et de la saturation, l'impact de la position des systèmes de mesure ainsi que de la géométrie de structures-types (épaisseur variable d'un voile, etc.).
- De manière générale, l'approche de CAO présentée dans ce mémoire donne un cadre méthodologique applicable à tout facteur influent sur la cinétique des systèmes de corrosion sous protection cathodique. Ainsi, les méthodes d'acquisition de données sur site, la prise en compte des spécificités de l'ouvrage, et l'optimisation des modèles en fonction du niveau de précision recherché, peuvent être constamment améliorées et renforcées en associant données bibliographiques, protocoles expérimentaux et simulations numériques.

L'approche de CAO de la protection cathodique des ouvrages en béton armé apparait donc comme le pendant du développement des codes de calcul pour le dimensionnement ou la vérification du comportement mécanique des ouvrages. Elle apporte un complément indispensable à la démarche BIM visant à qualifier le vieillissement des ouvrages. Comme la CAO structurale, la CAO en protection cathodique peut être sujette à de nombreux développements techniques conduisant à accroître davantage la robustesse des jumeaux numériques suivant le degré de complexité des ouvrages concernés. La thèse a présenté les développements les plus indispensables au dimensionnement de systèmes de protection cathodique mais ne couvre pas encore pleinement la totalité des systèmes et des ouvrages. En outre, dans le but d'une application d'ingénierie, des compromis ont été présentés afin de se rapprocher d'un optimum entre précision et temps de calcul ; d'autres compromis peuvent encore être mis en place.

Il est souvent reproché à l'approche de CAO de ne fonctionner que dans des cas précis, sous-tendant que celle-ci ne peut être adaptée aisément aux spécificités des ouvrages et des systèmes. Cette thèse a donc montré comment prendre en compte de nombreuses données afin de garantir une souplesse d'application et une fidélité des simulations que ne permet pas l'approche générique actuelle. Dans le cas où la démarche de construction de ces modèles n'aboutit pas sur un jumeau numérique, elle permet quand même de guider davantage l'application de règles empiriques à défaut de les remplacer.

## Références

- [1] M. A. Roxburgh, S. Heeren, D. J. Huisman, and B. J. H. van Os, "Non-Destructive Survey of Early Roman Copper-Alloy Brooches using Portable X-ray Fluorescence Spectrometry," *Archaeometry*, vol. 61, no. 1, pp. 55–69, 2019, doi: 10.1111/arcm.12414.
- R. G. Ehl and A. J. Ihde, "Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights," *Journal of Chemical Education*, vol. 31, no. 5, pp. 226–232, 1954, doi: 10.1021/ed031p226.
- [3] W. LYNES, *Robert Mallet-Pioneer Corrosion Engineer*, vol. 10, no. 2. 1954.
- [4] N. Perez, Ed., "Cathodic Protection BT Electrochemistry and Corrosion Science," Boston, MA: Springer US, 2004, pp. 247–294.
- [5] R. F. STRATFULL, "Progress Report on Inhibiting the Corrosion of Steel In a Reinforced Concrete Bridge★," *Corrosion*, vol. 15, no. 6, pp. 65–68, Jun. 1959, doi: 10.5006/0010-9312-15.6.65.
- [6] R. F. Stratfull, "Experimental Cathodic Protection of a Bridge Deck," *Transportation Research Board No.*, vol. 500pp, pp. 1–15, 1974.
- [7] D. Malomo, N. Scattarreggia, A. Orgnoni, R. Pinho, M. Moratti, and G. M. Calvi, "Numerical Study on the Collapse of the Morandi Bridge," *Journal of Performance of Constructed Facilities*, vol. 34, no. 4, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1061/(ASCE)CF.1943-5509.0001428.
- [8] G. M. Calvi *et al.*, "Once upon a Time in Italy: The Tale of the Morandi Bridge," *Structural Engineering International*, vol. 29, no. 2, pp. 198–217, 2019, doi: 10.1080/10168664.2018.1558033.
- [9] D. Garcia, "Études exploratoires dédiées au diagnostic de corrosion assisté par ordinateur des structures de génie civil," 2020.
- U. M. Angst, "Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete," *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 51, no. 1, pp. 1–20, 2018, doi: 10.1617/s11527-017-1131-6.
- [11] E. Saqan and M. Nagi, "Extending the Service Life of Reinforced Concrete in the UAE Preliminary Results of Experimental Study," no. November, 2018.
- [12] Sénat, "Sécurité des Ponts: Eviter un drame," *Enregist. à la Présidence du Sénat le 26 juin 2019*, vol. 609, no. 2, 2019.
- [13] Jim tankersley, "Biden Plan Stresses Jobs, Roads and Growth," NY Times, vol. Section A, p. 1, 2021.
- [14] United Nations Environment Programme (UNEP), "Emissions gap report," 2019.
- [15] R. M. Andrew, "Global \chem{CO\_2} emissions from cement production," *Earth System Science Data*, vol. 10, no. 1, pp. 195–217, 2018, doi: 10.5194/essd-10-195-2018.
- [16] Ana Swanson, "How China used more cement in 3 years than the U.S. did in the entire 20th Century," *The Washington Post*, 2015.
- [17] United Nations Environment Programme (UNEP), "Sand and sustainability: finding new solutions for environmental governance of global sand and resources," *United Nations Environment Programme (UNEP)*, 2019.
- [18] S. A. Miller, A. Horvath, and P. J. M. Monteiro, "Impacts of booming concrete production on water resources worldwide," *Nature Sustainability*, vol. 1, no. 1, pp. 69–76, 2018, doi: 10.1038/s41893-017-0009-5.
- [19] D. Garcia, S. Laurens, and S. Panin, "A comprehensive study of the spatial distribution of the galvanic protection current supplied by zinc layer anodes applied to steel-reinforced

concrete structures," *Corrosion Science*, vol. 158, no. May, p. 108108, 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2019.108108.

- [20] E. Sassine, S. Laurens, and R. François, "Experiments and numerical simulations on impressed current cathodic protection technique applied to steel reinforced concrete structures," *Proceedings of the EUROCORR 2016*, 2016.
- [21] S. Laurens and R. Francois, "Cathodic protection in reinforced concrete structures affected by macrocell corrosion: a discussion about the significance of the protection criteria," *RILEM Technical Letters*, vol. 2, no. 0 SE-Articles, Dec. 2017, doi: 10.21809/rilemtechlett.2017.38.
- [22] J. Marchand, S. Laurens, Y. Protière, and E. Samson, "A numerical study of polarization tests applied to corrosion in reinforced concrete," *American Concrete Institute, ACI Special Publication*, vol. 2016-Janua, no. SP 312, pp. 16–26, 2016.
- [23] S. Laurens *et al.*, "Steady-state polarization response of chloride-induced macrocell corrosion systems in steel reinforced concrete - Numerical and experimental investigations," *Cement and Concrete Research*, vol. 79, no. Supplement C, pp. 272–290, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.09.021.
- [24] R. M. Cornell and U. Schwertmann, "The Iron Oxides," *The Iron Oxides*, 2003, doi: 10.1002/3527602097.
- [25] M. Stratmann and H. Streckel, "On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—II. Experimental results," *Corrosion Science*, vol. 30, no. 6, pp. 697–714, 1990, doi: https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90033-2.
- [26] R. M. Cornell, R. Giovanoli, and P. W. Schindler, "Effect of Silicate Species on the Transformation of Ferrihydrite into Goethite and Hematite in Alkaline Media," *Clays and Clay Minerals*, vol. 35, no. 1, pp. 21–28, 1987, doi: 10.1346/CCMN.1987.0350103.
- [27] Y. Tamaura, K. Ito, and T. Katsura, "Transformation of γ-FeO(OH) to Fe3O4 by adsorption of iron(II) ion on γ-FeO(OH)," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 2, pp. 189–194, 1983, doi: 10.1039/DT9830000189.
- [28] R. François, S. Laurens, and F. Deby, *La corrosion et ses conséquences sur les ouvrages en béton armé*. Toulouse, 2018.
- [29] B. Šavija and M. Luković, "Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities," *Construction and Building Materials*, vol. 117, pp. 285–301, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.138.
- [30] N. Tanaka and R. Tamamushi, "Kinetic parameters of electrode reactions," *Electrochimica Acta*, vol. 9, no. 7, pp. 963–989, Jul. 1964, doi: 10.1016/0013-4686(64)85045-3.
- [31] C. Chalhoub, R. François, D. Garcia, S. Laurens, and M. Carcasses, "Macrocell corrosion of steel in concrete: Characterization of anodic behavior in relation to the chloride content," *Materials and Corrosion*, vol. 71, no. 9, pp. 1424–1441, 2020, doi: 10.1002/maco.201911398.
- [32] V. Feliu, J. A. González, C. Andrade, and S. Feliu, "Equivalent circuit for modelling the steelconcrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions," *Corrosion Science*, vol. 40, no. 6, pp. 975–993, 1998, doi: 10.1016/S0010-938X(98)00036-5.
- [33] M. Aachib, M. Mbonimpa, and M. Aubertin, "Measurement and Prediction of the Oxygen Diffusion Coefficient in Unsaturated Media, with Applications to Soil Covers," *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 156, no. 1, pp. 163–193, Jul. 2004, doi: 10.1023/B:WATE.0000036803.84061.e5.
- [34]R. J. Millington and R. C. Shearer, "Diffusion in aggregated porous media," Soil Science, vol.111,no.6,pp.372–378,1971,[Online].Available:

https://journals.lww.com/soilsci/Citation/1971/06000/DIFFUSION\_IN\_AGGREGATED\_P OROUS\_MEDIA.7.aspx.

- [35] E. Sassine, S. Laurens, R. François, and E. Ringot, "A critical discussion on rebar electrical continuity and usual interpretation thresholds in the field of half-cell potential measurements in steel reinforced concrete," *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 51, no. 4, 2018, doi: 10.1617/s11527-018-1221-0.
- [36] J. Gulikers and B. Elsener, "Development of a calculation procedure for the statistical interpretation of the results of potential mapping performed on reinforced concrete structures," *Materials and Corrosion*, vol. 60, no. 2, pp. 87–92, 2009, doi: 10.1002/maco.200805089.
- [37] J. Helal, M. Sofi, and P. Mendis, "Non-destructive testing of concrete: A review of methods," *Electronic Journal of Structural Engineering*, vol. 14, no. 1, pp. 97–105, 2015.
- [38] J. A. González, J. M. Miranda, and S. Feliu, "Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete," *Corrosion Science*, vol. 46, no. 10, pp. 2467–2485, 2004, doi: 10.1016/j.corsci.2004.02.003.
- [39] V. Leelalerkiet, J. W. Kyung, M. Ohtsu, and M. Yokota, "Analysis of half-cell potential measurement for corrosion of reinforced concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 18, no. 3, pp. 155–162, 2004, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2003.10.004.
- [40] W. Yodsudjai and T. Pattarakittam, "Factors influencing half-cell potential measurement and its relationship with corrosion level," *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, vol. 104, pp. 159–168, 2017, doi: 10.1016/j.measurement.2017.03.027.
- [41] Y. A. Villagrán Zaccardi, A. Bértora, and A. A. di Maio, "Temperature and humidity influences on the on-site active marine corrosion of reinforced concrete elements," *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 46, no. 9, pp. 1527–1535, 2013, doi: 10.1617/s11527-012-9994-z.
- [42] Z. H. Zou, J. Wu, Z. Wang, and Z. Wang, "Relationship between half-cell potential and corrosion level of rebar in concrete," *Corrosion Engineering Science and Technology*, vol. 51, no. 8, pp. 588–595, 2016, doi: 10.1080/1478422X.2016.1167304.
- [43] B. Assouli, G. Ballivy, and P. Rivard, "Influence of environmental parameters on application of standard ASTM C876-91: Half cell potential measurements," *Corrosion Engineering Science and Technology*, vol. 43, no. 1, pp. 93–96, 2008, doi: 10.1179/174327807X214572.
- [44] R. François and G. Arliguie, "Measurements of electrode potential of concrete reinforcing bars using a bi-electrode system," 1993.
- [45] R. Francois, G. Arliguie, and D. Bardy, "Electrode potential measurements of concrete reinforcement for corrosion evaluation," *Cement and Concrete Research*, vol. 24, no. 3, pp. 401–412, 1993, [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884694901279.
- [46] B. Elsener, C. Andrade, J. Gulikers, R. Polder, and M. Raupach, "Half-cell potential measurements - Potential mapping on reinforced concrete structures," *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 36, no. 261, pp. 461–471, 2003, doi: 10.1617/13718.
- [47] M. Nakamura, "Half-cell potential measurements to assess corrosion risk of reinforcement steels in a PC bridge," no. 1, pp. 109–117.
- [48] R. Giorgini, "Issues using potential decay techniques to assess a cathodic protection system of steel in concrete caused by macrocell corrosion," *Concrete Solutions Proceedings of*

*Concrete Solutions, 5th International Conference on Concrete Repair*, pp. 189–197, 2014, doi: 10.1201/b17394-31.

- [49] M. Stern, "Closure to 'Discussion of "Electrochemical Polarization, 1. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves" [M. Stern and A. L. Geary (pp. 56–63, Vol. 104)],"" *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 104, no. 12, p. 751, 1957, doi: 10.1149/1.2428473.
- [50] C. Andrade *et al.*, "Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method," *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 37, no. 273, pp. 623–643, 2004, doi: 10.1617/13952.
- [51] P. Azarsa and R. Gupta, "Electrical Resistivity of Concrete for Durability Evaluation: A Review," Advances in Materials Science and Engineering, vol. 2017, no. February 2018, 2017, doi: 10.1155/2017/8453095.
- [52] R. Polder, R. Weydert, and M. Raupach, "RILEM TC 154-EMC: Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion : test methods for on site measurement of resistivity of concrete," *Materials and structures = Matériaux et constructions*, vol. 33, no. 234, pp. 603– 611, 2000.
- [53] Dansk Standard, "Repair of Concrete Structures to EN 1504," *Repair of Concrete Structures to EN 1504*, 2004, doi: 10.1201/b12846.
- [54] M. H. Weik and M. H. Weik, "Electrochemical Series," *Computer Science and Communications Dictionary*, pp. 489–489, 2000, doi: 10.1007/1-4020-0613-6\_5901.
- [55] J.-P. Baïlon and J.-M. Dorlot, *Des matériaux*, 3ème éditi. 2000.
- [56] Commission bâtiment, "Anodes galvaniques pour le traitement de la corrosion des armatures des constructions en béton," Paris, 2012.
- [57] D. Garcia, S. Laurens, and S. Panin, "Electrochemical behavior of zinc layer anodes used for galvanic protection of steel in reinforced concrete," *RILEM Technical Letters*, vol. 3, pp. 59– 65, Dec. 2018, doi: 10.21809/rilemtechlett.2018.68.
- [58] F. C. Strong, "Faraday's laws in one equation," *Journal of Chemical Education*, vol. 38, no. 2, p. 98, Feb. 1961, doi: 10.1021/ed038p98.
- [59] E. Sassine, "Protection cathodique du béton armé par revêtement électro-conducteur autonome," 2018.
- [60] AFNOR, *NF EN ISO 12696 Février 2017 "Protection cathodique de l'acier dans le béton."* 2017.
- [61] NACE International, "NACE SP0290-2019 'Impressed Current Cathodic Protection of Reinforcing Steel in Atmospherically Exposed Concrete Structures," 2019.
- [62] B. N. Popov and S. P. Kumaraguru, "25 Cathodic Protection of Pipelines," M. B. T.-H. of E. D. of M. (Second E. Kutz, Ed. Oxford: William Andrew Publishing, 2012, pp. 771–798.
- [63] P. Chess, G. Crevello, and P. Noyce, "Anode performance: The use of ballasted mixed metal oxide coated titanium anodes in impressed current systems installed within historic steel frame masonry clad structures," *Concrete Solutions - Proceedings of Concrete Solutions, 5th International Conference on Concrete Repair*, pp. 173–180, 2014, doi: 10.1201/b17394-29.
- [64] S. Chauhan *et al.*, "Chemical warfare agents," *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 26, no. 2, pp. 113–122, 2008, doi: 10.1016/j.etap.2008.03.003.
- [65] F. Pruckner, J. Theiner, J. Eri, and G. E. Nauer, "In-situ monitoring of the efficiency of the cathodic protection of reinforced concrete by electrochemical impedance spectroscopy,"

*Electrochimica Acta*, vol. 41, no. 7, pp. 1233–1238, 1996, doi: https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00475-0.

- [66] L. Bertolini, F. Bolzoni, P. Pedeferri, L. Lazzari, and T. Pastore, "Cathodic protection and cathodic preventionin concrete: principles and applications," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 28, no. 12, pp. 1321–1331, 1998, doi: 10.1023/A:1003404428827.
- [67] G. K. Glass and J. R. Chadwick, "An investigation into the mechanisms of protection afforded by a cathodic current and the implications for advances in the field of cathodic protection," *Corrosion Science*, vol. 36, no. 12, pp. 2193–2209, 1994, doi: https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90017-5.
- [68] L. Bertolini, P. Pedeferri, E. Redaelli, and T. Pastore, "Repassivation of steel in carbonated concrete induced by cathodic protection," *Materials and Corrosion*, vol. 54, no. 3, pp. 163– 175, Mar. 2003, doi: https://doi.org/10.1002/maco.200390036.
- [69] ASTM C876-09, "Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009, doi: 10.1520/C0876-15.
- [70] ASTM C876-15, "Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in," pp. 1–8, 2015, doi: 10.1520/C0876-15.2.
- [71] "RILEM Proceedings." https://www.rilem.net/gene/main.php?base=500218&id\_publication=46&id\_papier=3 98 (accessed Sep. 08, 2017).
- [72] Y. Schiegg, M. Büchler, and M. Brem, "Potential mapping technique for the detection of corrosion in reinforced concrete structures: Investigation of parameters influencing the measurement and determination of the reliability of the method," *Materials and Corrosion*, vol. 60, no. 2, pp. 79–86, 2009, doi: 10.1002/maco.200805042.
- [73] B. Elsener and H. Böhni, "Potential Mapping and Corrosion of Steel in Concrete," in *Corrosion Rates of Steel in Concrete*, N. S. Berke, V. Chaker, and D. Whiting, Eds. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1990, pp. 143–156.
- U. Angst and M. Büchler, "On the applicability of the Stern–Geary relationship to determine instantaneous corrosion rates in macro-cell corrosion," *Materials and Corrosion*, vol. 66, no. 10, pp. 1017–1028, Oct. 2015, doi: https://doi.org/10.1002/maco.201407997.
- [75] S. Laurens *et al.*, "Steady-state polarization response of chloride-induced macrocell corrosion systems in steel reinforced concrete - Numerical and experimental investigations," *Cement and Concrete Research*, vol. 79, no. Supplement C, pp. 272–290, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.09.021.
- [76] A. Clément, S. Laurens, G. Arliguie, and F. Deby, "Numerical study of the linear polarisation resistance technique applied to reinforced concrete for corrosion assessment," *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 16, no. 3–4, pp. 491–504, 2012, doi: 10.1080/19648189.2012.668012.
- [77] O. Poupard *et al.*, "Corrosion diagnosis of reinforced concrete beams after 40 years exposure in marine environment by non destructive tools," *Revue Européenne de Génie Civil*, vol. 11, no. 1–2, pp. 35–54, 2007, doi: 10.1080/17747120.2007.9692921.
- [78] P. Chabi, "Comparative Investigation of Detection Techniques for Chloride-induced Corrosion of Loaded Reinforced Concrete Slabs," העוטע עלון, vol. 66, no. 3, p. 212, 2012, [Online]. Available: https://www.ruor.uottawa.ca/fr/handle/10393/23170.
- [79] R. Callon, S. Daily, and M. Funahashi, "Selection Guidelines for Using Cathodic Protection Systems for Reinforced and Prestressed Concrete Structures," *Materials science*, 2004.

- [80] *TR 73 appendices Cathodic protection of steel in concrete including model specification appendices.* Camberley: Concrete Society, 2011.
- [81] AFNOR, "NF EN ISO 15257 Juillet 2017 'Protection cathodique Niveaux de compétence des personnes en protection cathodique Base pour un dispositif particulier de certification," 2017.
- [82] AFNOR, "NF EN 1504-10 Octobre 2017 "Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton - Définitions, exigences, maîtrise de la qualité et évaluation de la conformité - Partie 10 : Application sur site des produits et systèmes et c," 2017.
- [83] NACE International, "NACE TM0294-2016, 'Testing of Embeddable Impressed Current Anodes for Use in Cathodic Protection of Atmospherically Exposed Steel-Reinforced Concrete.'" 2016, Accessed: Feb. 04, 2021. [Online]. Available: https://store.nace.org/tm0294-2007-testing-of-embeddable-current-anodes.
- [84] M. Funahashi and J. B. Bushman, "Technical Review of 100 mV Polarization Shift Criterion for Reinforcing Steel in Concrete," *Corrosion*, vol. 47, no. 5, pp. 376–386, May 1991, doi: 10.5006/1.3585268.
- [85] M. Funahashi and H. Wu, "What You Need to Know About MMO Coated Metal Anodes," *NACE paper*, no. 2107, 2013, Accessed: Feb. 04, 2021. [Online]. Available: https://store.nace.org/what-you-need-to-know-about-mmo-coated-metal-anodes.
- [86] D. H. Kroon and L. M. Ernes, "MMO Coated Titanium Anodes for Cathodic Protection," NACE paper, no. 07045, 2007, Accessed: Feb. 04, 2021. [Online]. Available: https://fdocuments.in/document/07045-mmo-coated-titanium-anodes-for-cathodicprotection-51300-07045-sg.html.
- [87] J. E. Bennett and T. Turk, "Testing of Discrete Titanium Anodes for Cathodic Protection of Reinforced Concrete," *NACE paper*, no. 09224, 2009, Accessed: Feb. 04, 2021. [Online]. Available: https://store.nace.org/09224-testing-of-discrete-titanium-anodes-forcathodic-protection-of-reinforced-concrete.
- [88] AFNOR, "NF P95-101 Juin 2017 'Ouvrages d'art Réparation et renforcement des ouvrages en béton et en maçonnerie - Reprise du béton dégradé superficiellement -Spécifications relatives à la technique et aux matériaux utilisés," 2017.
- [89] AFNOR, *NF P95-102 Avril 2002 "Ouvrages d'art Réparation et renforcement des ouvrages en béton et en maçonnerie Béton projeté Spécifications relatives à la technique et aux matériaux utilisés."* 2002.
- [90] AFNOR, NF EN 14487-2 Août 2007 "Béton projeté Partie 2 : exécution." 2007.
- [91] AFNOR, "NF A05-800 Mars 2006 'Prestations de service en protection cathodique -Engagements des prestataires de service," 2006, Accessed: Feb. 04, 2021. [Online]. Available: https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-a05-800/norme-de-serviceprestations-de-service-en-protection-cathodique-engagements-des-prestataires-deservice/article/723605/fa142721.
- [92] E. Sassine, S. Laurens, R. François, and E. Ringot, "Experiments and numerical simulations on Impressed Current Cathodic Protection technique applied to steel reinforced concrete structures," *European Corrosion Congress, EUROCORR 2016*, vol. 3, pp. 2094–2103, 2016.
- [93] G. Song and A. Shayan, "Corrosion prevention of reinforced concrete structures," *Research Report ARR*, vol. 7, no. 332, pp. 1–112, 1999.
- [94] S. Laurens and R. François, "Cathodic protection in reinforced concrete structures affected by macrocell corrosion : a discussion about the significance of the protection criteria," vol. 12696, pp. 27–32, 2017.

- [95] X. Hallopeau, E. Moucadeau, R. Giorgini, O. Lesieutre, and A. Meillier, "Zinc layer anode applied on reinforced concrete structures," vol. 03004, pp. 1–6, 2019.
- [96] D. Lelièvre, "Simulation numérique des transferts de chaleur et d'humidité dans une paroi multicouche de bâtiment en matériaux biosourcés," *These*, pp. 1–183, 2016.
- [97] S. C. Kranc and A. A. Sag???s, "Detailed modeling of corrosion macrocells on steel reinforcing in concrete," *Corrosion Science*, vol. 43, no. 7, pp. 1355–1372, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0010-938X(00)00158-X.
- [98] U. Angst, Ø. Vennesland, and R. Myrdal, "Diffusion potentials as source of error in electrochemical measurements in concrete," *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 42, no. 3, pp. 365–375, 2009, doi: 10.1617/s11527-008-9387-5.
- [99] M. Pour-Ghaz, O. B. Isgor, and P. Ghods, "The effect of temperature on the corrosion of steel in concrete. Part 1: Simulated polarization resistance tests and model development," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 2, pp. 415–425, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.CORSCI.2008.10.034.
- [100] B. Elsener, "Corrosion rate of steel in concrete—Measurements beyond the Tafel law," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 12, pp. 3019–3033, 2005, doi: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.06.021.
- [101] L. B. Kriksunov, "The temperature dependence of the Tafel slope for parallel electrochemical reactions," *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 15, pp. 2553–2555, 1995, doi: https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00132-X.
- [102] E. Gileadi, "Anomalous Temperature Dependence of the Tafel Slope," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 134, no. 1, pp. 117–120, 1987, doi: 10.1149/1.2100386.
- [103] B. E. Conway, D. F. Tessier, and D. P. Wilkinson, "Temperature Dependence of the Tafel Slope and Electrochemical Barrier Symmetry Factor, β, in Electrode Kinetics," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 136, no. 9, pp. 2486–2493, 1989, doi: 10.1149/1.2097440.
- [104] R. Sander, "Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, no. 8, pp. 4399–4981, Apr. 2015, doi: 10.5194/acp-15-4399-2015.
- [105] U. de Toulouse, "Projet ANR SENSO Stratégie d'Evaluation Non destructive pour la Surveillance des Ouvrages en béton," 2009.