



Études exploratoires dédiées au diagnostic de corrosion assisté par ordinateur des structures de génie civil

David Garcia

► To cite this version:

David Garcia. Études exploratoires dédiées au diagnostic de corrosion assisté par ordinateur des structures de génie civil. Génie civil. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30247 . tel-03228595

HAL Id: tel-03228595

<https://theses.hal.science/tel-03228595>

Submitted on 18 May 2021

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

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



THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

**Présentée et soutenue par
David GARCIA**

Le 17 décembre 2020

**Études exploratoires dédiées au diagnostic de corrosion
assisté par ordinateur des structures de génie civil**

École doctorale : MEGEP - Mécanique, Énergétique, Génie civil, Procédés

Spécialité : Génie civil

Unité de recherche :

**LMDC - Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de
Toulouse**

**Thèse dirigée par
Erick RINGOT et Stéphane LAURENS**

Jury

**Mme Valérie L'HOSTIS, Rapporteuse
M. Franck SCHOEFS, Rapporteur
M. Raoul FRANÇOIS, Examineur
M. Jean François BARTHÉLÉMY, Examineur
M. Jacques MARCHAND, Examineur
Mme Véronique BOUTEILLER, Examinatrice
M. Erick RINGOT, Directeur de thèse
M. Stéphane LAURENS, Co-directeur de thèse**

Membres invités

M. Laurent GAILLET, M. Bruno CAPRA, M. François CUSSIGH

Remerciements

Dans tout parcours de formation, les rencontres sont essentielles. Elles vous guident, elles éclairent notre chemin. Lors de cette thèse, j'ai pu croiser la route de nombreuses personnes. Toutes passionnées, elles ont su être à la fois des sources d'inspiration., mais elles ont su aussi éclairer ce chemin pour en faire un vrai parcours initiatique. Cette thèse m'a permis de m'enrichir en tant qu'étudiant mais aussi en tant qu'homme.

Elle m'a permis de m'appuyer sur mes connaissances pour les enrichir, mais aussi de m'éveiller à de nouvelles expériences. Aussi loin que je me souviene, j'ai toujours eu une curiosité sans limite pour les sciences. Vous avez su, vous, Messieurs les Professeurs, continuer à alimenter cette passion d'enfant.

M'appuyer sur vos savoirs, me confronter à vos connaissances m'a permis de rechercher l'excellence. Cette quête me nourrit en permanence. Elle m'a permis d'être celui que je suis. Elle continue désormais à me nourrir pour être demain toujours cet enfant émerveillé par les sciences.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, Pr. Erick Ringot, pour la confiance qu'il m'a accordée en me laissant une grande autonomie dans mes recherches. Travailler à tes côtés, a été une vraie source d'inspiration jour après jour. Tu as su me motiver, me pousser à explorer pour aller encore plus loin dans mes recherches. J'ai avancé tout au long de cette thèse avec cette impression fort agréable d'une présence bienveillante. Tu m'as aidé, stimulé. Tu m'as transmis une chose essentielle : apprendre pour comprendre ne sert à rien si on ne peut pas partager cette compréhension des choses, des phénomènes.

Mes pensées vont ensuite vers mon co-encadrant, Dr. Stéphane Laurens. Il m'a accompagné et conseillé tout au long de cette thèse. Étudiant, lors d'un projet sur la géométrie fractale, tu m'as donné un cours passionnant, un de ces cours dont on se souvient toute sa vie. Quelques années plus tard, j'ai cette chance de finir mon parcours scolaire à tes côtés. Ta passion est toujours là...

Ton expertise a alimenté mes réflexions. Tu as su m'accompagner pour que je n'oublie jamais une chose essentielle, donner du sens à mes travaux. Tu as été exigeant, mais si bienveillant. Ton soutien sans limite et tes encouragements m'ont permis d'aller encore plus loin, d'explorer ce domaine si complexe mais si excitant.

Je suis heureux d'avoir croisé votre route...cette route qui me permet encore aujourd'hui d'être à vos côtés pour continuer à apprendre les uns des autres dans cette nouvelle aventure qui s'annonce passionnante.

Je suis très reconnaissant envers les membres du jury qui ont accepté de participer à ma soutenance de thèse. Nos échanges, entre personnes passionnées par la science de la corrosion, ont été riches et instructifs. Je remercie mes rapporteurs, Dr. Valérie L'Hostis et Pr. Franck Schoefs, pour le grand intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de thèse. Vos remarques avisées me seront précieuses dans la poursuite de mes recherches. Apprendre des autres, se confronter aux autres pour construire ses propres pensées est essentiel. Soutenir cette thèse devant vous, a été un exercice plaisant. Débattre avec vous pendant quatre heures m'a fait presque oublier qu'il s'agissait d'une soutenance. J'ai eu un sentiment fort, celui d'avoir la chance de partager des idées avec vous.

J'ai un mot tout particulier pour Pr. Raoul François qui m'a ouvert les portes de ce domaine captivant, aussi riche qu'inexploré. Avoir ton nom posé sur la première page de mon manuscrit de thèse me remplit de fierté.

Je ne manquerai pas de remercier le Pr. Alain Sellier et l'ensemble du LMDC pour m'avoir accueilli. Il y a des lieux où on grandit, celui-là en fait partie. Nul doute que ce lien fort qui existe avec ce laboratoire est amené à se renforcer dans les années à venir.

Je tiens enfin à remercier ma famille et mes proches pour m'avoir accompagné tout au long de ce parcours scolaire et avoir guidé l'enfant vers l'homme que je suis devenu. Merci de m'avoir soutenu et avoir su trouver les mots pour me rassurer quand les décisions étaient plus difficiles à prendre. Ce manuscrit est comme un témoignage, celui de ma gratitude pour tout l'amour et le soutien que vous m'avez donné pendant toutes ces années.

Mon parcours scolaire et universitaire est jalonné de belles rencontres. Je m'engage désormais dans la vie professionnelle avec la même passion. Cette nouvelle expérience renforce encore plus mon intérêt pour la science de la corrosion. Elle me permet aussi de continuer professionnellement à côtoyer des personnes qui ont compté pour moi et qui continuent à compter. J'ai cette chance d'être désormais à côté de mes "Maîtres"

Ces remerciements ne sont pas qu'un simple exercice de style mais témoignent de ma sincère reconnaissance.

Résumé

Titre : Études exploratoires dédiées au diagnostic de corrosion assisté par ordinateur des structures de génie civil

Mots Clés : Diagnostic Assisté par Ordinateur – Modélisation multi-physique –Jumeau numérique – Corrosion de l’acier dans le béton – Corrosion initié par les chlorures – Courant vagabond

La thèse "Études exploratoires dédiées au diagnostic de corrosion assisté par ordinateur des structures de génie civil" traite de la phénoménologie et de la modélisation de la corrosion de l'acier de construction. Le poids sécuritaire, sociétal, environnemental du vieillissement des infrastructures fait de ce thème un enjeu économique majeur de développement de tout pays. Les développements proposés portent principalement sur la corrosion des armatures dans le béton armé. La corrosion des structures métalliques enterrées est également adressée concernant les problématiques relatives aux couplages galvaniques induits par l'hétérogénéité des sols et aux courants vagabonds. Les méthodes d'investigation usuelles (mesures de potentiel des aciers, de résistivité du béton ou de résistance de polarisation), jointes à des hypothèses empiriques consacrées par l'usage, conduisent à des interprétations souvent incertaines ou n'ayant qu'une valeur qualitative. L'ambition de cette thèse, motivée par les enjeux évoqués, est de montrer comment une meilleure compréhension de la physique de la corrosion, conjuguée à la puissance du calcul aux éléments finis, permet de construire des modèles élaborés et robustes, utiles pour poser un diagnostic et/ou un pronostic quantifié et fiable. La thèse est abondamment illustrée par des études de cas réels ou numériques et étayée par des essais originaux conduits en laboratoire.

Afin d'améliorer la compréhension des phénomènes prévalant dans le processus de corrosion, les concepts-clés de thermodynamique et de cinétique électrochimique sont rappelés et contextualisés. L'assemblage de différentes lois physiques, chimiques et électrochimiques permet d'élaborer une approche de modélisation avancée, intégrant notamment la diffusion du dioxygène jusqu'aux armatures en contexte insaturé, mais aussi la production et la précipitation des produits de la corrosion et leur influence sur l'équilibre dynamique d'un système de corrosion. Cette approche de modélisation, nécessairement tridimensionnelle ou a minima bidimensionnelle, donne lieu à une transcription dans un code de calcul par éléments finis. Elle est appliquée dans un premier temps à l'étude numérique d'un premier cas typique de corrosion : pile en béton armé partiellement immergée en mer. L'influence du rôle du dioxygène (disponibilité et diffusion) sur la cinétique de dissolution de l'acier et sur la nature des produits de corrosion formés est notamment étudiée.

Afin d'illustrer l'apport effectif de la modélisation 3D dans le processus de diagnostic de la corrosion, une étude de cas réelle est proposée concernant un ouvrage métallique enterré, en l'occurrence des palplanches servant au soutènement des culées d'un passage supérieur d'autoroute, situées à proximité d'une conduite enterrée sous protection cathodique. Des mesures effectuées in-situ mais aussi en laboratoire à partir d'échantillons judicieusement choisis, permettent d'alimenter le modèle de calcul. Le modèle numérique ainsi construit, qualifié de jumeau numérique, permet de mettre en évidence l'existence de courants vagabonds circulant dans la structure, mais également le risque de corrosion galvanique induit par l'hétérogénéité du sol. Le jumeau numérique électrochimique constitue alors un outil puissant pour estimer la cinétique et le faciès de corrosion de l'ouvrage et poser un pronostic en termes de durée de vie.

Au sein d'un ouvrage en béton, la présence de chlorures est associée à différents effets, notamment associés au champ électrique local. Si ce phénomène est ignoré, l'interprétation des données de terrain, par exemple les cartes de potentiel, peut conduire à un diagnostic biaisé. La présente thèse aborde la question de l'initiation de la corrosion. La propagation de la corrosion après initiation est également étudiée à travers une expérience de laboratoire spécifique conjointement à sa modélisation. La redistribution spatiale des chlorures induite par la formation d'un site de corrosion localisée est mise en évidence par l'expérience et fidèlement décrite par le modèle 3D présenté.

La thèse apporte ainsi une contribution utile à la compréhension des processus de corrosion de l'acier dans le béton ou enterré. L'approche n'est pas seulement théorique puisque les lois gouvernant le phénomène de corrosion sont implémentables dans un code de calcul par éléments finis multi-physique. Le bienfondé de la démarche est éprouvé par des études de cas réels et numériques et des expérimentations de laboratoire. La capacité explicative et prédictive du modèle est établie aux différentes étapes de l'étude.

Abstract

Title: Études exploratoires dédiées au diagnostic de corrosion assisté par ordinateur des structures de génie civil

Key words: Computer Assisted Diagnosis – Multiphysics Modeling – Digital Twin – Corrosion of steel in concrete – Chloride-induced corrosion – Stray current

The PhD thesis "Exploratory studies dedicated to computer-assisted corrosion diagnosis of civil engineering structures" deals with the phenomenology and modeling of corrosion of structural steel. The safety, societal and environmental impact of aging infrastructures makes this theme a major economic issue for the development of any country. The proposed developments focus mainly on the corrosion of reinforcements in reinforced concrete. The corrosion of buried metallic structures is also addressed concerning the problems related to galvanic couplings induced by the heterogeneity of soils and stray currents. The usual methods of investigation (measurements of steel potential, concrete resistivity or polarization resistance), combined with empirical hypotheses established by experience, lead to interpretations that are often uncertain or have only a qualitative value. The ambition of this thesis, motivated by the issues at stake, is to show how a better understanding of the physics of corrosion, combined with the power of finite element calculation, allows the construction of elaborate and robust models, useful for a quantified and reliable diagnosis and/or prognosis. The thesis is abundantly illustrated by real or numerical case studies and supported by original laboratory tests.

In order to improve the understanding of the phenomena prevailing in the corrosion process, the key concepts of thermodynamics and electrochemical kinetics are recalled and contextualized. The assembly of different physical, chemical and electrochemical laws allows the elaboration of an advanced modeling approach, integrating in particular the diffusion of oxygen to the reinforcement in an unsaturated context, but also the production and precipitation of corrosion products and their influence on the dynamic equilibrium of a corrosion system. This modeling approach, necessarily three-dimensional or at least two-dimensional, gives rise to a transcription in a finite element calculation code. It is first applied to the numerical study of a first typical case of corrosion: a reinforced concrete pile partially submerged in the sea. The influence of the role of oxygen (availability and diffusion) on the dissolution kinetics of the steel and on the nature of the corrosion products formed is studied in particular.

In order to illustrate the effective contribution of 3D modeling in the process of corrosion diagnosis, a real case study is proposed concerning a buried steel structure, in this case sheet piles used to support the abutments of a freeway overpass, located near a pipe buried under cathodic protection. Measurements carried out in-situ but also in the laboratory from judiciously chosen samples are used to feed the calculation model. The numerical model thus constructed, qualified as a digital twin, makes it possible to highlight the existence of stray currents circulating in the structure, but also the risk of galvanic corrosion induced by the heterogeneity of the soil. The electrochemical digital twin is then a powerful tool for estimating the kinetics and the corrosion facies of the structure and making a prognosis in terms of service life.

Within a concrete structure, the presence of chlorides is associated with various effects, notably associated with the local electric field. If this phenomenon is ignored, the interpretation of field data, for example potential maps, can lead to a biased diagnosis. This thesis addresses the question of corrosion initiation. The propagation of corrosion after initiation is also studied through a specific laboratory

experiment in conjunction with its modelling. The spatial redistribution of chlorides induced by the formation of a localized corrosion site is highlighted by the experiment and faithfully described by the 3D model presented.

The thesis thus makes a useful contribution to the understanding of the corrosion processes of steel in concrete or buried. The approach is not only theoretical since the laws governing the corrosion phenomenon can be implemented in a multi-physical finite element calculation code. The validity of the approach is proven by real and numerical case studies and laboratory experiments. The explanatory and predictive capacity of the model is established at the different stages of the study.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

A.	LE DEFI SOCIETAL DE LA CORROSION DES INFRASTRUCTURES	3
B.	APPROCHE ACTUELLE DU DIAGNOSTIC DE CORROSION DE L'ACIER DANS LE BETON	7
C.	INTERET DU DIAGNOSTIC DE CORROSION ASSISTE PAR ORDINATEUR ET OBJECTIFS DE LA THESE.....	15

I CORPUS THEORIQUE DEDIE A LA SIMULATION NUMERIQUE DE LA CORROSION DE L'ACIER DANS LES STRUCTURES DE GENIE CIVIL 18

I.1.	PHENOMENOLOGIE GENERALE DE LA CORROSION DE L'ACIER DANS UN ELECTROLYTE	18
I.1.1.	THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES	18
I.1.2.	CINETIQUE DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES	35
I.1.3.	SPECIFICITES DE LA CORROSION DE L'ACIER DANS LE BETON	48
I.2.	MODELISATION NUMERIQUE DE LA DISSOLUTION DE L'ACIER ET DE LA PRECIPITATION DES PRODUITS DE CORROSION DANS UNE STRUCTURE EN BETON	60
I.2.1.	TRANSFERT DE CHARGE.....	61
I.2.2.	TRANSFERT DE MASSE : MODELISATION DE LA DIFFUSION DU DIOXYGENE A TRAVERS LE BETON	70
I.2.3.	TRANSPORT DES PRODUITS DE CORROSION PRIMAIRES	74
I.2.4.	THERMOCHEMIE : CINETIQUE DE PRECIPITATION ET STABILITE DES PRODUITS DE CORROSION (DIAGRAMME DE POURBAIX DE L'ACIER).....	78

II DISCUSSIONS PHENOMENOLOGIQUES SUR LA CORROSION DE L'ACIER DANS LE BETON ARME - CAS D'ETUDES NUMERIQUES 2D 83

II.1.	INFLUENCE DE LA PRODUCTION ET DE LA PRECIPITATION DES IONS FERREUX ET HYDROXYDES SUR L'EQUILIBRE DYNAMIQUE D'UN SYSTEME DE CORROSION GALVANIQUE	84
II.1.1.	INFLUENCE DE LA CORROSION SUR LE pH DE LA SOLUTION INTERSTITIELLE	85
II.1.2.	INFLUENCE DES PHENOMENES DE PRODUCTION-CONSOMMATION DES IONS FERREUX ET HYDROXYDES SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE LOCAL DE L'ACIER.....	87
II.1.3.	INFLUENCE DES PHENOMENES DE PRODUCTION-CONSOMMATION DES IONS FERREUX ET HYDROXYDES SUR LE MODE DE CROISSANCE DU SITE ACTIF.....	89
II.2.	INFLUENCE DU DEGRE DE SATURATION SUR L'EQUILIBRE DU SYSTEME DE CORROSION : CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE	92
II.2.1.	IMPLANTATION DU DIAGRAMME DE POURBAIX DANS LA MODELISATION DE LA CORROSION DE L'ACIER DANS LE BETON	93

II.2.2. INFLUENCE DU DEGRE DE SATURATION SUR LA CINETIQUE DE DISSOLUTION DE L'ACIER (ASPECTS CINETIQUES)	95
II.2.3. INFLUENCE DU DEGRE DE SATURATION SUR LA STABILITE THERMODYNAMIQUE DES PRODUITS DE CORROSION	100
II.2.4. DISTRIBUTION SPATIALE DES PRODUITS DE CORROSION (ASPECTS CINETIQUE).....	103
II.3. ÉTUDE DU PHENOMENE DE CORROSION DANS UNE PILE EN BETON ARME PARTIELLEMENT IMMERGEE.....	108
II.3.1. PRESENTATION DU MODELE NUMERIQUE.....	109
II.3.2. CINETIQUE DE DISSOLUTION DE L'ACIER ET DE PROPAGATION DE LA CORROSION	114
II.3.3. DETECTABILITE D'UN SITE ACTIF DE CORROSION.....	118
II.3.4. ACIDIFICATION DU BETON	120
II.3.5. NATURE DES PRODUITS DE CORROSION ET CINETIQUE DE PRECIPITATION	122
II.3.6. INFLUENCE DE LA POSITION DU SITE DE CORROSION SUR LA CINETIQUE DE DISSOLUTION ET DE PRECIPITATION DES PRODUITS DE CORROSION	125

III DIAGNOSTIC DE CORROSION ASSISTE PAR ORDINATEUR DES OUVRAGES METALLIQUES ENTERRES – CAS D'ETUDE REEL 128

III.1. ÉTAT DE L'ART	128
III.1.1. FACTEURS INFLUENÇANT LA CORROSION DE L'ACIER DANS LE SOL	130
III.1.2. CORROSION LOCALISEE DES STRUCTURES METALLIQUES ENTERREES	135
III.1.3. MODELISATION NUMERIQUE DE LA CORROSION DE L'ACIER DANS LE SOL.....	144
III.2. DIAGNOSTIC DE CORROSION ASSISTE PAR ORDINATEUR DE 2 OUVRAGES METALLIQUES ENTERRES CONSTITUES DE RIDEAUX DE PALPLANCHES : CAS D'ETUDE REEL	146
III.2.1. MISE EN EVIDENCE DES DIFFERENTS MECANISMES DE CORROSION	149
III.2.2. CORROSION UNIFORME DE L'ACIER DANS LE SOL (OUVRAGES 1 ET 2)	154
III.2.3. CORROSIVITE INTRINSEQUE DES SOLS EN PRESENCE.....	166
III.2.4. CORROSION GALVANIQUE DE L'ACIER INDUITE PAR L'HETEROGENEITE DU SOL	172
III.2.5. CORROSION DE L'ACIER PAR COURANT VAGABOND.....	179
III.2.6. DISCUSSION	186
III.2.7. SCENARIOS DE CORROSION PAR COURANTS VAGABONDS (OUVRAGE 2)	187
III.2.8. INTERACTION ENTRE LES DIFFERENTS MECANISMES DE CORROSION	199
III.3. CONCLUSION	203

IV ÉTUDES EXPERIMENTALES ET NUMERIQUES SUR LA CORROSION LOCALISEE DE L'ACIER INDUITE PAR LES CHLORURES 205

IV.1. ÉLÉMENTS DE THEORIE RELATIFS AU TRANSPORT DES CHLORURES DANS LES BETONS ET A LEUR EFFET SUR L'ETAT DE CORROSION DES ARMATURES.....	207
IV.1.1. TYPOLOGIE RELATIVE AUX IONS CHLORURE DANS LE BETON	207
IV.1.2. MODELISATION DU TRANSPORT DES IONS CHLORURES.....	210
IV.1.3. MODELISATION DE L'ACTION DES CHLORURES SUR LA CINETIQUE DE CORROSION.....	217
IV.2. DETERMINATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT DES IONS CHLORURE PAR ANALYSE INVERSE	223
IV.2.1. PROTOCOLES DE MESURE RAPPORTES PAR LA LITTERATURE SCIENTIFIQUE.....	223
IV.2.2. CHOIX DE L'ALGORITHME D'IDENTIFICATION	224
IV.2.3. PRESENTATION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET DES RESULTATS D'IDENTIFICATION.....	225

IV.3. INCIDENCE DU POTENTIEL DE DIFFUSION LORS DU DIAGNOSTIC DE CORROSION D'UNE STRUCTURE EN BETON EXPOSEE AUX CHLORURES.....	232
IV.3.1. PHENOMENOLOGIE DU POTENTIEL DE DIFFUSION INDUIT PAR LE TRANSPORT DES IONS CHLORURES A TRAVERS LES MATERIAUX CIMENTAIRES	232
IV.3.2. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DU POTENTIEL DE DIFFUSION ET SIMULATION NUMERIQUE	235
IV.3.3. ETUDE NUMERIQUE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE FORMULATION DU MORTIER ET D'EXPOSITION SUR LE CHAMP DE POTENTIEL DE DIFFUSION	240
IV.3.4. CONCLUSION	244
IV.4. DUREE DE LA PHASE D'INCUBATION DE LA CORROSION DES ARMATURES D'UNE STRUCTURE EN BETON ARME : CAS D'ETUDE NUMERIQUE.....	245
IV.4.1. PRESENTATION DU MODELE	245
IV.4.2. IDENTIFICATION DES ZONES D'INITIATION DE LA CORROSION	249
IV.4.3. ÉTUDE PARAMETRIQUE	252
IV.4.4. CONCLUSION	256
IV.5. ÉTUDE EXPERIMENTALE ET NUMERIQUE DE L'INITIATION DE LA CORROSION	257
IV.5.1. PRESENTATION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL	257
IV.5.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET SIMULATIONS NUMERIQUES	259
IV.6. ÉTUDE EXPERIMENTALE ET NUMERIQUE DE LA REDISTRIBUTION DES CHLORURES INDUITE PAR LE CHAMP ELECTRIQUE GENERE PAR UN SYSTEME DE CORROSION LOCALISEE DE L'ACIER DANS LE BETON	267
IV.6.1. PRESENTATION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL	267
IV.6.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET SIMULATIONS NUMERIQUES PAR UNE APPROCHE DE MODELISATION MULTI-PHYSIQUE	275
IV.7. CONCLUSION.....	292
 CONCLUSION GENERALE.....	 294
 BIBLIOGRAPHIE.....	 299

Introduction Générale

L'Homme est confronté à la corrosion métallique depuis qu'il a appris à transformer les minerais (sols riches en oxydes métalliques) en métaux pour la confection d'armes et d'outils [1]. La corrosion est un phénomène spontané au cours duquel un métal tend à retrouver son état naturel oxydé, comme un retour à sa forme originelle. Depuis la Préhistoire, l'Homme a su s'adapter et faire preuve d'ingéniosité pour diminuer les effets destructeurs de ce phénomène naturel. La lutte contre la corrosion est de ce fait une discipline scientifique et technique en perpétuelle évolution, qui doit se réinventer pour faire face aux mutations permanentes des technologies de construction.

Les Romains furent vraisemblablement les premiers témoins des phénomènes électrochimiques impliquant des métaux [2]. Dans la construction de leurs navires, ils remarquèrent que les clous en fer utilisés pour fixer les éléments en bois de la coque se retrouvaient couverts d'une couche de rouille lorsqu'ils étaient plantés à travers des rondelles en cuivre. Bien avant la découverte du concept de pile galvanique par Alessandro Volta, les Romains avaient ainsi déjà mis en évidence ce phénomène de corrosion entre deux métaux de natures différentes ; le fer des clous, moins noble, s'oxydait au bénéfice des rondelles d'appui en cuivre. Pour remédier à ce problème, les Romains comprirent empiriquement qu'ils devaient utiliser des clous et des rondelles confectionnés à partir du même métal pour éviter une dégradation prématurée des fixations. Les archéologues ont pu observer cette évolution de la technique d'assemblage mise en œuvre par les Romains pour lutter contre la corrosion.

Le hasard a fait que les Romains ont également découvert le phénomène pouzzolanique, à l'origine des premiers liants hydrauliques et leur ayant permis d'édifier les premières grandes structures en béton telles que la coupole du Panthéon à Rome. Il a cependant fallu attendre le XX^e siècle pour que les hommes aient l'idée de placer des armatures en acier dans le béton afin de pallier son déficit de résistance à la traction. Au moment du coulage, le caractère fortement alcalin de la solution interstitielle du béton conduit à la formation d'une couche d'oxydes protectrice à la surface de l'acier conférant aux armatures une bonne résistance chimique. Cette couche dite de passivation ralentit considérablement la vitesse de dissolution du métal, l'amenant à un niveau négligeable au regard des durées de vie usuelles des ouvrages de génie civil. Le phénomène de passivation est une des clés du succès rencontré par le béton armé dans l'histoire de la construction. Malgré de nombreux avantages associés au béton armé (rapidité et facilité de fabrication et de mise en œuvre, coût limité), l'usage de ce nouveau matériau de construction s'est cependant accompagné de nouvelles pathologies, survenant à plus ou moins longue échéance. Sous l'action d'agents agressifs exogènes (dioxyde de carbone, chlorures), le film passif protecteur de l'acier est susceptible de se détériorer localement, initiant ainsi un état de corrosion active des armatures. Outre la perte locale de matière, la formation d'oxydes expansifs dans la porosité du béton entraîne un endommagement prématuré de l'ouvrage (fissuration, éclatement du béton...) comme illustré par les photographies de la Figure 0-1.

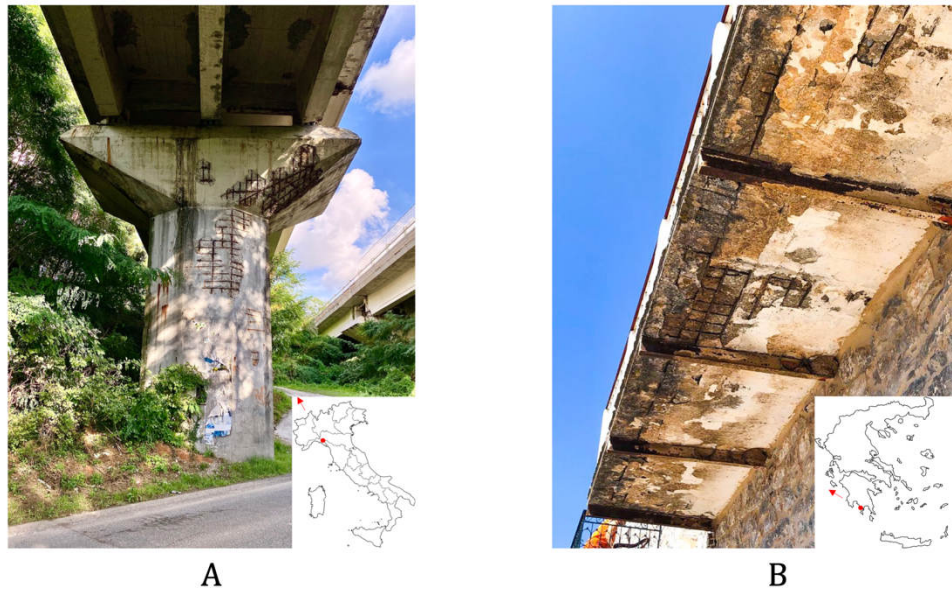


Figure 0-1 Exemples de structures dégradées par la corrosion (A) Pile de pont de l'échangeur autoroutier de Brugnato (Ligurie, Italie) – (B) Balcon d'un appartement à Aégion (Péloponnèse, Grèce)

De nos jours, l'utilisation intensive des métaux dans la construction civile, mécanique ou industrielle fait de la corrosion la première cause de vieillissement prématuré des infrastructures au sens large. Tous secteurs confondus, les grandes institutions mondiales évaluent le coût total de la corrosion à environ 4% du produit intérieur brut en moyenne dans les pays industrialisés[3], [4]. Outre le poids économique pour la société mondiale, la corrosion des infrastructures pose de réels problèmes en termes de sécurité des usagers, de dégradation de la qualité de vie (indisponibilité des installations, intensification du trafic routier...) et alourdit de façon significative l'empreinte carbone (consommation de ressources et d'énergie pour la réparation ou la reconstruction).

L'effondrement du pont Morandi à Gênes en août 2018 a profondément marqué les esprits et amorcé une prise de conscience collective sur le vieillissement inquiétant des infrastructures et la nécessité de leur entretien [5]. Une étude italienne s'est appuyée sur de nombreux documents publics pour dresser l'historique du pont, depuis sa construction dans les années 1960 jusqu'à son effondrement en 2018 ; les nombreuses opérations de réhabilitation sont notamment répertoriées. Cette étude forensique a mis en évidence le rôle prépondérant de la corrosion des armatures dans l'effondrement de l'ouvrage d'art génois [6]. L'éclairage médiatique de cette catastrophe a rappelé aux gestionnaires d'ouvrages (publics ou privés) qu'une infrastructure a une durée de vie limitée et doit ainsi être surveillée et entretenue si nécessaire afin d'en assurer la pérennité.

Un comité récemment mis sur pied par le *National Research Council* des Etats-Unis chargé de cerner les défis de la recherche et de l'ingénierie en matière de corrosion, a conclu que le coût financier lié à la corrosion était étroitement dû au manque de compréhension des phénomènes fondamentaux impliqués et des techniques de traitement des ouvrages [7]. A l'heure actuelle, les stratégies d'ingénierie anticorrosion demeurent essentiellement empiriques conduisant à un surdimensionnement des installations de maintenance. Les ouvrages de Génie Civil sont principalement traités par des ingénieurs civils, qui sont généralement bien formés à l'évaluation du comportement mécanique des structures, mais qui ont une formation limitée en matière de corrosion. Ce comité souligne l'importance du transfert

de connaissance entre le monde universitaire et celui de l'ingénierie pour solutionner les problèmes liés à la durabilité des infrastructures.

Lorsqu'un état avancé de corrosion est atteint, l'approche curative est indispensable pour enrayer sa propagation et les désordres structuraux potentiels. Dans un tel contexte, les technologies diagnostic de corrosion et de maintenance électrochimique des structures (protection cathodique, extraction électrochimique des chlorures, réalcalinisation) ont connu un essor important dans le domaine du génie civil. Si le principe empirique de ces techniques n'est pas à remettre en cause, le niveau de maîtrise scientifique et technologique de la corrosion de l'acier dans les infrastructures civiles n'est toujours pas satisfaisant malgré plusieurs décennies d'efforts humains et financiers investis dans la recherche. Ce constat plaide en faveur de la nécessité d'un changement de paradigme profond quant à la description des phénomènes électrochimiques. Ce changement, initié depuis une vingtaine d'années par un petit nombre d'auteurs clairvoyants, porte principalement sur la prise en compte rigoureuse du caractère tridimensionnel de l'ensemble des phénomènes à l'œuvre lors de la corrosion de l'acier dans les structures de génie civil. De plus en plus de scientifiques de par le monde, dont l'auteur de ce mémoire, suivent cette voie exploratoire.

Plusieurs axes de recherches doivent être menés en parallèle afin d'adresser cette problématique sur le plan scientifique dans le but de faire évoluer les techniques de diagnostic et les solutions de maintenance anticorrosion associées. Un diagnostic plus fiable et plus exhaustif des structures est nécessaire pour recueillir les informations nécessaires pour proposer des solutions anticorrosion préventives et curatives adaptées à chaque structure. L'amélioration du processus global de réhabilitation des structures affectées par la corrosion nécessite donc une rationalisation de la connaissance phénoménologique et des approches métrologiques et technologiques actuelles.

Cette introduction générale a pour objectif de replacer la corrosion des infrastructures dans son contexte économique, social et environnemental afin de justifier la nécessité d'une surveillance et d'un diagnostic réguliers et performants des ouvrages. Une présentation succincte des techniques de diagnostic actuelles permet d'identifier les limites de l'approche métrologique du moment dans l'évaluation de l'état de corrosion d'un ouvrage. Cette analyse critique vise à légitimer le travail de thèse présenté ici, consistant à proposer de nouveaux éclairages phénoménologiques de nature à améliorer les techniques de diagnostic et les solutions anticorrosion du futur. La thèse s'attache en parallèle à démontrer tout le potentiel d'un outil de simulation numérique maîtrisé en matière d'interprétation de mesures de terrain ou de laboratoire, dans une démarche globale de diagnostic de corrosion assisté par ordinateur.

A. Le défi sociétal de la corrosion des infrastructures

▪ Enjeu économique

De nombreuses études ont mis en évidence l'importance de la qualité des infrastructures d'un pays comme facteur clef de sa compétitivité économique. Le manque de maintenance et d'entretien des infrastructures a notamment été souligné comme une des principales causes du ralentissement économique des pays industrialisés [8].

Une étude américaine a estimé à 3,1% du PIB le coût directement imputable à la corrosion des métaux aux États-Unis [9] ; ces dépenses directes correspondent essentiellement à la surveillance, à la maintenance et aux réparations des infrastructures soumises à la corrosion. À ces coûts directs, il convient d'ajouter les coûts indirects plus difficilement quantifiables comme les pertes d'exploitation

liées à l'immobilisation de l'infrastructure ou encore les assurances en cas de sinistre. Comme évoqué, le coût total de la corrosion, tous secteurs industriels confondus, est globalement estimé à environ 4% du produit intérieur brut dans les pays développés à économie de marché (PDEM) [3], [4]. La moitié de ces coûts est directement imputée à la corrosion des infrastructures au sens large [9]. On peut dresser une liste non exhaustive des infrastructures couramment touchées par la corrosion : bâtiments, ponts routiers, infrastructures portuaires, centrales nucléaires, plateformes off-shore, réseaux d'assainissement, oléoducs et gazoducs... Ces ouvrages diffèrent notamment par les matériaux de construction utilisés (béton armé, structure métallique...), par l'environnement agressif auquel ils sont soumis (aérien, immergée dans l'eau de mer, enterrée dans le sol...) ou encore par leur secteur d'activité (concession routière, immobilier, production et transport d'énergie...). L'autre moitié du coût global de la corrosion correspond essentiellement aux dégradations des véhicules motorisés (avions, navires, automobiles...) et des installations de fabrication industrielle.

La Figure 0-2, version simplifiée d'une illustration de Angst [10], compare le coût total de la corrosion des métaux à ceux liés à d'autres problèmes de société ayant des répercussions économiques importantes comme le tabagisme [11], l'obésité [12] ou encore la pollution de l'air [13] ; comme pour la corrosion, le coût global tient compte des dépenses directes (essentiellement les dépenses de santé) et indirectes (perte de productivité, invalidité temporaire ou permanente...). Bien que son éclairage médiatique reste encore limité, la corrosion des infrastructures est un gouffre financier pour les pays industrialisés et mérite une attention particulière au même titre que les questions liées à la santé reconnues de tous comme des défis sociétaux majeurs.

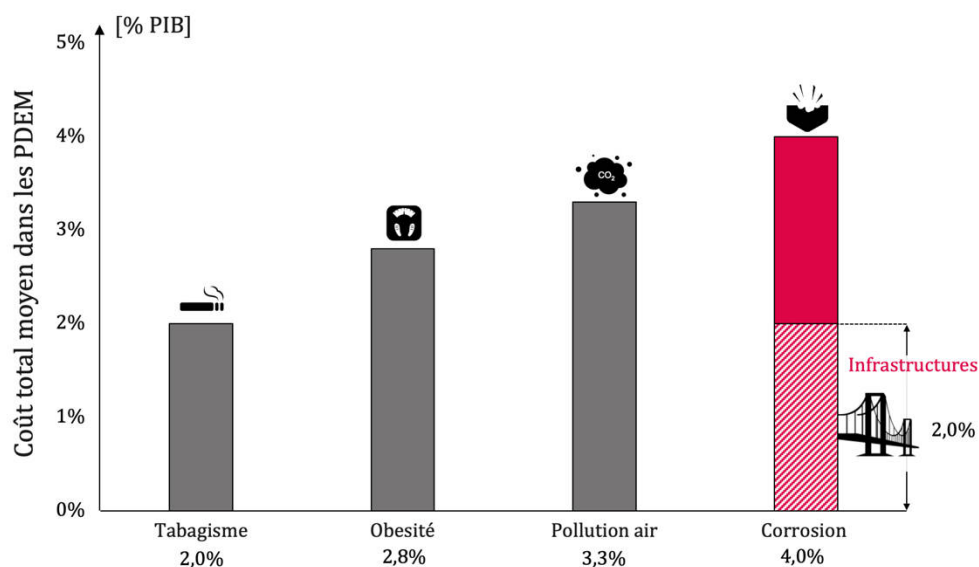


Figure 0-2 Comparaison du coût économique total de la corrosion avec ceux engendrés par d'autres fléaux dans les pays développés (PDEM) ; les chiffres avancés sont des données économiques provenant de sources multiples [9], [11], [12], [13] et représentent les dépenses directes et indirectes moyennées à l'échelle mondiale.

De plus, les pays industrialisés doivent faire face au vieillissement continu de leurs infrastructures qui alourdira inévitablement le coût de la corrosion dans les années à venir. En effet, dans les pays développés, le profil d'âge des infrastructures en béton armé, particulièrement sensibles à la corrosion des armatures, reflète une proportion significative des activités de construction entre 1950 et 1970. Compte tenu des matériaux et des techniques de l'époque, la durée de vie moyenne est d'environ 50 ans pour un bâtiment et 70 ans pour un pont. Cette durée de vie théorique peut cependant être significativement réduite lorsque l'ouvrage est soumis à la corrosion. Si l'on cite l'exemple des ponts

du réseau routier national (RRN), un quart des ponts gérés par l'État a été construit entre 1951 et 1975 [14] (Figure 0-3).

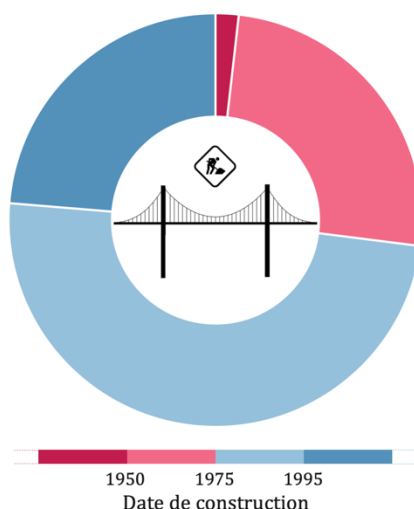


Figure 0-3 Répartition des ponts du réseau routier national gérés par l'État selon leurs périodes de construction ; les données ont été collectées par le CEREMA dans le cadre de la mission d'information menée par le Sénat à la suite de l'effondrement du pont Morandi de Gênes [14]

De nombreux ouvrages français arrivent ou arriveront donc prochainement en fin de vie et nécessiteront des moyens d'entretien et de remise en état conséquents. La tendance actuelle est davantage à la réhabilitation de ces ouvrages qu'à leurs démolition et reconstruction. Ce changement de mentalité peut s'expliquer par les coûts directs engendrés par la reconstruction (matière première, main d'œuvre...), par les coûts indirects induits notamment par la mise en place de solutions provisoires de remplacement pendant les travaux, mais également par une volonté de conserver plutôt que reconstruire afin de préserver les ressources de la planète et de minimiser le bilan carbone.

A la suite de la catastrophe du pont Morandi, une mission d'information a été menée par le Sénat français dans l'objectif d'évaluer l'état des ponts du réseau routier national français (RRN). La méthode IQOA d'évaluation visuelle (Image Qualité des Ouvrages d'Art) a permis de répertorier les ouvrages en cinq classes d'état explicitées dans le Tableau 0-1 :

Classe	Caractéristique de l'Ouvrages
1	Ouvrages en bon état apparent
2	Ouvrages présentant des défauts mineurs
2E	Ouvrages de type 2 dont les risques d'évolution des désordres peuvent à court terme affecter la structure
3	Ouvrages dont la structure est altérée et nécessite des travaux de réparation, sans caractère d'urgence
3U	Ouvrages dont la structure est gravement altérée et nécessite une intervention urgente avec l'établissement d'un programme de travaux de réparation liés à l'insuffisance de capacité portante de l'ouvrage ou à la rapidité d'évolution des désordres

Tableau 0-1 Classification IQOA utilisée pour évaluer l'état des ponts du RRN selon leur degré de dégradation

Le rapport parlementaire rédigé par cette mission d'information pointe l'état inquiétant des ponts français ; il estime qu'un pont sur trois nécessite des réparations dans les prochaines années et un sur dix présente un mauvais état structurel jugé problématique pour la sécurité des usagers. La mission d'information ne concerne que les ouvrages gérés directement par l'État, mais il est parfaitement représentatif de l'état global des ponts français [14]. Entre 2011 et 2018, l'État a consacré 45 millions d'euros par an en moyenne à l'entretien de ses ponts. Selon le rapport de cette commission d'enquête, si ce budget annuel n'augmente pas, cela conduira à doubler le nombre d'ouvrage en mauvais état dans les dix prochaines années [12]. La Figure 0-4 illustre la projection sur 25 ans de l'état des ponts du RRN si l'état français maintient le niveau actuel de budget d'entretien.

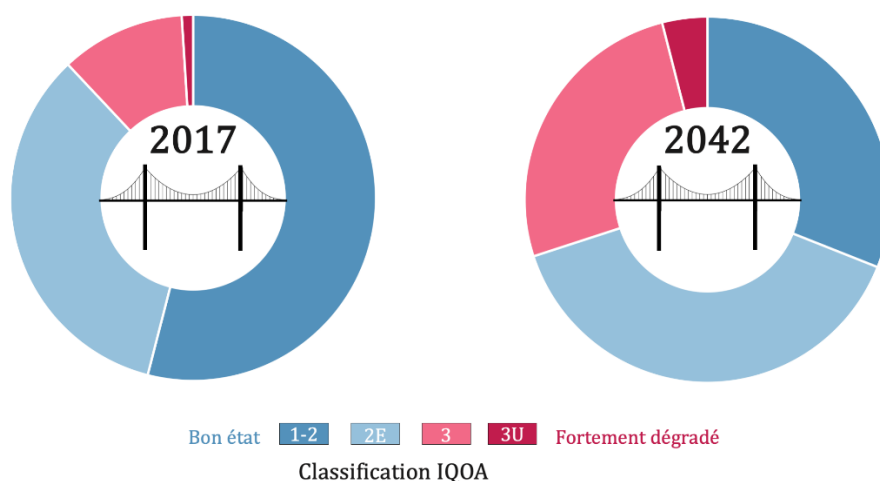


Figure 0-4 Projection de l'état des ponts du réseau routier national français non concédé sur 25 ans sans augmentation du budget annuel d'entretien (classification IQOA) ; les données sont issues de la mission d'information menée par le Sénat à la suite de l'effondrement du pont Morandi [14]

Le rapport parlementaire souligne l'importance de mettre en place un « plan Marshall » pour les ponts, dédié à la surveillance et à l'entretien des ouvrages d'art français. Ce sont ainsi 120 millions d'euros par an dès 2020 qu'il faudrait mobiliser pour enrayer la dégradation des ouvrages. De plus, le plan prévoit de créer un fonds d'aide aux collectivités territoriales doté de 130 millions d'euros par an pendant 10 ans. On note cependant, que les dépenses à engager pour la surveillance et la maintenance de ces ouvrages demeurent très inférieures aux dépenses induites par la démolition et la reconstruction d'un ouvrage neuf. À titre d'exemple, le nouveau Viaduc de Gênes-Saint-Georges a coûté plus de 200 millions d'euros au gouvernement italien ; ce chiffre ne tient pas compte des coûts engagés pour la démolition de l'ancien pont et des dépenses indirectes induites par son effondrement.

Cette analyse économique est focalisée sur les ponts routiers au vu de l'éclairage médiatique lié à l'effondrement du pont Morandi, mais elle peut assurément être généralisée à l'ensemble des infrastructures de génie civil.

▪ Enjeu sociétal

Depuis l'effondrement du pont Morandi, on observe une prise de conscience collective sur l'état vieillissant des infrastructures et la nécessité d'une maintenance appropriée pour garantir la sécurité des usagers. L'enquête réalisée à la suite de cette catastrophe pointe l'inaction du gestionnaire privé et des autorités publiques alors même que la vétusté de l'ouvrage était avérée [6]. L'effondrement a eu un impact traumatisant sur les usagers, nombreux à avoir manifesté un sentiment de vulnérabilité et se déclarant de plus en plus méfiants envers les institutions responsables de la sécurité de ces ouvrages [5].

En plus des problématiques de sécurité évidentes, la dégradation prématurée des infrastructures par la corrosion a des répercussions sur la qualité de vie des usagers (indisponibilité des infrastructures, densification du trafic routier...) [10]. Si l'on s'appuie sur l'exemple précédent, l'effondrement du pont Morandi a généré des perturbations urbaines considérables comme en témoignent ces quelques chiffres : plus d'un demi-million de génois ont été affectés quotidiennement par l'itinéraire de déviation du trafic autoroutier mis en place pendant la durée des travaux de reconstruction et traversant le cœur de la cité ; un million de camions traversant annuellement la frontière italienne devaient faire un détour de 3h30 ; 600 logements ont dû être évacués pendant la durée des travaux. Bien qu'extrême au regard de ses conséquences, cet exemple tragique montre que la maintenance des ouvrages, notamment corrodés, revêt un intérêt sociétal profond.

▪ Enjeu environnemental

Dans le contexte actuel de protection de l'environnement et de réduction des émissions de gaz à effet de serre, la préservation des ouvrages existants s'inscrit dans une réelle démarche de développement durable. En effet, la reconstruction d'un ouvrage neuf en remplacement d'un ouvrage trop dégradé pose un problème environnemental majeur. Tout d'abord, l'ouvrage corrodé doit être démoli et les déchets générés doivent être traités. La démolition des ouvrages génère des millions de tonnes de déchets par an. Les déchets à traiter proviennent, à hauteur de 49%, des gravats du génie civil selon une récente enquête menée par le ministère de la Transition Écologique [15]. L'effondrement du pont Morandi a par exemple généré 4 500 tonnes de béton et d'acier à traiter.

De plus, les processus et les matériaux liés à la reconstruction ont une empreinte carbone particulièrement élevée. En 2018, les émissions mondiales liées aux processus de fabrication du ciment étaient de près 1,50 gigatonnes de CO_2 , ce qui équivaut à environ 4 % des émissions provenant des combustibles fossiles [16]. Les experts constatent également une pénurie mondiale de sable, composant indispensable du béton [17]. L'extraction de sable des rivages marins accélère l'érosion des côtes et nécessite un processus de lavage afin d'éliminer les chlorures avant utilisation dans la confection des bétons. De même, l'extraction de sable dans les cours d'eau déstabilise leurs berges et les infrastructures qui y sont implantées ; de plus, elle modifie la dynamique des ondes de crues et bouleverse la biodiversité.

B. Approche actuelle du diagnostic de corrosion de l'acier dans le béton

Au regard de la discussion précédente quant à l'ampleur du problème, le diagnostic de l'état de corrosion d'une structure par des techniques non destructives est devenu un enjeu majeur dans la gestion du patrimoine bâti. Les techniques non destructives dédiées à la mesure de l'activité de corrosion dans une structure ont donc fait l'objet de recherches intensives depuis plusieurs décennies. Les objectifs attendus du diagnostic de corrosion consistent à révéler l'existence de la corrosion, localiser les zones affectées, estimer les cinétiques de corrosion locales et quantifier les zones corrodées à traiter. Ce diagnostic constitue une base de réflexion pour la préconisation de solutions adaptées. Selon l'état pathologique constaté, ces solutions peuvent aller de la simple surveillance pour les ouvrages peu affectés jusqu'à la mise en œuvre de techniques de maintenance préventives ou curatives : techniques de court terme telles que la réalcalinisation ou l'extraction électrochimique des chlorures (NF EN 14038) ; techniques de long terme telles que la protection cathodique par courant imposé ou par courant galvanique (EN ISO 12696).

À l'heure actuelle, le diagnostic de corrosion s'appuie sur un ensemble de recommandations dans lesquelles le niveau de corrosion est évalué de manière empirique à partir de gammes d'observables électrochimiques déterminées ; parmi les techniques les plus employées par la profession, on peut notamment citer la mesure de potentiel des aciers par rapport à une électrode référence ou encore l'estimation de la vitesse de corrosion à partir de la mesure de résistance de polarisation linéaire (RPL). Ces méthodes présentent l'avantage d'être relativement rapide à mettre en œuvre in situ et permettent une interprétation quasi immédiate du résultat. Cependant, elles souffrent d'un manque de fiabilité reconnu, dû aux nombreuses hypothèses sur lesquelles s'adosse leur interprétation. Ces hypothèses sont par ailleurs critiquées par une part croissante de la communauté scientifique. Aussi, l'utilisation de ces méthodes est limitée à une analyse purement qualitative. Aucune information quantitative sur la cinétique de corrosion en termes de vitesse de perte de section d'acier ne peut alors être estimée rigoureusement. A titre d'exemple, l'inadaptation de la technique de RPL à la réalité phénoménologique de la corrosion de l'acier dans le béton s'explique en grande partie par le paradigme d'uniformité décrit dans [18], consistant à considérer un état électrochimique uniforme et une sollicitation électrochimique uniforme des armatures lors de l'interprétation des mesures. Cette approche consiste à réduire un problème physique 3D à un problème 1D équivalent. En réalité, la nature tridimensionnelle du problème physique est non réductible tel qu'en attestent les travaux décrits dans ce mémoire de thèse. Une analyse critique des deux techniques électrochimiques les plus utilisées par la profession (mesure de potentiel et mesure de résistance de polarisation) est proposée ci-dessous. Cette analyse est menée dans le cas spécifique de la corrosion de l'acier dans le béton mais certaines carences identifiées sont transposables à la corrosion de l'acier des structures enterrées dans le sol.

▪ Cartographie de potentiel

La mesure du potentiel libre des armatures constitue la méthode électrochimique la plus couramment utilisée en diagnostic de corrosion pour localiser des zones de corrosion active dans une structure en béton armé. Stratfull a expérimenté cette technique d'investigation non destructive pour la première fois sur un ouvrage d'art en 1959 [19].

Le principe général consiste à mesurer une différence de potentiel entre le réseau d'armatures et une électrode de référence au contact de la surface d'un élément de béton. Pour réaliser la mesure, il est conseillé d'établir un contact électrique local avec le réseau d'armatures. Cependant, une mesure au moyen de deux électrodes, sans contact avec l'acier, permet également de révéler les fluctuations locales du champ de potentiel. L'électrode de référence est connectée à la borne COM du voltmètre et le ferrailage à la borne +. L'électrode est ensuite déplacée à la surface de la zone étudiée afin de construire une carte de potentiel du système de corrosion. Le contact électrolytique entre l'électrode et le béton est assuré au moyen d'un tampon humide, généralement une éponge in situ.

Un état électrochimique uniforme des armatures est caractérisé par un champ de potentiel uniforme mesurable en surface. Dans le béton, seul un ferrailage entièrement passif peut être associé à un état électrochimique uniforme. La dépassement des armatures n'étant jamais uniforme, quelle que soit sa cause, la corrosion de l'acier dans le béton est systématiquement de nature localisée ou galvanique. Un système de corrosion galvanique se traduit alors par un gradient de potentiel entre les zones anodiques (sites de corrosion active) et les zones cathodiques (sites de ferrailage passif). La Figure 0-5 illustre la phénoménologie associée à la mesure de potentiel. Le courant de corrosion galvanique circule du site anodique vers les zones passives de l'armature. Ce transport de courant ionique est matérialisé par les lignes de courant (en rouge) dont l'épaisseur est directement proportionnelle à la densité de courant

locale. Les équipotentiels (en gris) sont en tout point normales à ces lignes de courant, certaines d'entre elles atteignant la surface du béton.

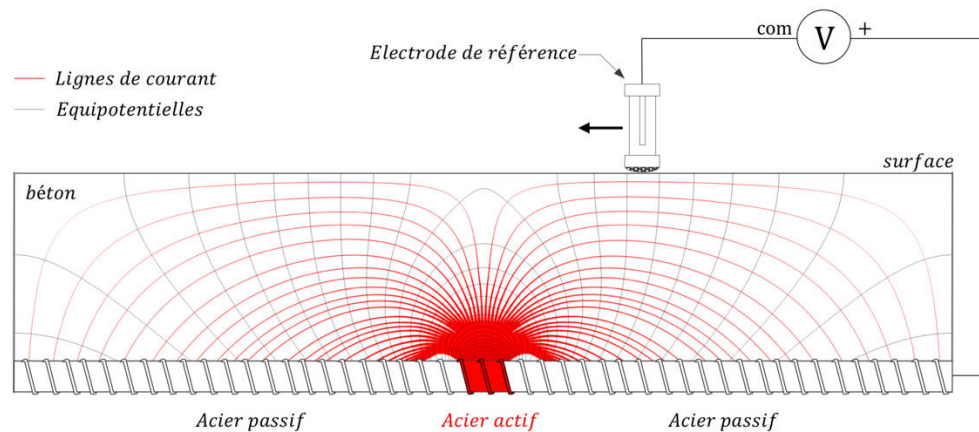


Figure 0-5 Illustration de la mesure de champ de potentiel des armatures mesuré en surface de l'ouvrage

La carte de potentiel mesurable en surface constitue donc la signature de l'activité d'un système de corrosion sous-jacent, soit uniforme (acier passif), soit galvanique. Elle constitue un instrument incontournable de diagnostic de la corrosion de l'acier dans le béton. La Figure 0-6 ci-dessous présente un exemple de carte de potentiel collectée à la surface d'un mur en béton armé présentant un état de corrosion localisée [20]. Le site actif est clairement identifié par la chute significative du potentiel au centre du mur (en rouge).

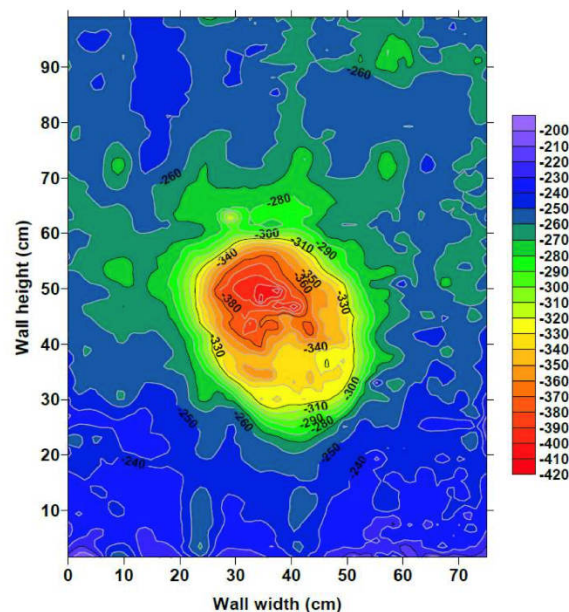


Figure 0-6 Exemple de carte de potentiel réalisée sur un mur en béton ; les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS)

Le contexte réglementaire associé à la mesure de potentiel s'articule essentiellement autour d'un document normatif américain ASTM C-876 (révisé 2009) [21] et d'une recommandation technique du TC 154-EMC (2003) [22], comité d'experts européens de la RILEM.

La prise de mesure de potentiel en surface est réalisée selon un maillage régulier afin de pouvoir tracer une carte de potentiel permettant d'identifier les sites de corrosion. La norme ASTM préconise un pas de mesure maximal de 1,20 m dans le cas de l'étude d'un tablier de pont avec une cartographie

complémentaire plus fine au niveau des zones identifiées à risque, à savoir les zones où le gradient de potentiel est élevé.

Le Tableau 0-2 synthétise les différents niveaux de risque de corrosion définis par cette norme au regard des gammes de potentiel mesurés. La valeur de $E_{corr} = -200 \text{ mV/ECS}$ était souvent considérée, à tort, comme un critère d'initiation de la corrosion.

Potentiel E_{corr} [mV/ECS]	Risque de corrosion
$E_{corr} < -425$	Sévère ($P \sim 100\%$)
$E_{corr} < -275$	Élevé ($P > 90\%$)
$-275 < E_{corr} < -125$	Intermédiaire ($P \sim 50\%$)
$E_{corr} > -125$	Faible ($P < 10\%$)

Tableau 0-2 Définition du risque de corrosion par mesure du potentiel libre des aciers en surface selon ASTM C-876 [23]

Comme exposé de façon plus détaillée dans la suite de ce mémoire, le potentiel de corrosion d'une armature dépend de son état électrochimique (actif ou passif) mais également de la nature de l'électrolyte. La résistivité du matériau ou encore la quantité de dioxygène dissous dans la solution interstitielle influence fortement le potentiel de corrosion du métal. Dans un béton saturé en eau, le dioxygène n'est plus renouvelé à l'interface acier-béton, pénalisant la réaction cathodique et conduisant de fait à une chute du potentiel d'équilibre vers le domaine d'immunité de l'acier. Le Tableau 3 ci-dessous donne un aperçu des gammes de potentiel observables dans différents milieux [22].

État du béton	Potentiel E_{corr} [mV/ECS]
Saturé et sans oxygène	$-1000 < E_{corr} < -900$
Humide avec chlorures	$-600 < E_{corr} < -400$
Humide sans chlorures	$-200 < E_{corr} < 100$
Humide et carbonaté	$-400 < E_{corr} < 100$
Sec et carbonaté	$0 < E_{corr} < 200$
Sec	$0 < E_{corr} < 200$

Tableau 0-3 Corrélation entre l'état du béton et le potentiel libre des aciers mesuré en surface [22]

Dans la version révisée en 2009 de la norme ASTM précitée, le protocole d'interprétation basé sur des mesures brutes de potentiel associées à des niveaux de risque a été profondément modifié. Adoptant le point de vue plus rigoureux de la recommandation RILEM du TC154-EMC parue en 2003, elle préconise la recherche de gradients de potentiel pour identifier les zones de corrosion active. On note ici que le fait de considérer le gradient de potentiel comme information pertinente pour localiser les sites de corrosion constitue une reconnaissance implicite du caractère galvanique ou localisé des systèmes de corrosion dans le béton armé.

Le potentiel mesuré en surface ne correspond pas au potentiel réel de l'acier, en particulier au niveau des zones actives où une part des lignes équipotentiels n'interceptent pas la surface (Figure 0-5). Le champ de potentiel de surface ne reflète alors qu'une version atténuée du champ de potentiel sur la barre d'acier. Par ailleurs, ce champ de surface est fortement dépendant du champ de résistivité du béton, puisque ce dernier conditionne les niveaux de polarisations respectivement anodique et cathodique des sites actifs et passifs. Pour un même système de corrosion galvanique, plus le béton est conducteur et

plus le gradient de potentiel entre un site de corrosion et le ferrailage passif est faible. Par la mesure du champ de potentiel de surface, il est donc théoriquement plus facile de détecter un site de corrosion dans un béton plus sec car induisant des gradients plus marqués. A l'inverse, un béton saturé et chargé en chlorures tend à uniformiser le champ de potentiel.

On note également que l'interprétation en gradients de potentiel, basée implicitement sur la détection du champ électrique induit par un système de corrosion localisée, permet de s'affranchir de l'existence d'une continuité électrique du réseau d'armatures pour identifier un site de corrosion. Sassine et al montrent en effet que la vérification de la continuité électrique du ferrailage pourtant préconisée par les diverses recommandations n'est pas une étape obligatoire du protocole de diagnostic [24]. Le champ électrique est en effet parfaitement perceptible dès lors que l'on établit un contact électrolytique en n'importe quel point du volume de béton. Ce contact ne doit pas nécessairement être réalisé sur une armature, une deuxième électrode de référence peut par exemple servir de point de contact électrolytique. Le champ obtenu est strictement identique, à une constante près dépendant du point de connexion choisi. On note qu'en l'absence de connexion électrique de l'ensemble des armatures, la recommandation RILEM préconise de créer une continuité, prétextant que la mesure n'est pas réalisable si cette condition n'est pas vérifiée. Cette recommandation particulière est non seulement infondée, mais également contre-productive. L'établissement d'une continuité nouvelle modifie en effet fondamentalement le système de corrosion préexistant en créant de nouvelles zones d'échanges électrochimiques et peut le cas échéant accélérer la cinétique de corrosion par une augmentation du ratio surfacique cathode/anode.

En résumé, la mesure de potentiel de l'acier dans le béton (ou dans le sol) s'est imposée comme la principale technique d'investigation électrochimique non destructive de par sa simplicité de mise en œuvre in situ et sa bonne qualité d'indicateur pathologique. Le mode d'interprétation basé sur la détection des gradients de potentiel en surface a constitué probablement l'avancée la plus significative et la plus pertinente à ce jour en matière d'évaluation non destructive de la corrosion de l'acier dans le béton. Cette approche est relativement robuste en termes de localisation des sites actifs. Elle ne fournit cependant aucune information à caractère cinétique et ne permet pas non plus de statuer sur la taille réelle des sites actifs, ni sur les pertes de section effectives d'une armature.

▪ **Évaluation de la vitesse de corrosion à partir de la mesure de résistance de polarisation linéaire (RPL)**

La mesure de résistance de polarisation linéaire (RPL) est couramment utilisée en phase de diagnostic pour évaluer la cinétique de corrosion des aciers dans le béton armé. Cette technique électrochimique nécessite une connexion au réseau d'armatures afin d'imposer une sollicitation galvanostatique contrôlée. La détermination de la vitesse de corrosion à partir d'une mesure de résistance de polarisation linéaire est basée sur la théorie développée par Stern et Geary en 1957 [25].

Le contexte réglementaire associé à cette mesure s'articule essentiellement autour d'une recommandation établie par le comité technique 154-EMC de la RILEM en 2004 [26]. Cette recommandation développe l'approche métrologique dédiée à la mesure in situ de la vitesse de corrosion de l'acier dans le béton. Bien que couramment employée in situ, cette technique est sujette à de nombreuses critiques fondées. Marchand et al [27] présentent une étude numérique montrant que le principe métrologique de la mesure de vitesse de corrosion selon le protocole RILEM ne permettait pas d'atteindre l'objectif visé dans le cas de la corrosion localisée. Après un rappel de ce principe métrologique (Figure 0-7), les auteurs établissent les principaux écueils phénoménologiques du procédé, discutés ci-après dans cette section.

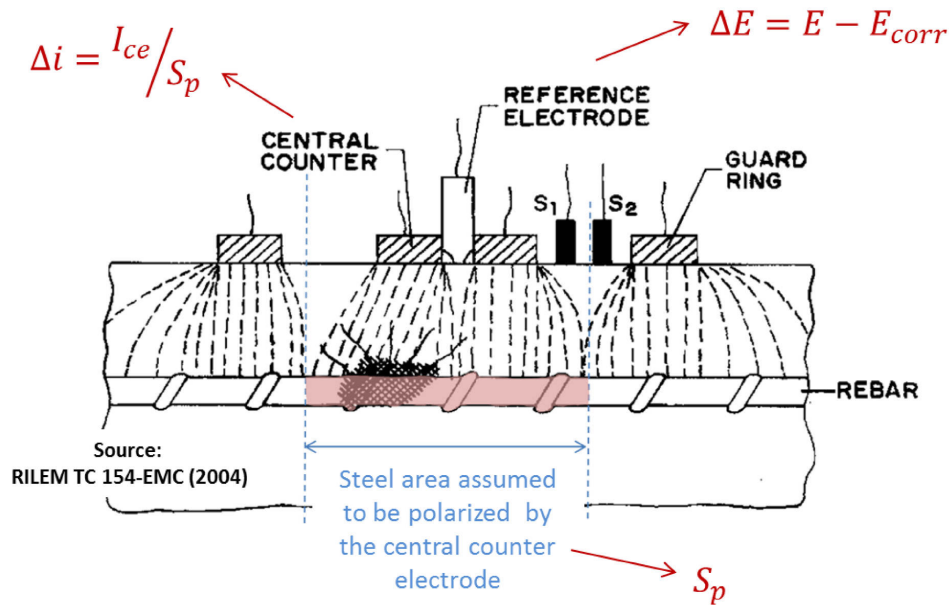


Figure 0-7 Principe de la mesure de résistance de polarisation pour l'estimation de la vitesse de corrosion de l'acier selon le protocole Rilem par [27] sur la base d'un schéma du comité RILEM TC 154-EMC [26].

Le protocole consiste à appliquer un courant de polarisation I_{CE} au réseau d'armatures par l'intermédiaire d'une contre-électrode plaquée contre la surface de l'ouvrage. Le système de corrosion initialement au potentiel E_{libre} est alors déplacé vers un nouvel état d'équilibre dynamique caractérisé par un potentiel sous polarisation E . La résistance de polarisation apparente R_p [$\Omega \cdot m^2$] est alors déterminée par l'équation suivante :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{E - E_{libre}}{I_{CE}/S_p} \quad \text{Eq. 0-1}$$

Avec

- E_{libre} est le potentiel libre de l'acier avant polarisation [V/Ref]
- E est le potentiel de l'acier sous polarisation [V/Ref]
- I_{CE} est le courant de contre-électrode imposé pour polariser l'acier [A]
- S_p est la surface d'acier supposée polarisée [m^2]

Bien qu'il soit nécessaire d'attendre une relative stabilisation de la réponse en potentiel E après application du courant I_{CE} , la mesure est habituellement réalisée en quelques minutes. Une fois la résistance R_p déterminée, la densité de courant de corrosion i_{corr} [A/m^2] est calculée à partir de l'équation de Stern-Geary [25] :

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Eq. 0-2}$$

Où B [V] est une constante empirique qui dépend de l'état électrochimique de l'acier ; sur la base du retour d'expérience accumulé par les praticiens depuis de nombreuses années, le protocole RILEM définit deux valeurs possibles pour l'acier dans le béton : 52 mV à l'état passif et 26 mV à l'état actif.

Les résultats sont ensuite interprétés selon le Tableau 0-4 pour évaluer la sévérité de l'état de corrosion d'un ouvrage. On note que cette échelle de vitesse de corrosion v_{corr} a été établie de manière empirique à partir du dispositif commercial Gecor®.

i_{corr} [$\mu A/cm^2$]	v_{corr} [mm/an]	Niveau de corrosion
$\leq 0,1$	$\leq 0,001$	Négligeable
$0,1 - 0,5$	$0,001 - 0,005$	Faible
$0,5 - 1$	$0,005 - 0,01$	Modéré
> 1	$> 0,01$	Fort

Tableau 0-4 Interprétation des mesures cinétiques de corrosion selon RILEM TC-154-EMC [22]

Une des principales difficultés associées à la mise en œuvre de cette technique réside dans l'évaluation expérimentale de la surface polarisée S_p entrant dans le calcul de la résistance de polarisation apparente. Le protocole RILEM propose ainsi de confiner le courant de contre-électrode afin de polariser uniquement une surface d'acier connue (Figure 0-7) [28]. Les principaux appareils commerciaux utilisés par les professionnels (Gavapulse® et Gecor®) sont alors équipés d'un dispositif de confinement annulaire (Guard ring). Dans le cas du Gecor®, l'intensité du courant de confinement est pilotée de sorte que la différence de potentiel entre deux électrodes de référence (S_1 et S_2 sur le schéma de la Figure 0-7) placées entre la contre électrode et l'anneau de garde soit maintenue à la valeur initiale mesurée avant l'application du courant. De façon schématique et difficilement justifiable, ce protocole repose sur l'hypothèse que le maintien du gradient de potentiel horizontal initial en surface garantit des lignes de courant normales à la surface, évitant ainsi les fuites latérales du courant de contre-électrode. Pour ce faire, le courant de garde et le courant de contre-électrode sont nécessairement du même signe.

En réalité, la phénoménologie sous-jacente à cette approche métrologique est bien plus complexe que le protocole RILEM ne le laisse entendre. Une part croissante de la communauté scientifique a manifesté des doutes quant à la fiabilité de cette mesure de vitesse de corrosion basée sur de nombreuses hypothèses non justifiées par un calcul physique. La première critique à formuler tient au fait que l'équation de Stern-Geary est établie dans le cadre strict de la corrosion uniforme [29]. On note ici les positions antagonistes du comité RILEM qui admet clairement le caractère localisé de la corrosion dans le protocole d'interprétation des mesures de potentiel et qui construit ensuite un formalisme basé sur une hypothèse de corrosion uniforme pour exploiter les mesures de résistance de polarisation. De plus, la polarisation d'un système de corrosion galvanique n'est pas uniforme et l'hypothèse d'uniformité du courant adoptée par la RILEM constitue également une source d'erreur supplémentaire. Enfin, la distribution des lignes de courant dans le béton dépend du sens de polarisation (anodique ou cathodique) et de l'intensité du courant injecté par rapport à la cinétique intrinsèque du spot de corrosion [18].

Le recours à la simulation numérique permet de mieux appréhender la phénoménologie à l'œuvre dans ce procédé métrologique. Clément et al [30] ont ainsi montré que la position des électrodes de contrôle du courant de garde par rapport à l'axe de l'armature polarisée a une influence notable sur la mesure. D'un point de vue théorique également, l'étude numérique conduite par Marchand et al [27] prouve par ailleurs que l'anneau de garde ne peut pas produire l'effet de confinement attendu en présence d'un site anodique localisé (Figure 8). De surcroît, le courant de garde contribue pleinement à la polarisation de la zone active, les lignes de courant de l'anneau de garde (en noir sur la figure) étant attirées par la zone anodique, au même titre que le courant de contre-électrode. Ce courant de garde n'est cependant pas considéré dans le courant de polarisation pris en compte lors de l'interprétation des mesures. Le courant de polarisation est ainsi sous-estimé. Par voie de conséquence, la résistance de polarisation est surestimée et la cinétique de corrosion sous-estimée.

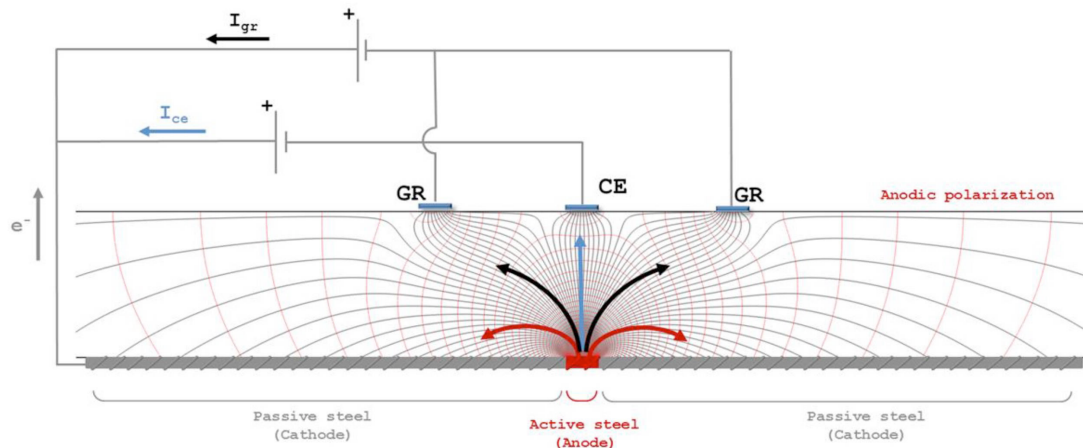


Figure 0-8 Simulation numérique par éléments finis d'une mesure de résistance de polarisation anodique selon le protocole RILEM appliquée à un système de corrosion localisée : courant de corrosion galvanique résiduel (en rouge), courant de contre-électrode (en bleu) et courant de garde (en noir) [27]

Comme preuve supplémentaire du manque de robustesse de cette approche métrologique, les deux appareils commerciaux précités (Galvapulse® et Gecor®) génèrent des résultats sensiblement différents lorsqu'ils sont éprouvés sur un même ouvrage corrodé. La vitesse de corrosion constitue pourtant une caractéristique intrinsèque du système de corrosion et devrait de ce fait être indépendante de la nature du dispositif de mesure utilisé (aux incertitudes près). La Figure 0-9 présente des cartes de densités de courant de corrosion collectées à la surface de dalles en béton armé à l'aide de ces deux appareils [31] ; les géométries respectives des deux sondes sont précisées à droite de la figure. On constate que la mesure de la densité de courant de corrosion au moyen du Galvapulse est environ 2 à 3 fois supérieure à celle obtenue avec le Gecor. En réalité, la géométrie du dispositif de mesure introduit un biais significatif sur la mesure de la vitesse de corrosion. En fonction de l'appareil utilisé, les conclusions du diagnostic de corrosion sont donc sensiblement différentes et peuvent conduire à proposer des solutions anticorrosion inadaptées à l'état de corrosion réel de l'ouvrage. Ainsi, ces mesures ne permettent pas de statuer sur un cinétique de corrosion et leur utilité ne peut être que qualitative dans une optique de simple discrimination spatiale des zones actives et des zones passives.

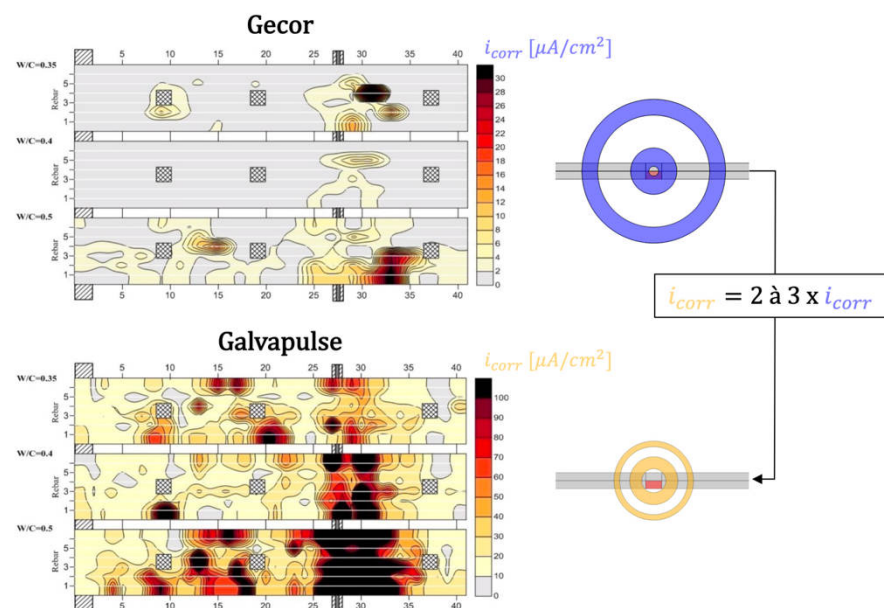


Figure 0-9 Exemple de cartes de densités de courant de corrosion collectées à la surface de dalles en béton armé au moyen des appareils Gecor et Galvapulse [31]

C. Intérêt du diagnostic de corrosion assisté par ordinateur et objectifs de la thèse

La section précédente a montré que les techniques actuelles de diagnostic donnent accès à une information limitée, voire erronée, de l'état de corrosion d'une structure existante, conduisant inévitablement à une gestion sous-optimale du patrimoine bâti. Selon un récent rapport de la NACE, l'utilisation de techniques de diagnostic fiables et efficaces permettrait d'économiser 15% à 30% des coûts relatifs à la corrosion selon le secteur considéré [4]. Outre les économies réalisées, un diagnostic plus robuste permettrait aussi de préconiser des systèmes de maintenance électrochimique (protection cathodique, déchloruration...) mieux adaptés à l'état d'avancement réel de la corrosion afin d'allonger de façon efficiente la durée de vie des ouvrages. La phase de diagnostic a donc une place primordiale dans l'ingénierie anticorrosion des ouvrages car elle conditionne la proposition et le déploiement de solutions optimisées en termes de coût et de performance.

La thèse première défendue dans ce mémoire stipule qu'un système de corrosion impliquant de l'acier dans le béton armé ou dans le sol doit être considéré comme un problème physique 3D non réductible à un problème 1D équivalent. En effet, l'ensemble des phénomènes physiques en jeu (transfert de charge, transfert diffusif...) et les spécificités de la structure à protéger (géométrie, environnement, disponibilité en dioxygène...) ne peuvent être rigoureusement appréhendés que dans le cadre d'une modélisation tridimensionnelle, ou a minima bidimensionnelle dans certains cas particuliers. De plus, le caractère unique de chaque ouvrage rend difficile l'établissement de protocoles génériques de diagnostic. Ce constat explique probablement le fait qu'il n'existe toujours pas de norme encadrant précisément le diagnostic de corrosion d'un ouvrage.

Face à la difficulté, voire l'impossibilité, de construire un protocole générique de diagnostic de corrosion des ouvrages, il semble intéressant de proposer de nouvelles approches d'investigation in situ, basées sur une métrologie de terrain mieux maîtrisée et s'appuyant sur des outils de simulation numérique 3D fidèles à la réalité phénoménologique complexe de la corrosion. Ce nouveau type d'investigation, pouvant être qualifié de **diagnostic de corrosion assisté par ordinateur** (DCAO) repose sur le principe de **jumeau numérique** (digital twin) dont le concept a été pour la première fois introduit par Grieves en 2002 lors d'une conférence organisée par la SME (Society of Manufacturing Engineers) [32]. Le principe de jumeau numérique consiste ici à construire un modèle numérique réaliste de la structure à risque de corrosion afin de mieux interpréter les données expérimentales collectées in situ et de fiabiliser ainsi le diagnostic. Cette approche suppose une équivalence fidèle entre le monde physique et le monde virtuel. Le modèle numérique est étroitement lié à la structure investiguée non seulement par le réalisme de la modélisation (géométrie, environnement, phénomènes physiques sous-jacent...) mais aussi par son paramétrage avec des données de terrain adéquates (propriétés physico-chimiques des matériaux, comportement électrochimique du métal dans l'électrolyte, conditions aux limites...).

Dans ce contexte général, les objectifs de ce travail de thèse sont multiples. Le premier d'entre eux vise tout d'abord à construire les bases d'un corpus théorique minimal, nécessaire pour l'élaboration d'outils de simulation numérique 3D fidèles à la vérité expérimentale. L'assemblage de ces concepts dans un code de calcul par éléments finis et leur mise à l'épreuve par le biais de cas d'études numériques et de confrontations à des expériences de laboratoire constituent un deuxième objectif de cette thèse. A chaque étape de cette mise à l'épreuve de l'outil de simulation, une attention particulière est portée sur la discussion phénoménologique et certains éclairages originaux sont proposés. Enfin, la conception et la mise en pratique d'un protocole de DCAO sur deux ouvrages métalliques enterrés réels constituent le

dernier grand objectif de la thèse. On précise ici que tous les travaux numériques présentés dans ce mémoire sont réalisés à l'aide du logiciel de calcul aux éléments finis COMSOL MULTIPHYSICS®.

Comme évoqué plus haut, l'intérêt de la DCAO consiste à s'affranchir de toute démarche générique de diagnostic de corrosion et à concevoir des protocoles élaborés, au cas par cas, tenant compte précisément des spécificités de chaque structure. L'objectif ultime vise à produire un diagnostic plus fiable, plus exhaustif et mieux quantifié afin fournir les données utiles pour la conception d'une solution anticorrosion mieux maîtrisée. On note que les outils numériques construits dans ce mémoire sont transposables à la conception assistée par ordinateur des systèmes de maintenance électrochimique. On propose alors une démarche globale d'ingénierie anticorrosion, fondée sur le concept de jumeau numérique, telle que décrite par l'organigramme de la Figure 0-10.

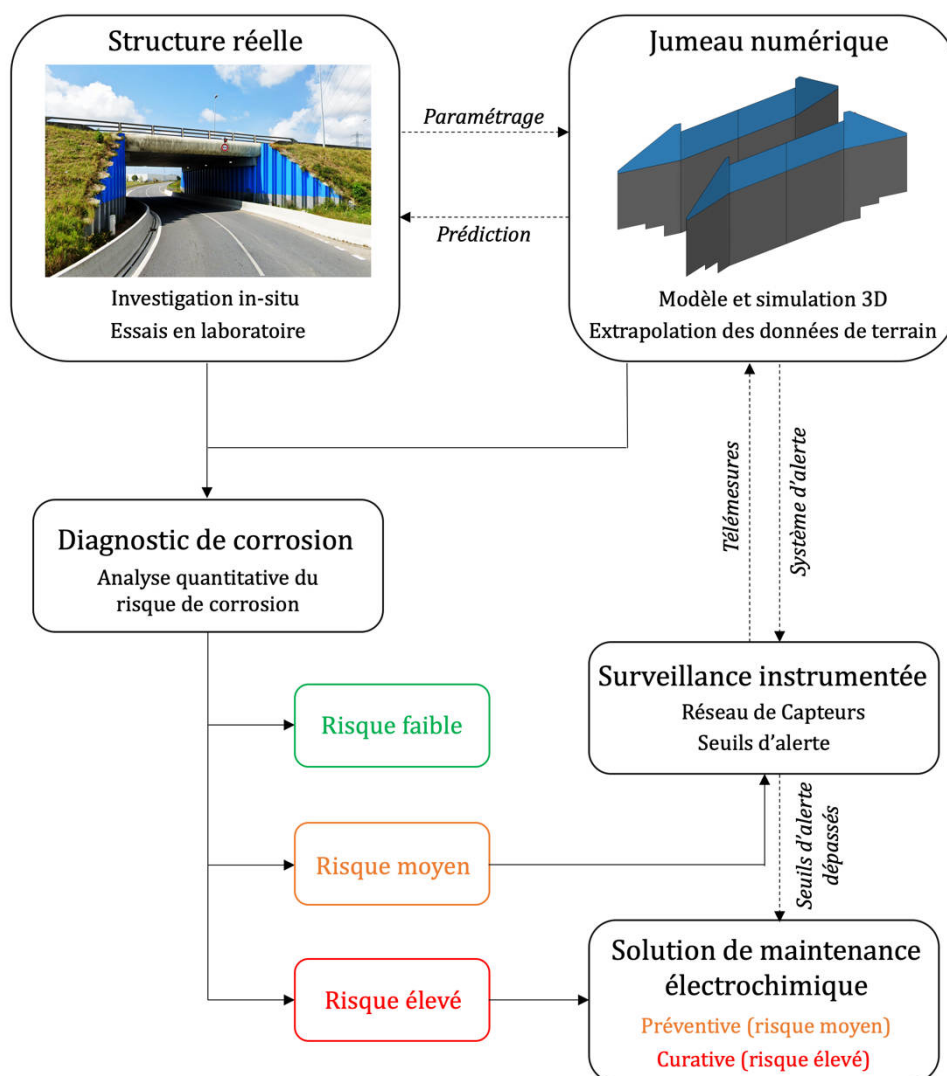


Figure 0-10 Démarche globale d'ingénierie anticorrosion assistée par ordinateur

Concernant la structure de ce mémoire, le premier chapitre balaye les concepts clés de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique nécessaires à la construction d'une approche de modélisation numérique pertinente et robuste. Cette approche est basée sur une interaction forte entre les différents phénomènes physiques en jeu dans le mécanisme de corrosion de l'acier dans le béton, tels que les réactions électrochimiques à l'interface acier-électrolyte (transfert de charge), les transferts

électriques dans l'électrolyte (effets ohmiques), le transport du dioxygène à travers le matériau (transfert de masse), le transport des produits de corrosion ou encore les réactions de précipitation (thermochimie). L'outil de simulation ainsi développée est éprouvée dans le deuxième chapitre par le biais de cas d'études numériques. L'accent est mis ici sur deux informations nécessaires pour statuer sur l'avancement de la corrosion :

- La cinétique de dissolution de l'acier conduisant à une perte de section des armatures et à une extension surfacique des sites anodiques ;
- La cinétique spatiale de précipitation et la nature des produits de corrosion pouvant entraîner la fissuration et l'éclatement du béton d'enrobage.

Ces études de cas numériques donnent lieu à plusieurs discussions phénoménologiques relatives aux mécanismes de corrosion ainsi qu'à la métrologie associée à leur caractérisation in situ. Une attention particulière est portée sur le rôle du dioxygène dans l'établissement de l'équilibre dynamique d'un système de corrosion localisé et notamment sur la nature des produits de corrosion formés associés au risque de fissuration.

Dans le chapitre 3, un protocole de diagnostic de corrosion assisté par ordinateur (DCAO) est conçu et mis en pratique sur des ouvrages métalliques enterrées (cas d'étude réel). Sa force réside dans la prise en compte des vrais paramètres de terrain, obtenus au cours d'une campagne expérimentale (en laboratoire et sur site) et le développement d'un jumeau numérique de la structure réelle. Cette démarche innovante a notamment permis de mettre en évidence expérimentalement et numériquement l'existence de courants vagabonds générés par un système de protection cathodique proche de la structure, ainsi qu'un risque élevé de corrosion galvanique induit par l'hétérogénéité du sol. Le jumeau numérique permet in fine d'extrapoler les données de terrain afin d'estimer les faciès et cinétiques de corrosion relatifs à différents scénarios.

Dans le dernier chapitre, l'approche de modélisation est éprouvée dans le contexte de la corrosion par les chlorures au travers d'expériences spécifiques. Les phases d'incubation, d'initiation et de propagation sont abordées. Le comportement électrochimique de l'acier a notamment été corrélé à la concentration en chlorures libres à l'interface acier-béton ; ce changement de paradigme permet notamment de décrire la transition qui s'opère dans le comportement de l'acier passant progressivement d'un état passif à un état actif. Une attention particulière est également portée sur le phénomène de redistribution des chlorures soumis à l'action du champ électrique généré par un système de corrosion localisée.

Corpus théorique dédié à la simulation numérique de la corrosion de l'acier dans les structures de génie civil



L'étude des mécanismes électrochimiques à l'origine du phénomène de corrosion fait appel à un grand nombre de notions empruntées à la chimie et la physique telles que la thermodynamique, la cinétique électrochimique ou encore les mécanismes de transport des espèces en solution. Dans ce chapitre, l'objectif consiste à définir les concepts théoriques minimaux nécessaires à la description phénoménologique de la corrosion de l'acier dans les structures de génie civil. Sur la base de ce corpus théorique, une approche de simulation numérique multi-physique est développée afin de prédire le comportement d'un système de corrosion localisée de l'acier dans le béton.

I.1. Phénoménologie générale de la corrosion de l'acier dans un électrolyte

Le phénomène de corrosion s'apparente à une perte de cohésion de la structure métallique résultant de la séparation des cations et des électrons ; elle s'exprime par la réaction de dissolution anodique du métal M selon l'équation suivante, où z est la valence du métal (Eq. I-1) :



Par exemple, le fer est un cristal composé de cations Fe^{2+} distribués de façon périodique dans l'espace et dont la cohésion résulte de la mise en commun par les atomes métalliques des électrons de leurs couches externes. Cette mise en commun forme un gaz d'électrons libres caractéristique de la liaison métallique. Au contact d'un électrolyte, ces électrons libres peuvent être consommés localement par une réaction cathodique due à un oxydant extérieur comme le dioxygène, provoquant ainsi la déstabilisation locale de la liaison métallique. Les cations de la surface métallique ne sont alors plus retenus et quittent le réseau cristallin : c'est le phénomène de corrosion.

La corrosion aqueuse est toujours associée à la présence d'un électrolyte, constitué d'eau et d'espèces ioniques dissoutes. Dans le béton par exemple, l'électrolyte correspond à la solution interstitielle, riche en ions, qui remplit les pores de la matrice cimentaire.

L'objectif de cette section consiste à définir les concepts clés de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique nécessaires à la compréhension des phénomènes de corrosion uniforme et/ou galvanique à l'œuvre dans les structures de génie civil. Les spécificités des mécanismes de corrosion de l'acier dans le béton seront également abordées.

I.1.1. Thermodynamique des réactions électrochimiques

D'un point de vue thermodynamique, le phénomène de corrosion est un processus électrochimique d'interface au cours duquel le système de corrosion évolue spontanément (i.e. sans apport externe

d'énergie) vers un état thermodynamiquement plus stable. Il paraît alors primordial de définir les concepts clés de la thermodynamique qui régissent ce phénomène électrochimique [33], [34], [35].

I.1.1.1. Spontanéité d'une réaction électrochimique

La spontanéité d'un processus physico-chimique peut être déterminée par l'étude de l'évolution de l'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs, notée G [J]) entre deux états.

Si l'on considère la réaction chimique définie par l'équation (Eq. I-2), les réactifs A et B d'enthalpie libre $G_R = G_A + G_B$ ne peuvent réagir spontanément pour former les produits C et D d'enthalpie $G_P = G_C + G_D$ que si la variation d'enthalpie du système global $\Delta G = G_P - G_R$ est négative au cours de la réaction.



Cette variation d'enthalpie libre dépend notamment des concentrations des espèces dissoutes en solution. Ainsi une augmentation des concentrations des espèces C et D peut entraîner la réaction inverse (Eq. I-4) :



A l'état initial, la réaction de formation de C et D est initiée spontanément car $G_P = 0$ et donc, de façon évidente, $G_R > G_P$. A mesure que les produits sont formés, l'énergie G_P qui leur est associée augmente alors que G_R diminue par consommation des réactifs. Si les deux valeurs d'énergie se rejoignent ($G_R = G_P$), la différence d'enthalpie s'annule : la réaction a atteint son point d'équilibre décrit par l'équation (Eq. I-4) :

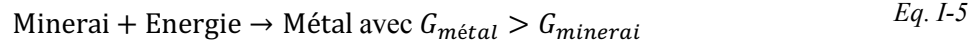


A l'équilibre, les vitesses de réaction v_1 et v_2 sont égales. On parle ici d'équilibre dynamique car le système n'est pas au repos. En résumé, l'occurrence spontanée d'une réaction dépend de la variation d'enthalpie libre associée :

- $\Delta G < 0$: réaction possible
- $\Delta G = 0$: réaction à l'équilibre
- $\Delta G > 0$: réaction impossible (spontanément)

Le fait qu'une réaction chimique puisse être qualifiée de spontanée ne signifie pas nécessairement que sa cinétique est rapide. Une réaction favorisée ($\Delta G < 0$) peut en effet se dérouler à des cinétiques extrêmement lentes. Par exemple, le diamant est thermodynamiquement instable sous les conditions de température et de pression atmosphériques usuelles. Le diamant se transforme donc spontanément en graphite (autre forme allotropique du carbone), mais sur une échelle de temps qui se chiffre en milliards d'années. La cinétique de la réaction est contrôlée par la barrière d'énergie à franchir pour passer de l'état de réactif à l'état de produit, thermodynamiquement plus stable.

En pratique, la plupart des métaux sont extraits de minerais (sols riches en oxydes métalliques). La transformation des oxydes en métal est un processus consommateur d'énergie pouvant s'écrire schématiquement de la manière suivante :



Cette transformation nécessite plus ou moins d'énergie selon la nature des oxydes constituant les minerais. Dans l'histoire de la métallurgie, les premiers métaux découverts, produits et exploités par l'Homme présentaient des chaleurs de formation modérées [1]. Les hommes commencèrent par travailler le cuivre vers 4000 ans av. JC puis le bronze, alliage de cuivre et d'étain, entre 2500 et 1000 ans av. JC. L'âge du fer ne débute qu'avec l'apparition des premiers bas fourneaux, vers 1000 ans av. JC, dans lesquels des couches de minerais étaient superposées à des couches de charbon de bois pour atteindre la température de fusion du fer, plus élevée que celle du cuivre (1536 °C contre 1085 °C). Par la suite, il a fallu attendre le développement de l'ère industrielle et l'accroissement des capacités de production énergétique pour exploiter de nouveaux métaux nécessitant des chaleurs de formation plus fortes : cobalt, nickel, chrome, manganèse, aluminium, titane ...

A l'inverse, le passage de l'état métallique à l'état d'oxyde s'accompagne d'une diminution d'enthalpie libre. La corrosion constitue ainsi un phénomène spontané dans lequel le métal tend à minimiser son énergie en adoptant sa forme oxydée de plus faible enthalpie. Dans les conditions terrestres, les métaux présents naturellement à l'état d'oxydes auront toujours tendance à retrouver leur état d'origine et seront par conséquent susceptibles de s'oxyder. A l'inverse, l'or pur ne se corrode pas car il est stable à l'état métallique dans les conditions naturelles terrestres.

Afin de caractériser au mieux la spontanéité du processus de corrosion, il paraît donc essentiel d'exprimer analytiquement la variation d'enthalpie du système réactionnel. L'enthalpie libre de Gibbs d'un système fermé G [J] est définie par la relation (Eq. I-6) :

$$G = U + PV - TS \quad \text{Eq. I-6}$$

Où U correspond à l'énergie interne [J], P est la pression [Pa], V est le volume [m^3], T est la température [K] et S l'entropie [J/K].

Dans le cas d'une réaction chimique, le système est considéré au repos à l'échelle macroscopique. La variation d'énergie du système au cours de la réaction ne résulte alors que de la variation de son énergie interne. D'après le premier principe de la thermodynamique, l'énergie interne U d'un système résulte de la somme des échanges d'énergie avec le milieu extérieur sous forme de travail W ou de chaleur Q . Le travail des forces extérieures est généralement décomposé en 2 contributions : le travail des forces de pression W_p tel que $\delta W_p = -PdV$ et le travail résultant d'autres forces (électrique, mécanique...) W' (Eq. I-7) :

$$U = W_p + W' + Q \quad \text{Eq. I-7}$$

Par application du second principe de la thermodynamique, la variation d'entropie du système chimique lors d'une évolution réversible se réduit au terme d'échange (terme de création interne nul) et de ce fait $\delta Q = TdS$. La différentielle de l'énergie interne se déduit alors par la relation (Eq. I-8) :

$$dU = -P dV + \delta W' + T dS \quad \text{Eq. I-8}$$

La différentiation de l'équation (Eq. I-6) conduit à la formulation suivante de dG (Eq. I-9) :

$$dG = V dP + S dT + \delta W' \quad \text{Eq. I-9}$$

L'enthalpie libre G étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi mais uniquement de l'état initial et de l'état final du système. L'expression (Eq. I-9) reste donc valable même dans le cas d'une transformation irréversible (terme de création interne d'entropie non nul).

Dans le cas d'une réaction chimique, l'enthalpie libre du système varie en fonction de la nature et des quantités des différents constituants du système réactionnel (espèces chimiques i , au nombre de N). Willard Gibbs introduit alors la notion de potentiel chimique noté μ_i [J/mol], qui correspond à la variation d'énergie libre du système induite par la variation de la quantité de matière relative à l'espèce i dans ce système. Pour une transformation isobare et isotherme, elle s'exprime selon la relation (Eq. I-10) :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T} \quad \text{Eq. I-10}$$

Où n_i est la quantité de matière relative à l'espèce i [mol].

À température et pression constante, l'enthalpie libre d'un système à N espèces peut donc être formulée selon l'équation suivante (Eq. I-11) :

$$G = \left(\sum_{i=1}^N n_i \mu_i \right)_{P,T} \quad \text{Eq. I-11}$$

En considérant la solution comme étant idéale d'un point de vue thermodynamique (loi de Lewis et Randall), il est possible d'obtenir la formulation suivante du potentiel chimique d'une espèce en solution (Eq. I-12) :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad \text{Eq. I-12}$$

Où

- μ_i^0 est le potentiel chimique standard de l'espèce i [J/mol]
- R est la constante des gaz parfait [= 8,3145 $J/(mol.K)$]
- T est la température [K]
- a_i est l'activité de l'espèce i

L'activité d'un constituant est un nombre sans dimension dont l'expression dépend de son état physico-chimique. Elle est égale à l'unité pour un corps pur et peut être formulée en fonction de sa concentration molaire pour une espèce en solution selon la relation (Eq. I-13) :

$$a_i = \gamma_i \frac{[C_i]}{[C_0]} \quad \text{Eq. I-13}$$

Où

- $[C_i]$ est la concentration molaire de l'espèce ionique en solution i [mol/L]
- $[C_0]$ est la concentration de référence [= 1 mol/L]
- γ_i est le coefficient d'activité ; ce coefficient tient compte des interactions électrostatiques entre les différentes espèces du mélange et quantifie donc l'écart entre une solution idéale (coefficient égal à l'unité) et la solution réelle (coefficient compris entre 0 et 1).

Pour des solutions fortement diluées, l'activité d'une espèce en solution peut être assimilée à sa concentration molaire (le coefficient d'activité est alors pris égal à l'unité). Le concept d'activité peut également être transposé aux espèces gazeuses. L'activité d'un gaz est alors égale au rapport de sa pression partielle sur la pression atmosphérique.

Si l'on considère une réaction chimique à N constituants, la loi de conservation de la masse (Eq. I-14) peut être formulée comme suit :

$$\sum_{i=1}^N n_i v_i = 0 \quad \text{Eq. I-14}$$

Où n_i est la quantité de matière de l'espèce i [mol] et v_i est le nombre stœchiométrique de l'espèce i pris conventionnellement en valeur algébrique négative si l'espèce est un réactif et positive si c'est un produit.

Les quantités de matière des différentes espèces du système sont reliées entre elles par l'avancement de la réaction (ou variable de De Donder, du nom du chimiste belge qui l'a initialement introduite), noté communément ξ [mol] :

$$d\xi = \frac{dn_i}{v_i} \quad \text{Eq. I-15}$$

Finalement, la différentielle de l'enthalpie libre dG définie par la relation (Eq. I-9) peut être complétée par un terme supplémentaire obtenu par différentiation de l'équation (Eq. I-11) et être mise sous la forme suivante (Eq. I-16) :

$$dG = V dP + S dT + \delta W' + \sum_{i=1}^N \mu_i v_i d\xi \quad \text{Eq. I-16}$$

En thermodynamique, la grandeur caractéristique de la condition d'évolution d'une réaction chimique est la variation d'enthalpie libre de réaction notée $\Delta_r G$ [J/mol]. Elle correspond à la dérivée partielle de l'enthalpie libre G par rapport à l'état d'avancement de la réaction pour une transformation isobare et isotherme (Eq. I-17) :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \quad \text{Eq. I-17}$$

Dans une réaction d'oxydo-réduction, les constituants du système réactionnel sont des espèces chargées, en équilibre entre plusieurs phases possédant des potentiels différents. Le mouvement ou le réarrangement spatial d'espèces chargées électriquement implique nécessairement l'existence d'un

travail d'origine électrique. Dans le cas d'une charge infinitésimale dq soumise au potentiel électrique Φ [V], le terme de travail électrique $\delta W'$ se met sous la forme (Eq. I-18) :

$$\delta W' = \Phi dq \quad \text{Eq. I-18}$$

Au cours du processus réactionnel, la production et la consommation de charges électriques résultent des variations de quantités de matière relatives aux ions impliqués. Pour chaque porteur de charge i , on obtient donc la relation suivante (Eq. I-19) :

$$dq_i = z_i F dn_i \quad \text{Eq. I-19}$$

Où z_i est la charge de l'ion i et F est la constante de Faraday qui correspond à la charge molaire élémentaire ($F \approx 96\,485\text{ C/mol}$)

Finalement, le terme de travail électrique résultant de la création (ou disparition) des porteurs de charges ioniques (au nombre de N) s'exprime selon l'équation (Eq. I-20) :

$$\delta W' = \sum_{i=1}^N \Phi_i z_i F v_i d\xi \quad \text{Eq. I-20}$$

En s'appuyant sur l'expression générale de la différentielle de G (Eq. I-16) et sur la définition précédente (Eq. I-20), l'enthalpie libre de réaction peut être formulée à partir des potentiels chimiques μ_i et électrique Φ_i des différents ions impliqués dans la réaction électrochimique selon la relation (Eq. I-21) :

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \mu_i v_i + \Phi_i z_i F v_i \quad \text{Eq. I-21}$$

On peut définir le potentiel électrochimique d'un ion i noté $\bar{\mu}_i$ tel que l'enthalpie libre de réaction s'exprime comme (Eq. I-22):

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i v_i \quad \text{Eq. I-22}$$

Avec

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + \Phi_i z_i F \quad \text{Eq. I-23}$$

Il est également possible d'écrire cette grandeur thermodynamique en fonction des activités des constituants du système en utilisant la définition (Eq. I-12) du potentiel chimique (Eq. I-24) :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \sum_{i=1}^N \ln(a_i^{v_i}) + F \sum_{i=1}^N \Phi_i z_i v_i \quad \text{Eq. I-24}$$

Où $\Delta_r G^0$ [J/mol] désigne l'enthalpie libre de réaction dans des conditions standards (Eq. I-25):

$$\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N v_i \mu_i^0 \quad \text{Eq. I-25}$$

Pour une évolution donnée de réaction (sens direct ou indirect), il est possible de faire la distinction entre les réactifs et les produits du système réactionnel ; l'enthalpie libre de réaction d'un système mettant en jeu N_R réactifs et N_P produits, de sorte que $N_R + N_P = N$, s'énonce alors selon la relation suivante :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_R) + F \sum_{i=1}^N \Phi_i z_i v_i \quad \text{Eq. I-26}$$

Où Q_R correspond au quotient de la réaction tel que (Eq. I-27) :

$$Q_R = \frac{\prod_{i=1}^{N_P} a_i^{v_i}}{\prod_{j=1}^{N_R} a_j^{v_j}} \quad \text{Eq. I-27}$$

Avec a_i , l'activité du produit i associé au coefficient stœchiométrique v_i (en valeur absolue) et a_j celle du réactif j associé au coefficient stœchiométrique v_j (en valeur absolue).

De façon analogue, l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^0$ peut s'exprimer en fonction de la constante d'équilibre de la réaction, généralement notée K (Eq. I-28) :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln(K) \quad \text{Eq. I-28}$$

La constante d'équilibre K correspond en effet au quotient de la réaction à l'équilibre ($\Delta_r G = 0$). Sa valeur est indépendante de la composition initiale du système, elle n'est fonction que de la température.

Le quotient de réaction permet de caractériser l'état d'avancement d'une réaction, et ainsi de prévoir son évolution. Lorsque le quotient de réaction est inférieur à la constante d'équilibre, le système évolue dans le sens direct de la réaction qui a été défini au départ ; la concentration (ou l'activité) des réactifs diminue et celle des produits augmente. A l'inverse, un quotient de réaction supérieur à la constante d'équilibre traduit une évolution dans le sens indirect de la réaction ; les réactifs voient donc leur concentration (ou activité) augmenter au détriment des produits qui sont consommés.

I.1.1.2. Interface métal-électrolyte

Lorsqu'un métal pur homogène (M) est plongé dans un électrolyte contenant ses cations métalliques (M^{z+}), et en l'absence d'autres espèces oxydantes ou réductrice, il se retrouve rapidement en équilibre et sujet à une réaction d'oxydo-réduction à l'interface métal-électrolyte. Du fait de l'agitation thermique, certains cations du réseau cristallin passent en effet en solution, laissant derrière eux un excès d'électrons dans le métal : c'est une réaction d'oxydation. Ces électrons excédentaires permettent alors à d'autres cations dissous à proximité de l'interface de rejoindre le réseau cristallin, repassant ainsi sous la forme métallique : c'est une réaction de réduction. Cet équilibre dynamique est formalisé par l'équation d'oxydo-réduction suivante (Eq. I-29) :



Cet équilibre électrochimique conduit alors à la séparation spatiale des porteurs de charges électroniques et ioniques de part et d'autre de l'interface métal-électrolyte comme illustré schématiquement par la Figure I-1.

La nature des porteurs de charges et leurs distributions dans l'espace diffèrent considérablement des deux côtés de l'interface. En effet, le métal a une structure cristalline composée de cations distribués de façon quasi-périodique dans l'espace. La nature électronique particulière de la liaison métallique est à l'origine de plusieurs propriétés macroscopiques des métaux et notamment de leur conductivité électrique élevée induite par le fluide d'électrons libres qui assure la circulation du courant. A l'inverse, la solution électrolytique contient des espèces ioniques chargées (cations et anions) soumises à des forces d'interaction plus faibles (Pont hydrogène, forces de London et de Van der Waals...) que la liaison métallique.

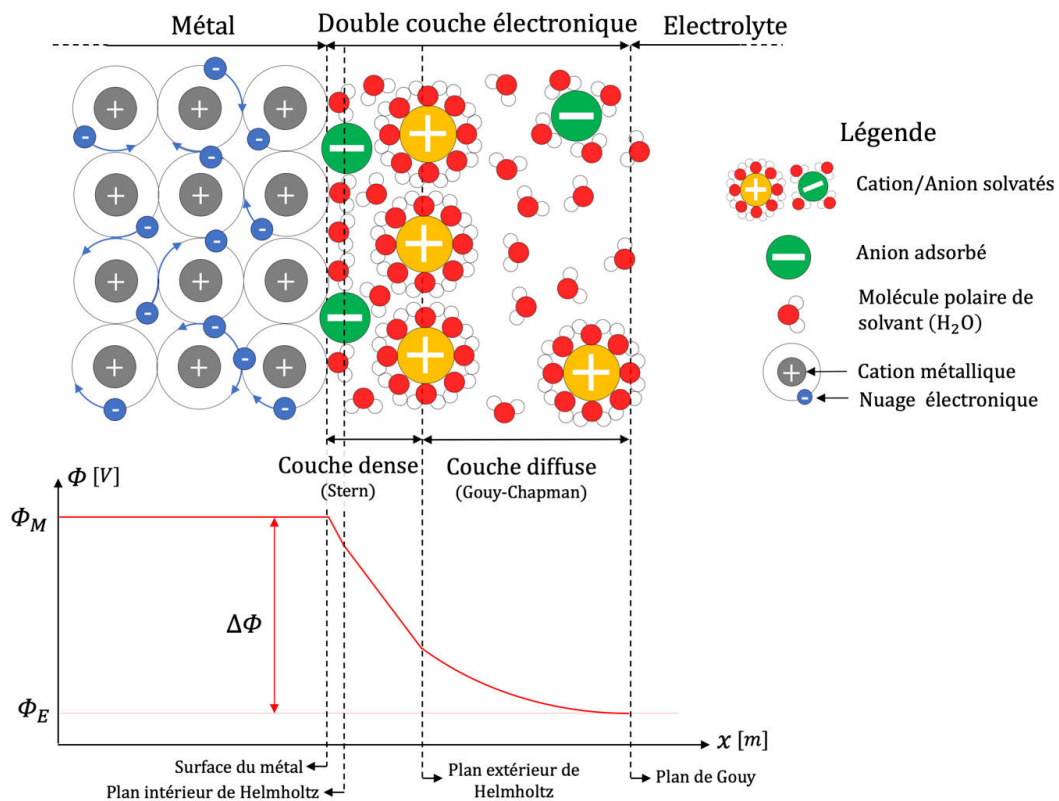


Figure I-1 Illustration de la distribution des charges électriques mobiles à l'interface métal-électrolyte ; la structure de la double couche est décrite selon le modèle de Grahame

La distribution de ces différentes charges mobiles dépend de l'adsorption des molécules d'eau et des ions (anions et cations le plus souvent hydratés) à la surface du métal. L'eau est une molécule polaire car le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Elle présente ainsi un moment dipolaire qui lui confère une sensibilité aux champs électriques induits par les charges environnantes. Les molécules d'eau s'orientent donc en fonction des charges présentes à la surface du métal. Les cations dissous généralement solvatés ne peuvent donc pas approcher la surface d'une distance inférieure au rayon de la sphère d'hydratation. A l'inverse, les anions, rarement hydratés, ont cette capacité leur permettant d'être adsorbés chimiquement à la surface du métal.

La séparation spatiale des charges électriques conduit à l'établissement de potentiels différents de part et d'autre de l'interface. Il existe donc un potentiel propre au métal Φ_M , un potentiel propre à la solution électrolytique Φ_E et, par conséquent, l'établissement d'une différence de potentiel $\Delta\Phi = \Phi_M - \Phi_E$.

Dans la littérature scientifique, plusieurs auteurs ont proposé des modèles électriques équivalents pour décrire le comportement de cette interface et caractériser ainsi l'évolution du potentiel électrique.

Helmholtz a été le premier à étudier les mécanismes de séparation des charges électriques à l'interface métal-électrolyte. En 1879, il introduit le concept de double couche électronique en assimilant le comportement électrique de cette interface à celui d'un condensateur à plaques parallèles dont les plans (un chargé positivement et l'autre négativement) correspondent respectivement à la surface de l'électrode métallique et à une couche d'ions adsorbés en surface par des liaisons électrostatiques [36]. De par la distribution spatiale des charges électriques, le potentiel électrique varie linéairement entre ces deux couches.

Même si les charges électriques s'accumulent à la surface de l'électrode, certains ions sont en réalité susceptibles de se déplacer dans la solution à proximité de l'électrode sous l'effet de l'agitation thermique (mouvement brownien). En s'appuyant sur ce principe phénoménologique, Gouy et Chapman ont développé (entre 1910 et 1913) la théorie de la double couche diffuse dans laquelle le potentiel électrique diminue de façon exponentielle avec la distance à l'électrode [37], [38]. Dans ce nouveau modèle, la double couche est plus épaisse que celle de Helmholtz et les ions sont considérés comme des charges ponctuelles mobiles qui peuvent se déplacer dans cette couche ; la capacité du condensateur associé à ce modèle théorique dépend alors fortement de la force ionique de la solution.

Compte tenu des écarts notables obtenus entre la modélisation et les données expérimentales, Stern combine en 1927 les deux modèles précédents en structurant la double couche électronique comme la superposition de deux couches distinctes [39] :

- Une couche dense constituée des molécules de solvant et des ions adsorbés dans laquelle le potentiel varie linéairement avec la distance à l'électrode
- Une couche diffuse composée des ions solvatés (anions ou cations) qui peuvent se déplacer sous l'effet de l'agitation thermique ; dans cette couche, le potentiel décroît exponentiellement avec la distance à l'électrode.

En 1947, Grahame améliore le modèle de Stern en proposant un modèle à 3 couches qui permet de décrire encore plus finement la distribution spatiale des charges électriques à l'interface métal-électrolyte [40]. Dans ce modèle, la couche de Stern est divisée en deux parties :

- le plan de Helmholtz intérieur (IHP) qui passe par le barycentre des anions adsorbés à la surface du métal ;
- le plan de Helmholtz extérieur (OHP) qui contient le barycentre des cations solvatés, séparés des charges négatives par leur sphère d'hydratation.

Au-delà de cette couche dense, les porteurs de charges sont susceptibles de se déplacer comme dans le modèle précédent. Encore aujourd'hui, le modèle de Grahame est reconnu par la communauté scientifique comme étant suffisamment robuste pour décrire le comportement électrique de la double couche à l'interface électrode-électrolyte ; l'écart entre les résultats théoriques et les données expérimentales est en effet relativement faible dans la grande majorité des cas. La Figure I-1 illustre la distribution des charges électriques selon ce modèle théorique.

Ces dernières années, l'apport de la modélisation numérique 3D a permis d'améliorer la compréhension des mécanismes d'adsorption et de transport à l'origine du phénomène de double couche dans le but de caractériser au mieux le comportement électrique de l'interface électrode-électrolyte [41]. Ces modèles plus élaborés ne sont pas étudiés dans le cadre de cette thèse.

I.1.1.3. Condition d'équilibre à l'électrode (loi de Nernst) :

A l'équilibre réversible entre les formes réduite (*Red*) et oxydée (*Ox*) d'une même espèce chimique, la réaction d'oxydo-réduction se déroulant à proximité d'une électrode métallique est formalisée par l'équation (Eq. I-30):



Où n est le nombre d'électrons échangés par acte élémentaire et α et β correspondent respectivement aux coefficients stœchiométriques associés aux formes oxydée et réduite.

On notera que la forme réduite (*Red*) peut-être un ion en solution ou le matériau de l'électrode. Les électrons libres ne peuvent pas exister au sein de l'électrolyte et sont donc nécessairement dans la phase métallique.

Un système chimique est à l'équilibre si sa variation d'enthalpie libre de réaction est nulle ; la condition d'équilibre pour un système réactionnel à N constituants s'écrit alors (Eq. I-31) :

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i \nu_i = 0 \quad \text{Eq. I-31}$$

En s'appuyant sur le développement théorique précédent qui a permis l'introduction du concept thermodynamique de potentiel électrochimique d'une espèce ionique $\bar{\mu}_i$, l'équilibre du système réactionnel peut être décrit par l'équation (Eq. I-32):

$$\beta(\mu_{Red} + \Phi_E z_{Red} F) - \alpha(\mu_{Ox} + \Phi_E z_{Ox} F) - n(\mu_e + F\Phi_M) = 0 \quad \text{Eq. I-32}$$

Où

- μ_{Red} et μ_{Ox} sont les potentiels chimiques des espèces *Red* et *Ox* [J/mol]
- μ_e est le potentiel chimique de l'électron [J/mol]
- z_{Red} et z_{Ox} sont les charges électriques des espèces *Red* et *Ox*
- Φ_M et Φ_E sont les potentiels électriques du métal et de l'électrolyte de part et d'autre de la double couche [V]

La conservation de la charge appliquée au système réactionnel conduit à la relation (Eq. I-33) définissant la valeur de n :

$$n = \alpha z_{Ox} - \beta z_{Red} \quad \text{Eq. I-33}$$

En combinant les deux équations précédentes (Eq. I-33) et (Eq. I-31), on obtient alors (Eq. I-34) :

$$(\beta \mu_{Red} - \alpha \mu_{Ox} - n \mu_e) - nF(\Phi_M - \Phi_E) = 0 \quad \text{Eq. I-34}$$

En remplaçant les potentiels chimiques des espèces impliquées dans le processus réactionnel par leur expression analytique (Eq. I-12), on obtient la relation (Eq. I-35) :

$$\beta(\mu_{Red}^0 + RT \ln(a_{Red})) - \alpha(\mu_{Ox}^0 + RT \ln(a_{Ox})) = nF\Delta\Phi \quad \text{Eq. I-35}$$

Où

- μ_{Red}^0 et μ_{Ox}^0 sont les potentiels chimiques standard des formes réduite et oxydée [J/mol]
- a_{Red} et a_{Ox} sont les activités des espèces *Red* et *Ox*

L'équation (Eq. I-35) fait apparaître la différence de potentiel $\Delta\Phi = \Phi_M - \Phi_E$ à l'interface métal-électrolyte qui peut se mettre sous la forme (Eq. I-36):

$$\Delta\Phi = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right) \quad \text{Eq. I-36}$$

Où E_0 [V] est le potentiel standard de l'électrode associé au couple redox *Ox/Red*. Cette grandeur thermodynamique ne dépend que de la température et s'exprime selon la relation (Eq. I-37) :

$$E_0 = \frac{-\Delta_r G^0}{nF} \quad \text{Eq. I-37}$$

La quantité $\Delta\Phi$ n'est cependant pas définie de façon absolue, ni mesurable directement. Elle est alors mesurée de façon relative, d'où la nécessité d'utiliser un système de référence dont le potentiel $\Delta\Phi_{ref}$ est conventionnellement fixé à 0. Le système de référence conventionnel est l'électrode standard d'hydrogène H^+/H_2 (*ESH*). On définit alors le potentiel d'équilibre E [V] d'un système quelconque au regard de l'électrode standard à l'hydrogène (Eq. I-38) :

$$E = \Delta\Phi - \Delta\Phi_{H^+/H_2} \quad \text{Eq. I-38}$$

Finalement, on obtient l'expression du potentiel d'électrode du couple *Ox/Red* sous la forme (Eq. I-39) :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right) \quad \text{Eq. I-39}$$

Cette relation est plus communément appelée loi de Nernst par la communauté scientifique, du nom du chimiste allemand qui l'a découverte au XX^e siècle.

On alerte ici le lecteur sur le fait que seules les formes réduite et oxydée d'une même espèce ont été considérées dans l'équation d'équilibre (Eq. I-30), sans faire mention des autres espèces ioniques possiblement présentes. Les ions hydroxydes ou oxonium peuvent notamment être impliqués dans le processus réactionnel sans faire partie du couple *Ox/Red* et doivent donc être pris en compte dans l'expression du potentiel d'électrode. Pour l'équation d'équilibre générale décrite par (Eq. I-14), la loi de Nernst s'exprime selon l'équation (Eq. I-40) :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(Q_R) \quad \text{Eq. I-40}$$

Où Q_R est le quotient de réaction (Eq. I-27) fonction des activités des différentes espèces impliquées dans la réaction électrochimique.

En appliquant l'expression précédente à la réaction d'équilibre (Eq. I-29), on peut définir la valeur du potentiel réversible associé au couple M^{z+}/M dans le cas d'un équilibre entre le métal et l'électrolyte (Eq. I-41):

$$E_M = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln([M^{z+}]) \quad \text{Eq. I-41}$$

Où $[M^{z+}]$ est la concentration molaire en cations métalliques $[mol/L]$; on se place ici dans l'hypothèse d'une solution diluée ($[M^{z+}] < 10^{-3} mol/L$) pour que l'activité de l'espèce ionique soit assimilable à sa concentration.

Le Tableau I-1 donne quelques exemples de potentiels standards de couple oxydant/réducteur par rapport à l'électrode standard d'hydrogène (ESH).

Couple <i>Ox/Red</i> à l'équilibre	Potentiel standard E_0 [V/ESH]
Au^{3+}/Au	+1,43
Ag^+/Ag	+0,79
Cu^{2+}/Cu	+0,34
H^+/H_2	+0,00
Fe^{2+}/Fe	-0,44
Zn^{2+}/Zn	-0,76
Al^{3+}/Al	-1,33

Tableau I-1 Exemples de potentiels standards

La loi de Nernst (Eq. I-41) définit la valeur du potentiel d'équilibre E_M entre un métal et ses cations en solution en conditions non standard. Cette relation permet donc de calculer les valeurs de E_M pour différentes concentrations en cations. Une augmentation de la concentration $[M^{z+}]$ entraîne une augmentation du potentiel d'équilibre E_M et réciproquement, si une augmentation du potentiel est imposée, la concentration en cations augmente à l'interface électrode-électrolyte. A l'inverse, si le potentiel est forcé à diminuer, la solution s'appauvrit en ions à l'interface métal-électrolyte.

Si le potentiel E du métal est supérieur à son potentiel d'équilibre E_M , il y a une possibilité de corrosion (oxydation du métal) et on parle alors de polarisation anodique. Si au contraire $E_M < E$, il y a une possibilité de réduction. On dit ici que le métal est polarisé dans la direction cathodique. La différence $E - E_M$, qualifiée de surtension, est communément associée à la lettre grecque η dans la littérature. Le signe de la surtension subie par le métal définit ainsi la direction de polarisation et la réaction favorisée :

- $\eta > 0$: polarisation anodique (oxydation du métal favorisée),
- $\eta < 0$: polarisation cathodique (réduction des cations métalliques favorisée).

I.1.1.4. Stabilité thermodynamique d'un métal : diagramme de Pourbaix

Dans une solution électrolytique, il peut s'établir une multitude d'équilibres entre les différentes espèces impliquées dans les réactions d'oxydo-réduction. La partie précédente a montré que le potentiel d'une électrode au regard de son potentiel d'équilibre réversible influe sur la direction de la réaction d'oxydo-réduction. De plus, la corrosion aqueuse des métaux implique nécessairement l'intervention des couples oxydo-réducteurs de l'eau, à savoir les couples O_2/H_2O et H_2O/H_2 . De ce fait, le potentiel hydrogène de la solution, noté pH , influence également la stabilité thermodynamique des espèces impliqués. Cette grandeur adimensionnelle peut s'exprimer selon la relation (Eq. I-42):

$$pH = 14 - \log([OH^-]) \quad \text{Eq. I-42}$$

Où $[OH^-]$ est la concentration en ions hydroxyde dans l'électrolyte [mol/L]

Les diagrammes de Pourbaix [42]–[44] représentent, dans le plan $\{pH, E\}$, les domaines d'existence ou de prédominance associés aux différentes formes d'une espèce chimique donnée (oxydes, ions, complexes). L'axe vertical représente le potentiel d'équilibre exprimé par rapport à une électrode de référence et l'axe horizontal représente le pH de la solution en contact avec la phase métallique. Les frontières sont définies par les équilibres électrochimiques ou acido-basiques des espèces impliquées et délimitent des zones théoriques de stabilité thermodynamique. Un diagramme de Pourbaix présente les conditions (de potentiel et de pH) pour lesquelles une électrode métallique est thermodynamiquement stable (domaine d'immunité), à l'état passif (domaine de passivation) ou sujette à une corrosion active (domaine de corrosion).

Au regard de la faible teneur en carbone qui le caractérise lorsqu'il est utilisé pour des applications de génie civil (généralement moins de 1,5%), l'acier peut être assimilé à une électrode de fer pur homogène. De plus, on fait l'hypothèse ici que l'activité d'une espèce ionique est assimilable à sa concentration molaire (solution idéale) et que l'activité d'un gaz est égale à l'unité (pression atmosphérique).

Le diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau est illustré en Figure I-2 pour une concentration en cations métalliques $[Fe^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ et une température de 20°C . On note que le potentiel est évalué relativement à l'électrode au calomel saturé (ECS) historiquement utilisée en électrochimie par la communauté scientifique. Du fait de la toxicité du mercure, on lui préférera aujourd'hui des électrodes argent-chlorure d'argent ($Ag - AgCl$). Le potentiel de cette électrode en milieu KCl saturé à 25°C est de $+195 \text{ mV}$ par rapport à l' ENH contre $+240 \text{ mV}$ pour l'électrode au calomel saturé dans les mêmes conditions. Dans la littérature scientifique, certains diagrammes de Pourbaix peuvent faire apparaître les oxydes d'un métal et non ses ions et ses hydroxydes.

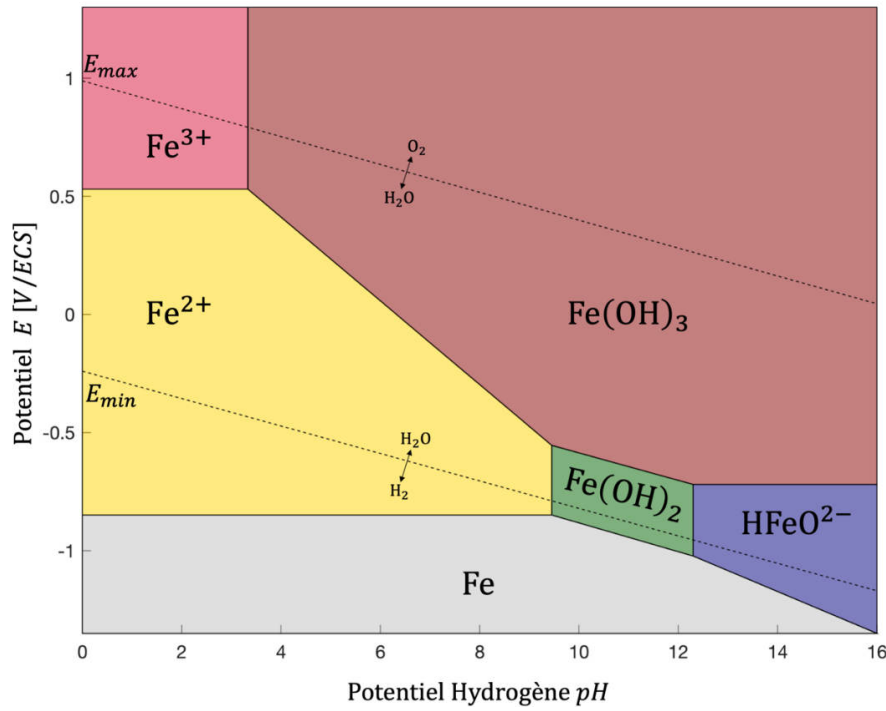


Figure I-2 Diagramme de Pourbaix de l'acier pour une concentration $[Fe^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ et une température de $T = 20^\circ\text{C}$

Ce diagramme met en évidence les différents domaines évoqués précédemment :

- Domaine d'immunité (en gris) : l'acier est thermodynamiquement stable à l'état métallique. On note que ce domaine est situé en dessous du domaine de stabilité de l'eau ; l'acier n'est donc jamais stable dans l'eau (sans polarisation extérieure).
- Domaine de passivation constitué des domaines de stabilité des hydroxydes de fer II (en vert) et de fer III (en rouge).
- Domaine de corrosion constitué des domaines de stabilité des ions ferreux (en jaune), ferriques (en rose) et hypoferriques (en mauve).

Les lignes parallèles en trait pointillé délimitent le domaine de stabilité de l'eau. La ligne supérieure représente le potentiel d'équilibre de l'électrode O_2/H_2O et la ligne inférieure le potentiel d'équilibre de l'électrode H_2O/H_2 .

Pour l'équilibre réversible associé au couple redox H_2O/H_2 (Eq. I-43), la loi de Nernst explicitée dans la précédente partie (Eq. I-40) permet de déterminer le potentiel d'équilibre $E_{min}[V]$ (Eq. I-44) :



$$E_{min} = -0,24 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{[OH^-]^2} \right) \quad \text{Eq. I-44}$$

A partir de la relation précédente, le potentiel E_{min} peut être exprimé en fonction du pH de l'électrolyte selon la relation (Eq. I-45):

$$E_{min} = -0,24 - 0,059 \text{ pH} \quad \text{Eq. I-45}$$

Pour l'équilibre réversible associé au couple redox O_2/H_2O (Eq. I-46), le potentiel d'équilibre E_{max} [V] est explicité à partir de la loi de Nernst selon l'équation (Eq. I-47) :



$$E_{max} = 0,989 - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{1}{[H^+]^4} \right) \quad \text{Eq. I-47}$$

Après simplification, on obtient alors la relation (Eq. I-48) :

$$E_{max} = 0,989 - 0,059 \text{ pH} \quad \text{Eq. I-48}$$

Les deux droites sont donc parallèles avec une pente négative. Les réactions de corrosion aqueuse en conditions naturelles se produisent donc nécessairement à l'intérieur du domaine de stabilité de l'eau matérialisé par l'espace compris entre ces droites.

Dans un diagramme de Pourbaix, on distingue 3 types d'équilibres distincts :

- Les équilibres entre deux espèces de même degré d'oxydation (exemple : Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$). La frontière est verticale dans le diagramme et le pH est constant pour une concentration en cations métalliques donnée (Eq. I-49) :

$$\text{pH}_i = C_1 + C_2 \cdot \ln([M^{z+}]) \quad \text{Eq. I-49}$$

Avec C_1 et C_2 des constantes réelles.

- Les équilibres entre deux espèces de degrés d'oxydation différents mais dont la réaction d'oxydo-réduction ne fait pas intervenir les ions H^+ ou OH^- (exemple : Fe^{2+} et Fe). La frontière est horizontale dans le diagramme et le potentiel est constant pour une concentration en cations métalliques donnée (Eq. I-50) :

$$E_i = C_3 + C_4 \cdot \ln([M^{z+}]) \quad \text{Eq. I-50}$$

Avec C_3 et C_4 des constantes réelles.

- Les équilibres entre deux espèces de degrés d'oxydation différents mais dont les ions H^+ ou OH^- participent à la réaction (exemple : $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_2$). La frontière est oblique dans le diagramme et le potentiel s'exprime en fonction du pH pour une concentration en cations métalliques donnée (Eq. I-51) :

$$E_i = C_5 + C_6 \cdot \ln([M^{z+}]) + C_7 \cdot \text{pH} \quad \text{Eq. I-51}$$

Avec C_5 , C_6 et C_7 des constantes réelles.

Les constantes C_i s'expriment en fonction des constantes de précipitation des produits de solubilité des différents complexes (hydroxydes de fer II et III, ion hypoferrique) et des potentiels standards des différents couples redox impliqués.

Les différentes frontières d'équilibre ont été consignées dans les tableaux ci-dessous (Tableau I-2 pour les frontières verticales et Tableau I-3 pour les autres frontières). Chaque frontière entre deux espèces, caractérisée par son équation d'équilibre, a été associée à un numéro (pH_i ou E_i) ; l'équation de droite correspondante a été déterminée pour une température de 20°C. Toutes ces frontières ont été reportées sur le diagramme de Pourbaix en Figure I-3. Chaque équilibre a été associée à une couleur en fonction de la nature de sa frontière : rouge pour les frontières qui ne dépendent que de la concentration en cations, bleu pour les frontières qui ne sont fonction que du pH de la solution et violet pour celles qui résultent des deux.

N°	Couple	Équation d'équilibre	Frontière d'équilibre pH_i
pH_1	$Fe(OH)_2/Fe^{2+}$	$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 OH^-$	$pH_1 = 6,45 - \log([Fe^{2+}])/2$
pH_2	$Fe(OH)_2/HFeO_2^-$	$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons HFeO_2^- + H^+$	$pH_2 = 18,3 + \log([Fe^{2+}])$
pH_3	$Fe(OH)_3/Fe^{2+}$	$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3 OH^-$	$pH_3 = 1,33 - \log([Fe^{2+}])/3$

Tableau I-2 Frontières d'équilibre en pH (verticales) associées aux équations de précipitation des différentes formes du fer dans l'eau (Température de 20°C)

N°	Couple	Équation d'équilibre	Frontière d'équilibre $E_i[V/ECS]$
E_1	Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Fe$	$E_1 = -0,68 + 0,059. \log([Fe^{2+}])/2$
E_2	$Fe(OH)_2/Fe$	$Fe(OH)_2 + 2 e^- + 2 H^+ \rightleftharpoons Fe + 2 H_2O$	$E_2 = -0,3 - 0,059. pH$
E_3	$HFeO_2^-/Fe$	$HFeO_2^- + 3 e^- + 2 H^+ \rightleftharpoons Fe + 2 H_2O$	$E_3 = 0,24 - 0,0885. pH + 0,0295. \log([Fe^{2+}])$
E_5	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	$E_5 = 0,53$
E_6	$Fe(OH)_3/Fe^{2+}$	$Fe(OH)_3 + e^- + 3 H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3 H_2O$	$E_6 = 0,766 - 0,177. pH - 0,059. \log([Fe^{2+}])$
E_7	$Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3 + e^- + H^+ \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + H_2O$	$E_7 = -0,005 - 0,059. pH$
E_8	$Fe(OH)_3/HFeO_2^-$	$Fe(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons HFeO_2^- + H_2O$	$E_8 = -1,083 - 0,059. \log([Fe^{2+}])$

Tableau I-3 Frontières d'équilibre en potentiel (horizontales et obliques) associées aux équations d'oxydo-réduction des différentes formes du fer dans l'eau (Température de 20°C)

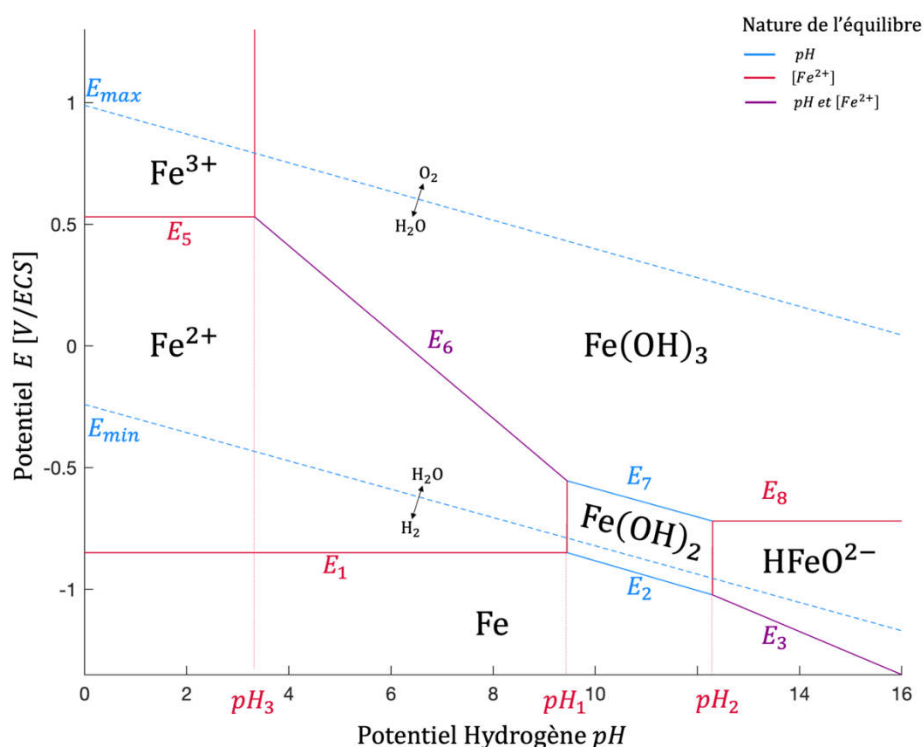


Figure I-3 Nature des différents équilibres du diagramme de Pourbaix de l'acier
(Concentration $[Fe^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ et Température $T = 20^\circ \text{C}$)

Les frontières d'équilibre du diagramme de Pourbaix sont fortement dépendantes de la concentration en cations métalliques. L'influence de la concentration en ions ferreux sur les domaines de stabilité thermodynamique des espèces est illustrée en Figure I-4. Les frontières ont été tracées pour 3 concentrations différentes : 10^{-7} mol/L , 10^{-6} mol/L et 10^{-5} mol/L .

Une augmentation de la concentration en Fe^{2+} conduit à élargir le domaine de stabilité du Fer (en gris), ainsi que les domaines associés aux hydroxydes de fer II (en vert) et III (en rouge). Les domaines de stabilité des ions ferreux (en jaune), ferrique (en rose) et hypoferrique (en mauve) se réduisent en conséquence. Les domaines d'immunité et de passivation s'étendent donc au détriment du domaine de corrosion. En effet, les équilibres vont plutôt tendre à former des hydroxydes de fer solides en raison de la forte concentration en cations métalliques dans la solution.

Si un diagramme $\{pH, E\}$ fournit une aide précieuse à la compréhension des phénomènes de corrosion, il doit être utilisé en connaissance de ses limites :

- Il n'apporte aucune information sur l'aspect cinétique des réactions. Un métal qui se situe dans son domaine de corrosion peut se dissoudre à des vitesses très lentes et négligeables.
- Il ne donne aucune information quant à l'adhérence des composés formés. Pour qu'un phénomène de passivation soit efficace, il faut que les oxydes et hydroxydes formés soient parfaitement adsorbés et isolent totalement l'électrode de la solution électrolytique en contact. Dans de nombreux cas, la couche de passivation formée est inhomogène ou perméable aux espèces oxydantes (dioxygène) et les réactions de corrosion ne sont alors pas stoppées mais se poursuivent à des cinétiques plus lentes. Les oxydes d'aluminium, par exemple, forment une couche compacte qui ralentit fortement la vitesse des réactions de corrosion contrairement aux oxydes de fer.

- Le diagramme suppose une parfaite homogénéité du milieu. Or, le pH n'est généralement pas constant sur toute la surface de l'électrode ; le pH est souvent plus faible aux niveaux des sites anodiques et plus élevé aux niveaux des surfaces cathodiques.

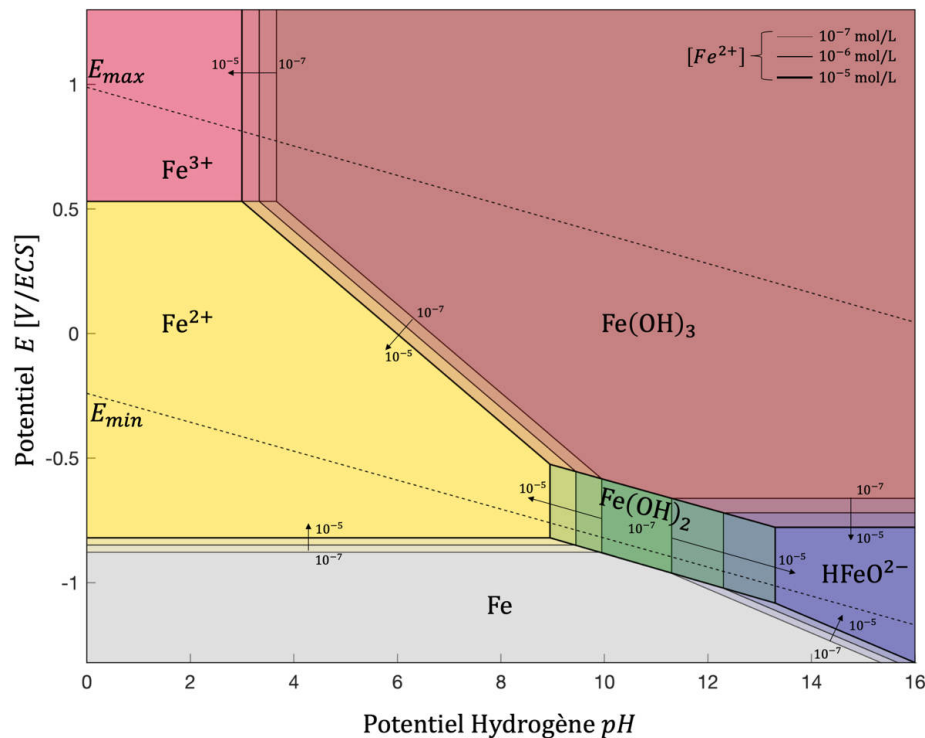


Figure I-4 Influence de la concentration en cations métalliques sur les frontières d'équilibre du diagramme de Pourbaix de l'acier

I.1.2. Cinétique des réactions électrochimiques

I.1.2.1. Typologie usuelle de la corrosion de l'acier dans les structures de génie civil

La corrosion de l'acier dans les structures de génie civil est un processus électrochimique résultant du couplage de deux électrodes réversibles, a minima. Par couplage, on entend ici la possibilité d'échange d'électrons entre ces deux électrodes. Dans ce processus électrochimique, la dissolution du métal correspond à la réaction anodique (Eq. I-52) qui fournit des électrons, consommés par la réaction cathodique. Dans la solution interstitielle basique du béton, cette réaction cathodique correspond à la réduction du dioxygène dissous, formant des ions hydroxydes (Eq. I-53) :



Dans d'autres électrolytes comme le sol par exemple, la réaction cathodique ne correspond pas toujours à la réduction du dioxygène. D'autres espèces peuvent alors être réduites à l'interface métal-électrolyte comme par exemple les ions oxoniums lorsque la structure métallique est enterrée dans un sol anoxique (pauvre en dioxygène). Dans le développement théorique qui suit, on considérera la réduction du dioxygène comme la réaction cathodique prédominante dans le processus de corrosion.

En fonction de la proximité spatiale de ces réactions, on peut distinguer 2 types de corrosion de l'acier : la corrosion uniforme (qualifiée de « microcell corrosion » dans la littérature anglophone) et la corrosion galvanique ou localisée (« macrocell corrosion »). La distinction entre corrosion uniforme et corrosion galvanique peut s'énoncer de la façon suivante :

- Corrosion uniforme : les zones anodiques et cathodiques sont immédiatement adjacentes, à l'échelle microscopique, le long de la structure métallique ; chaque électron produit par la dissolution de l'acier est consommé localement par réduction du dioxygène impliquant une chute ohmique (différence de potentiel induite par la résistivité de l'électrolyte) négligeable entre les zones anodiques et cathodiques. Les sites anodiques et cathodiques atteignent ainsi le même potentiel électrochimique (noté usuellement E_{corr}), le champ de potentiel global est uniforme dans le volume de l'électrolyte et, par conséquent, aucun courant ionique de volume n'est produit.
- Corrosion galvanique (ou localisée) : les zones anodiques et cathodiques à l'interface métal-solution sont séparées dans l'espace, de sorte qu'il existe une résistance électrolytique non négligeable entre elles. Par conséquent, les cellules anodiques et cathodiques n'atteignent pas le même potentiel, ce qui entraîne un gradient de potentiel (i.e. une tension) et un courant de corrosion galvanique dans le volume de béton.

Dans le béton armé, le seul état de corrosion uniforme admissible correspond à un réseau d'armatures entièrement passif. L'état passif constitue effectivement un système de corrosion, mais de cinétique très faible. En revanche, quelle qu'en soit la cause (chlorures ou carbonatation du béton), la dépassement de l'acier est toujours locale à la surface des armatures, impliquant nécessairement la formation de zones actives localisées, voisines de zones passives. Ces zones n'étant que des surfaces différentes d'une même armature ou d'un réseau d'armatures connectées, elles échangent naturellement des électrons voyageant au sein même du réseau d'acier. Dans le béton armé, l'état actif doit donc toujours être considéré comme un système de corrosion galvanique ou localisée, résultant du couplage de sites d'acier actif avec ferraillage adjacent à l'état passif [18].

I.1.2.2. Système de corrosion uniforme

La définition d'un système de corrosion est basée sur le concept d'électrode réversible. La corrosion se produit à partir du couplage électrique de deux électrodes réversibles distinctes, l'une jouant le rôle d'anode, tandis que l'autre est la cathode de la cellule électrochimique globale. Comme évoqué en introduction, les deux électrodes réversibles impliqués dans le processus de corrosion de l'acier dans les structures de génie civil, sont formées des couples Fe^{2+}/Fe (noté avec un indice Fe) et O_2/OH^- (noté avec un indice O_2) associés respectivement aux équations de réactions Eq. I-52 et Eq. I-53.

La réponse en courant d'une électrode réversible donnée à une polarisation (ou surtension) imposée est usuellement modélisée par l'équation de Butler-Volmer comme suit :

$$i = i_0 \left(\frac{[Red]_{int}}{[Red]_{\infty}} \exp \left(\frac{\ln(10) (E - E_{rev})}{\beta_a} \right) - \frac{[Ox]_{int}}{[Ox]_{\infty}} \exp \left(\frac{-\ln(10) (E - E_{rev})}{\beta_c} \right) \right) \quad Eq. I-54$$

Où

- i est la densité de courant nette apparente à l'interface métal-électrolyte [A/m^2]
- E est le potentiel de l'électrode sous polarisation [V]
- i_0 est la densité de courant d'échange de l'électrode [A/m^2]
- E_{rev} est le potentiel réversible à l'équilibre de l'électrode [V]
- β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique de l'électrode [V/dec]
- $[Red]_{int}$ et $[Ox]_{int}$ sont respectivement les concentrations en espèces réduites et oxydées à la surface de l'électrode [mol/m^3]
- $[Red]_{\infty}$ et $[Ox]_{\infty}$ sont respectivement les concentrations maximales en espèces réduites et oxydées disponibles dans l'électrolyte, « loin » de l'interface [mol/m^3]

Le potentiel réversible du fer étant inférieur au potentiel réversible du dioxygène ($E_{O_2} > E_{Fe}$), le couplage électrique de ces deux électrodes réversibles entraîne :

- Une polarisation anodique du fer (anode) et donc sa dissolution accélérée
- Une polarisation cathodique et donc la réduction du dioxygène dissous (cathode).

La Figure I-5 illustre l'établissement de l'état d'équilibre dynamique du système de corrosion uniforme associé au système mixte Fer-Dioxygène (courbe grise), désigné par système $Fe - O_2$ par la suite, résultant du couplage électrique des deux électrodes considérées comme infiniment proches ; la courbe rouge correspondant à l'électrode Fe^{2+}/Fe et la courbe bleue au couple O_2/OH^- .

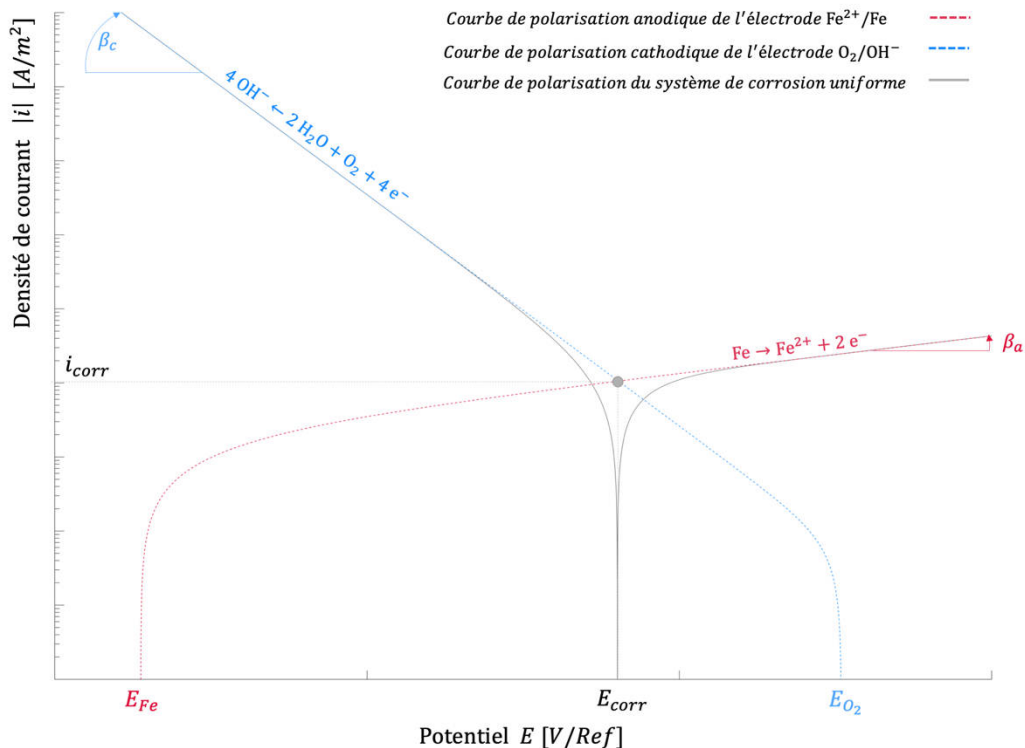


Figure I-5 Équilibre d'un système de corrosion uniforme (en gris) résultant du couplage électrique des électrodes réversibles de fer (en rouge) et dioxygène (en bleu)

En corrosion uniforme, impliquant l'absence de résistance électrolytique entre l'anode et la cathode, le couplage électrique des deux électrodes entraîne leurs polarisations réciproques vers un potentiel mixte (commun), qualifié de potentiel de corrosion E_{corr} et compris entre les deux potentiels réversibles E_{Fe} et E_{O_2} .

Au potentiel de corrosion E_{corr} , les deux électrodes sont donc hors équilibre mais la densité de courant nette apparent du système de corrosion uniforme demeure nulle car les électrons libérés par la dissolution du fer sont consommés localement pour produire des ions hydroxydes. Cependant, les réactions anodique et cathodique n'impliquant pas les mêmes espèces chimiques, ce couplage entraîne nécessairement une consommation irréversible de l'électrode de fer. La densité de courant anodique exprime la cinétique de dissolution du fer et est donc qualifiée de densité de courant de corrosion i_{corr} .

En admettant que la polarisation subie par chaque électrode réversible est suffisamment forte (hypothèse probable au vu de la forte différence de potentiel entre les deux électrodes considérées), il est possible de négliger respectivement les termes cathodique et anodique des équations de Butler-Volmer relatives aux électrodes de fer et du dioxygène.

Les densités de courant associées à la dissolution du fer, notée i_{Fe} (Eq. I-55) à la réduction de du dioxygène, notée i_{O_2} (Eq. I-56) s'expriment alors comme suit:

$$i_{Fe} = i_{0,Fe} \exp\left(\frac{\ln(10)(E - E_{Fe})}{\beta_a}\right) \quad \text{Eq. I-55}$$

Et

$$i_{O_2} = -i_{0,O_2} \frac{[O_2]_{int}}{[O_2]_{\infty}} \exp\left(\frac{-\ln(10)(E - E_{O_2})}{\beta_c}\right) \quad \text{Eq. I-56}$$

Où :

- $i_{0,Fe}$ et i_{0,O_2} sont respectivement les densités de courant d'échange des électrodes réversibles de fer et de dioxygène [A/m^2]
- E_{Fe} et E_{O_2} sont les potentiels réversibles des électrodes de fer et de dioxygène [V]
- $[O_2]_{int}$ est la concentration en dioxygène dissous à l'interface acier-béton [mol/m^3]
- $[O_2]_{\infty}$ est la concentration maximale de dioxygène dissous en solution [mol/m^3]
- β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique respectivement associées aux réactions de dissolution de fer et de réduction du dioxygène [V/dec]

La formulation du courant de réduction du dioxygène fait apparaître un rapport de concentration en dioxygène dissous qui peut être assimilé à la disponibilité en dioxygène à l'interface acier-électrolyte. En effet, le dioxygène dissous n'est pas toujours disponible en grande quantité dans l'électrolyte limitant de ce fait la cinétique de la réaction cathodique. Cette disponibilité est conditionnée par l'aptitude du dioxygène à diffuser au travers du matériau (béton ou sol) depuis le milieu aérien extérieur.

Le comportement électrochimique du système de corrosion uniforme est alors décrit comme la somme algébrique des densités de courant associées à la réaction anodique de dissolution du métal et à la réaction cathodique de réduction du dioxygène (Eq. I-57) :

$$i = i_{Fe} + i_{O_2} \quad \text{Eq. I-57}$$

Où i est la densité de courant nette apparente traversant l'interface du système de corrosion uniforme [A/m^2].

Par convention, on considère que le vecteur normal sortant de l'interface vers l'électrolyte définit le sens du courant positif. La valeur algébrique du courant anodique est donc comptée positivement et celle du courant cathodique négativement. A l'équilibre dynamique du système de corrosion (les électrodes réversibles sont quant à elle hors équilibre), les cinétiques anodique et cathodique sont égales en valeur absolue ($i_{Fe} = -i_{O_2}$) et la densité de courant nette apparente est nulle ($i = 0$).

Finalement le comportement électrochimique d'un système de corrosion uniforme de l'acier dans les structures de génie civil peut ainsi s'exprimer selon l'équation générale suivante (Eq. I-58) :

$$i = i_{0,Fe} \exp\left(\frac{\ln(10)(E - E_{Fe})}{\beta_a}\right) - i_{0,O_2} \frac{[O_2]_{int}}{[O_2]_{\infty}} \exp\left(\frac{-\ln(10)(E - E_{O_2})}{\beta_c}\right) \quad \text{Eq. I-58}$$

Où E_{Fe} [V] et E_{O_2} [V] sont respectivement les potentiels réversibles des électrodes de fer et de dioxygène qui peuvent s'exprimer par la loi de Nernst (Eq. I-40) selon les équations (Eq. I-59) et (Eq. I-60). Comme pour la construction du diagramme de Pourbaix de l'acier, on a fait l'hypothèse d'une solution idéale ; l'activité peut donc être assimilée à la concentration pour une espèce ionique et à la pression partielle pour une espèce gazeuse.

$$E_{Fe} = E_{0,Fe} + \frac{RT}{2F} \ln([Fe^{2+}]) \quad \text{Eq. I-59}$$

Et

$$E_{O_2} = E_{0,O_2} + \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{O_2}}{[OH^-]^4}\right) \quad \text{Eq. I-60}$$

Où

- $E_{0,Fe}$ est le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe [$= -0,44 \text{ V}/SHE$ à $20^\circ C$]
- $[Fe^{2+}]$ est la concentration en ions ferreux à l'interface acier-béton [$mol.L$]
- E_{0,O_2} est le potentiel standard du couple O_2/OH^- [$= 0,4 \text{ V}/SHE$ à $20^\circ C$]
- p_{O_2} est la pression partielle en dioxygène à l'interface acier-béton [$-$]
- $[OH^-]$ est la concentration en ions hydroxydes à l'interface acier-béton [mol/L]

Il existe une autre façon de formuler la réponse d'un système de corrosion uniforme à une polarisation imposée, par rapport ici à son potentiel de corrosion E_{corr} (Eq. I-61):

$$i = i_{corr} \left(\exp\left(\frac{\ln(10)(E - E_{corr})}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{\ln(10)(E - E_{corr})}{\beta_c}\right) \right) \quad \text{Eq. I-61}$$

Où :

- i_{corr} est la densité de courant de corrosion uniforme du système libre ($E = E_{corr}$) [A/m^2];
- E_{corr} est le potentiel du système libre de corrosion uniforme [V];
- β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique associées aux réactions de dissolution de fer et de réduction du dioxygène [V/dec].

Cette dernière équation constitue une formulation à l'échelle globale du système de corrosion uniforme. Il est aisé de passer d'une formulation à l'autre en reliant les paramètres électrochimiques du système uniforme (E_{corr} ; i_{corr}) aux paramètres électrochimiques associés aux électrodes de fer (E_{Fe} ; $i_{0,Fe}$) et

du dioxygène (E_{O_2} ; i_{0,O_2}). Les pentes de Tafel anodique et cathodique sont inchangées dans les deux formulations.

A l'équilibre dynamique du système de corrosion uniforme ($E = E_{corr}$), le courant anodique produit par l'oxydation de l'électrode de fer ($i_a = i_{corr}$) est compensé par le courant cathodique de réduction du dioxygène ($i_c = -i_{corr}$) (Eq. I-62) :

$$\begin{aligned} i_{corr} &= i_{0,Fe} \exp\left(\frac{\ln(10) (E_{corr} - E_{Fe})}{\beta_a}\right) \\ &= -i_{0,O_2} \frac{[O_2]_{int}}{[O_2]_{\infty}} \exp\left(\frac{-\ln(10) (E_{corr} - E_{O_2})}{\beta_c}\right) \end{aligned} \quad \text{Eq. I-62}$$

Cette relation d'équilibre permet d'exprimer E_{corr} en fonction des paramètres électrochimiques des électrodes réversibles selon l'équation (Eq. I-63) :

$$E_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \left(\frac{\ln\left(\frac{i_{0,O_2}}{i_{0,Fe}} \frac{[O_2]_{int}}{[O_2]_{\infty}}\right)}{\ln(10)} + \frac{E_{Fe}}{\beta_a} + \frac{E_{O_2}}{\beta_c} \right) \quad \text{Eq. I-63}$$

Une formulation à l'échelle des électrodes réversibles est cependant indispensable pour modéliser l'influence des concentrations sur la cinétique de corrosion de l'acier. Néanmoins, il est important de préciser que les paramètres électrochimiques mesurés expérimentalement par un essai de polarisation sur un échantillon d'acier placé dans un électrolyte (béton ou sol) correspondent systématiquement propriétés du système de corrosion, ou système mixte $Fe - O_2$, à savoir (E_{corr} , i_{corr}).

La formulation de Butler-Volmer en électrodes réversibles présente également l'avantage de pouvoir différencier le comportement électrochimique de l'acier actif du comportement de l'acier passif en jouant uniquement sur la pente de Tafel anodique β_a , toutes les autres propriétés des électrodes réversibles étant maintenues constantes.

La Figure I-6 illustre qualitativement l'influence du coefficient de Tafel anodique associé à la réaction d'oxydation du fer sur la courbe de polarisation du système de corrosion uniforme. Une faible valeur de β_a permet de générer une courbe de polarisation typique d'un acier actif (en rouge brique) et une forte valeur traduit un comportement passif (en bleu nuit). Les paramètres électrochimiques associés respectivement à l'acier actif et l'acier passif sont différenciés par les indices A et P .

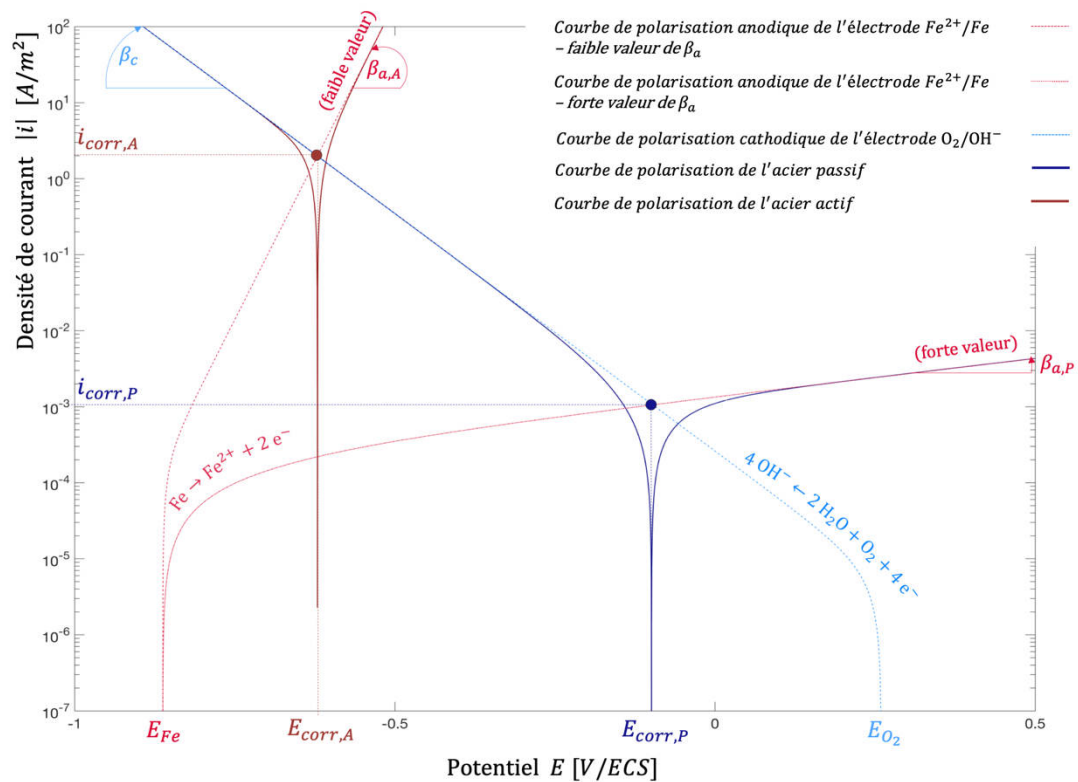


Figure I-6 Influence qualitative du coefficient de Tafel anodique de l'électrode réversible de fer sur la courbe de polarisation du système de corrosion uniforme de l'acier actif (en rouge) et passif (en bleu).

Dans un électrolyte basique comme la solution interstitielle du béton, l'acier passif est recouvert d'une couche d'oxydes protectrice réduisant de ce fait la réaction d'oxydation du fer à une cinétique très lente. Une forte valeur de β_a permet donc de retranscrire qualitativement le comportement électrochimique de l'acier passif en limitant significativement la raideur de sa réponse anodique.

A l'inverse, la dissolution de cette couche protectrice par des agents agressifs exogènes comme les ions chlorure conduit nécessairement à une diminution de la résistance de transfert de charge ; la réaction de dissolution du fer en cations métalliques est alors fortement catalysée et l'acier au contact de la solution interstitielle se corrode à des cinétiques plus rapides. Le comportement électrochimique de l'acier actif peut alors être modélisé par un coefficient cinétique β_a bien plus faible, augmentant de ce fait la raideur de sa courbe anodique.

La Figure I-6 met alors en évidence la hiérarchie entre les propriétés électrochimiques (E_{corr} ; i_{corr}) des systèmes de corrosion uniforme associés à l'acier actif et l'acier passif comme suit :

$$E_{corr,A} < E_{corr,P} \quad \text{Eq. I-64}$$

Et

$$i_{corr,A} > i_{corr,P} \quad \text{Eq. I-65}$$

Un système de corrosion uniforme actif se caractérise alors par un potentiel de corrosion plus électronégatif (Eq. I-64) et une cinétique de corrosion naturelle plus rapide qu'un système de corrosion passif (Eq. I-65).

En réalité, les paramètres électrochimiques ne sont pas fixes au cours du processus de corrosion de par l'évolution des concentrations locales en espèces impliqués dans les réactions. Cependant, de manière qualitative, cette hiérarchie entre les paramètres (E_{corr} ; i_{corr}) des systèmes de corrosion actif et passif est systématiquement observée.

Dans le béton, on note que les propriétés électrochimiques de l'acier rencontrées dans la littérature varient considérablement d'un auteur à l'autre [45]. Le Tableau I-4 présente les gammes de ces paramètres qui sont couramment utilisées comme données d'entrée de simulations numériques par différents auteurs [45][46][47][48][49][50][51].

	$[mV/ECS]$ E_{corr}	$[\mu A/cm^2]$ i_{corr}	$[mV/dec]$ β_a	$[mV/dec]$ β_c
État actif	$[-1200 ; -660]$	$[0,1 ; 10]$	$[0,1 ; 91]$	$[166 ; \infty]$
État passif	$[-100 ; 400]$	$[10^{-4} ; 10^{-2}]$	$[75 ; \infty]$	$[116 ; 200]$

Tableau I-4 Gamme de paramètres électrochimiques utilisés dans la littérature scientifique par différents auteurs

I.1.2.3. Système de corrosion galvanique

Dans le cas des structures de génie civil, la corrosion galvanique ou localisée se caractérise par le couplage de deux systèmes de corrosion uniforme spatialement séparés dans un électrolyte résistif. Dans le béton, l'acier localement corrodé présente un comportement électrochimique différent de celui du reste du ferrailage à l'état passif. Les zones actives et passives n'étant que des surfaces différentes d'un même réseau d'armatures métalliques, le transport d'électrons des unes vers les autres est possible via le réseau métallique. Ainsi, les conditions d'une corrosion galvanique entre zones actives et zones passives sont réunies. Les effets ohmiques n'étant pas négligeables dans le béton, les sites anodiques et cathodiques spatialement distants sur la surface de l'armature ne peuvent se rejoindre au même potentiel ; il s'ensuit un gradient de potentiel dans le volume de béton et un courant de corrosion galvanique (parfois qualifié de courant de macrocellule). La résistivité de l'électrolyte constitue donc un des paramètres déterminant l'équilibre dynamique d'un système de corrosion galvanique.

De par les hiérarchies évoquées dans la section précédente concernant les comportements électrochimiques, l'acier actif constitue l'anode et l'acier passif la cathode du système de corrosion galvanique ainsi formé. Les électrons produits par la dissolution du fer au niveau de l'acier actif transitent par le réseau d'armatures pour être consommés par la réduction du dioxygène au niveau des sites passifs. La corrosion galvanique se distingue de la corrosion uniforme par un champ de potentiel non uniforme dans le volume de béton, impliquant l'existence d'un champ électrique, lequel conduisant à l'établissement de lignes de courant ionique entre les sites actifs et les sites passifs.

Un système de corrosion galvanique s'apparente donc à un circuit électrique fermé comportant :

- Un site anodique (acier actif)
- Un site cathodique (acier passif)
- Une branche électronique (réseau métallique), dans laquelle les électrons fournis par le site anodique sont acheminés vers le site cathodique ;

- Une branche ionique ou électrolytique (béton, sol...), dans laquelle les espèces ioniques produites ou préexistantes se déplacent sous l'effet d'un champ électrique local et créant le courant de corrosion galvanique dans l'électrolyte (égal en intensité au courant électronique circulant dans le réseau métallique).

Comme évoqué, la résistivité de l'électrolyte constitue donc un des paramètres déterminants de l'équilibre dynamique d'un système de corrosion galvanique. Cette propriété du béton influence directement la cinétique de dissolution locale de l'acier actif de par son effet direct sur l'intensité du courant galvanique circulant dans le béton, mais également sur les amplitudes de polarisation subies par les sites actifs et passifs. A noter ici que les propriétés électriques de l'acier et leur impact sur l'intensité du courant électronique sont systématiquement négligés. En effet, la résistivité de l'acier étant inférieure de plusieurs ordres de grandeur (8 à 10) à celle du béton, son impact sur la résistance globale de la cellule électrochimique globale est insignifiant.

La Figure I-7 représente schématiquement le concept de corrosion galvanique entre acier actif et acier passif et illustre la distribution spatiale des courants de macrocellule (galvanique) et de microcellule (uniforme).

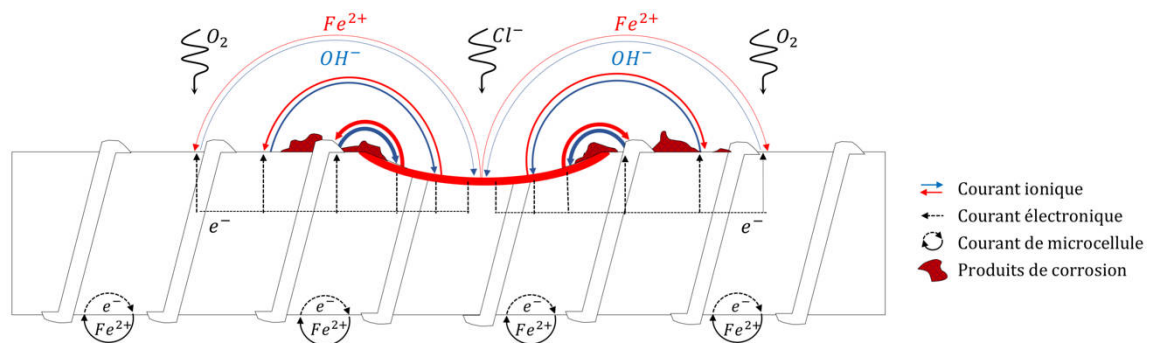


Figure I-7 Illustration de la distribution volumique du courant de macrocellule et de microcellule induit par la dépassivation locale de l'acier

Du fait de la spatialité des phénomènes en jeu, la modélisation de la corrosion galvanique nécessite une représentation tridimensionnelle. La simulation numérique par des méthodes de calcul avancées (éléments finis, volumes finis...) est donc indispensable pour appréhender le fonctionnement d'un système de corrosion galvanique.

Cependant, une représentation monodimensionnelle peut être proposée, à titre pédagogique, pour décrire le principe d'établissement d'un équilibre galvanique entre acier passif et actif. Cela permet de caractériser cet équilibre en associant à l'acier actif un potentiel E_A et à l'acier passif un potentiel E_P . En réalité, le problème étant tridimensionnel, l'équilibre galvanique est défini par un champ de potentiel E_A sur la surface active et un champ de potentiel E_P sur le site passif.

La différence de potentiel libre entre l'acier actif et l'acier passif ($E_{corr,A} < E_{corr,P}$) connectés électriquement entraîne leurs polarisations réciproques. L'acier actif subit une polarisation anodique (surtension positive : $\eta_a = E_A - E_{corr,A} > 0$) et voit son potentiel E_a augmenter ; à l'inverse, l'acier passif subit une polarisation cathodique (surtension négative : $\eta_c = E_P - E_{corr,P} < 0$) et voit son potentiel E_P diminuer.

Dans le cas de la corrosion galvanique, l'équilibre est déterminé par l'égalité des intensités de courant anodique et cathodique et non des densités de courant, car les surfaces actives et passives sont généralement différentes.

Lorsque l'équilibre est atteint, le courant anodique I_a débité par le site actif est contrebalancé par le courant cathodique I_c reçu par le site passif (Eq. I-66) :

$$I_a = -I_c = I_{Macro} \quad \text{Eq. I-66}$$

L'équilibre galvanique est donc caractérisé par le courant de macrocellule I_{Macro} qui définit la cinétique globale de dissolution de l'acier actif. Cependant, cette équation est vérifiée par une infinité de couple ($E_A ; E_P$) et est donc insuffisante, à elle seule, pour déterminer l'équilibre galvanique. Pour déterminer la solution de ce problème, une équation complémentaire est donc nécessaire : la loi d'Ohm. Le courant ionique circulant dans la branche électrolytique du circuit galvanique rencontre en effet une résistance ohmique R_e due à la résistivité du milieu entre les sites anodique et cathodique. L'application de la loi d'Ohm permet ainsi de déterminer (au sens mathématique) l'équilibre galvanique en reliant la différence de potentiel $E_P - E_A$ au courant de macrocellule I_{Macro} (Eq. I-67) :

$$E_P - E_A = R_e \cdot I_{Macro} \quad \text{Eq. I-67}$$

Il existe ainsi un couple unique ($E_A ; E_P$) solution des équations (Eq. I-66) et (Eq. I-67). L'équilibre galvanique est donc défini par un système non linéaire à deux équations. Dans un système en trois dimensions, l'équilibre galvanique est défini par une gamme de couples ($E_A ; E_P$) variant dans l'espace, justifiant ainsi l'utilisation de méthodes numériques avancées pour rechercher une solution.

Selon le niveau de polarisation subie par l'acier actif, un courant résiduel de microcellule est possible en plus du courant de corrosion galvanique. L'intensité de ce courant I_{micro} dépend de la surtension anodique η_a subie par l'acier actif lors du couplage avec l'acier passif. Cette intensité est cependant d'autant plus faible que la polarisation est forte. Pour une forte polarisation, la contribution de la composante de corrosion uniforme peut être négligée [49].

L'intensité du courant de corrosion total I_{corr} est la somme des composantes de macrocellule I_{Macro} et de microcellule I_{micro} (Eq. I-68):

$$I_{corr} = I_{Macro} + I_{micro} \quad \text{Eq. I-68}$$

La Figure I-8 ci-dessous est une représentation de la polarisation mutuelle entre acier actif et acier passif dans un cas simplifié de lignes de courant unidirectionnelles (exemple : une plaque d'acier passif face à une plaque d'acier actif parallèle).

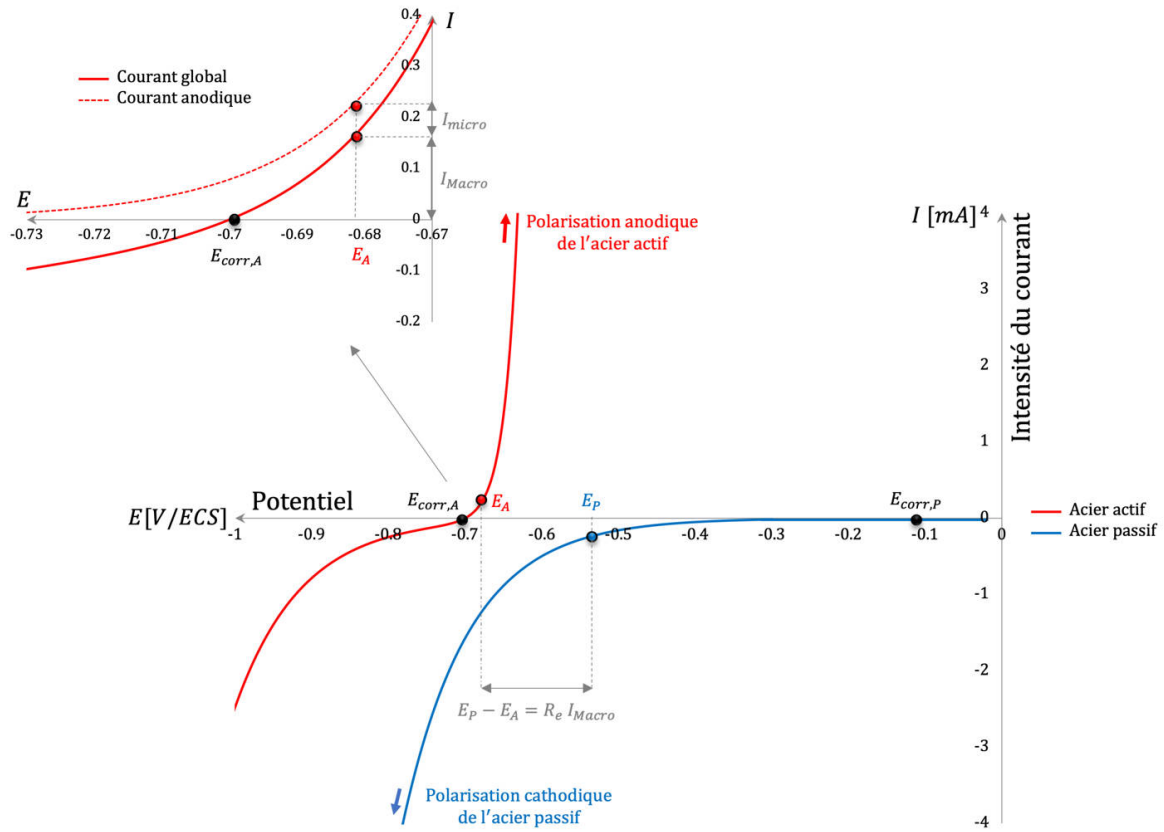


Figure I-8 Polarisation mutuelles de l'acier actif et de l'acier passif dans une représentation 1D de la corrosion galvanique

I.1.2.4. Cinétique de corrosion pilotée par le transfert de masse

Dans l'équilibre d'un système de corrosion uniforme ou localisée, la réaction cathodique joue un rôle de premier plan. Physiquement, le courant cathodique traduit la quantité de dioxygène réduit par unité de temps à l'interface métal-électrolyte. Dans la partie précédente, l'établissement d'un système de corrosion supposait implicitement une quantité illimitée de dioxygène disponible pour la réaction cathodique. En pratique, le dioxygène dissous n'est pas toujours disponible en grande quantité dans la solution en contact avec l'électrode métallique. Cette disponibilité est conditionnée par l'aptitude du dioxygène à diffuser au travers de l'électrolyte depuis le milieu aérien extérieur.

Dans le cas d'une quantité de dioxygène limitée, la courbe cathodique perd son caractère exponentiel au-delà d'un certain niveau de polarisation et on observe une saturation du courant cathodique comme illustrée par la Figure I-9. Dans la littérature scientifique, cette valeur de saturation est définie comme le courant cathodique limite i_{lim,O_2} [A/m²].

La formulation de Butler-Volmer présentée précédemment (Eq. I-61) peut être modifiée pour tenir compte du phénomène de saturation du courant cathodique conditionnée par la cinétique de diffusion du dioxygène jusqu'à l'interface métal-électrolyte, siège de la réaction cathodique (Eq. I-69) :

$$i = i_{corr} \exp\left(\frac{\ln(10)(E - E_{corr})}{\beta_a}\right) - \frac{\exp\left(-\frac{\ln(10)(E - E_{corr})}{\beta_c}\right)}{1 + \frac{i_{corr}}{i_{lim,O_2}} \exp\left(-\frac{\ln(10)(E - E_{corr})}{\beta_c}\right)} \quad \text{Eq. I-69}$$

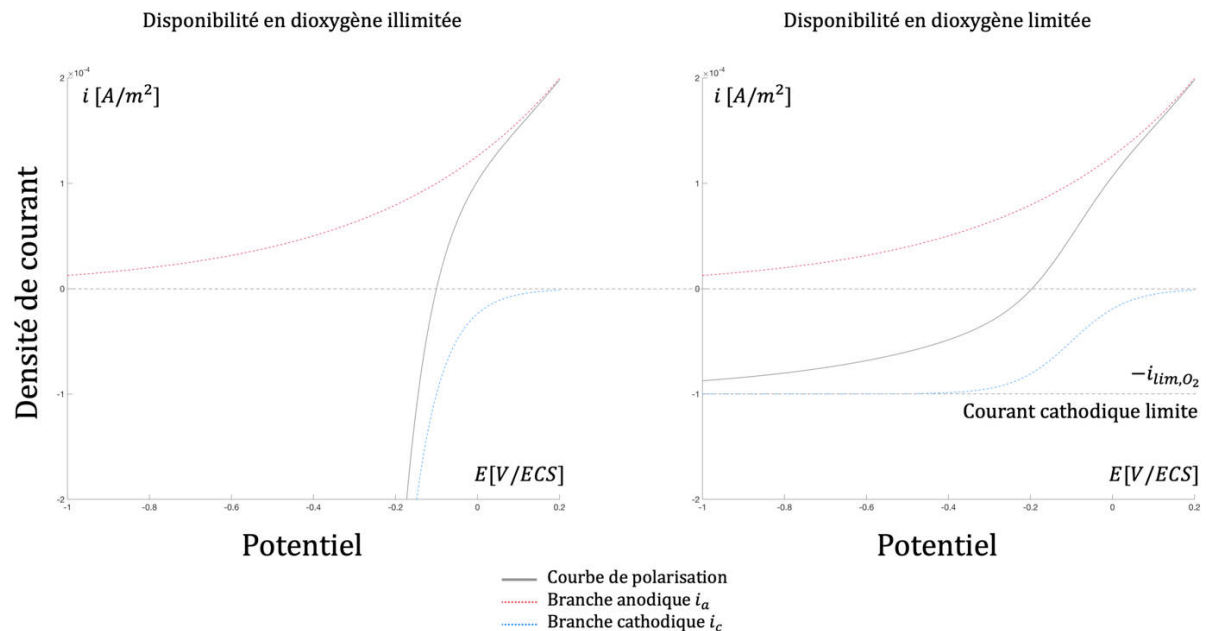


Figure I-9 Courbes de polarisation typiques d'un acier passif avec une disponibilité en dioxygène illimitée (à gauche) et limitée (à droite) à l'interface métal-électrolyte

La Figure I-10 illustre l'influence du courant limite i_{lim,O_2} sur la courbe de polarisation de l'acier passif dans le béton déterminé à partir de l'expression précédente (Eq. I-69). On remarque que le potentiel de corrosion E_{corr} du système passif diminue avec la baisse de la disponibilité en dioxygène. L'existence d'un gradient de concentration en dioxygène dans une structure réelle génère de ce fait des gradients de potentiel alors même que l'acier est dans un état uniformément passif (absence de corrosion galvanique) ; ce phénomène sera étudié dans le chapitre 2 au travers de cas d'études numériques.

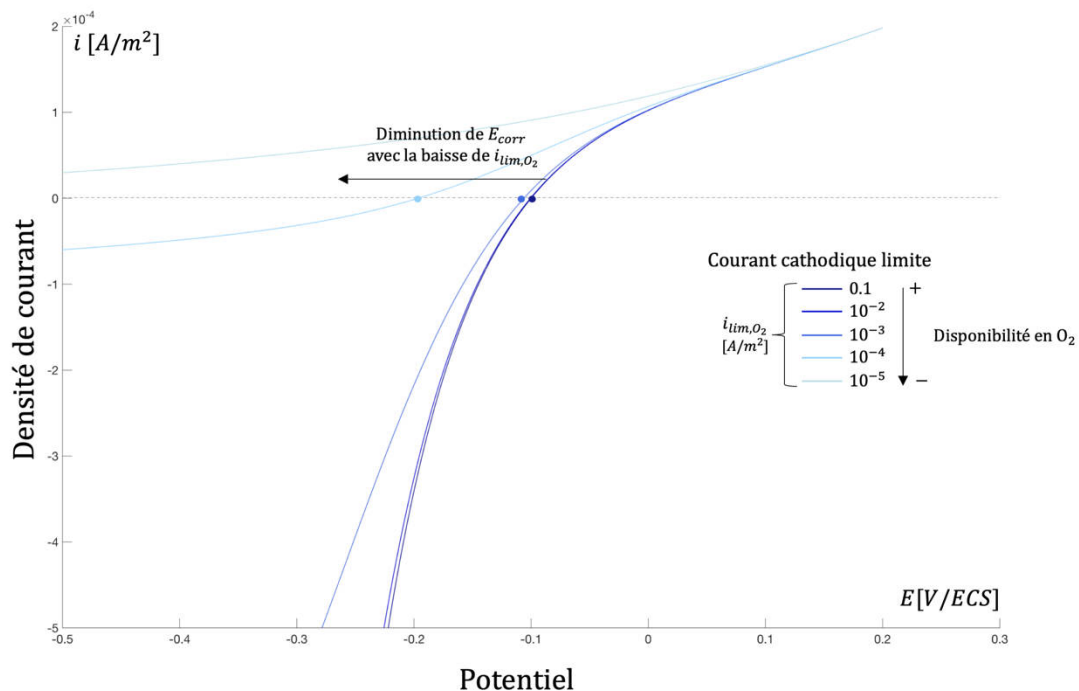


Figure I-10 Effet de la disponibilité en dioxygène sur la courbe de polarisation d'un acier passif au travers du courant limite cathodique i_{lim,O_2}

Le courant limite i_{lim,O_2} peut être déduit de la première loi de Fick (Eq. I-70) et de la loi de Faraday (Eq. I-71) comme suit :

$$J_{O_2} = -D_{O_2} \nabla[O_2] \quad \text{Eq. I-70}$$

$$i_{lim,O_2} = \|4 F J_{O_2}\| \quad \text{Eq. I-71}$$

Où

- J_{O_2} est le vecteur flux de dioxygène à l'interface métal-électrolyte [$mol/(m^2.s)$]
- D_{O_2} est le coefficient de diffusion du dioxygène à travers le matériau [m^2/s]
- $[O_2]$ le champ de concentration en dioxygène [mol/m^3].

On note ici que les quantités vectorielles sont représentées en caractères gras dans l'ensemble du document.

Raupach a étudié expérimentalement la cinétique de corrosion de l'acier dans le béton en lien avec la diffusion du dioxygène et a proposé une simplification de l'expression du courant limite en considérant un profil de concentration linéaire entre la surface du parement et l'interface acier-béton [52]. Il émet notamment l'hypothèse selon laquelle tout le dioxygène est consommé au niveau de l'interface acier/béton. Cette hypothèse est uniquement valable lorsque le transfert de masse contrôle complètement la cinétique du système de corrosion. Il estime alors le courant cathodique limite s'exprime selon la relation (Eq. I-72):

$$i_{lim,O_2} = -4 F D_{O_2} \frac{[O_2]_{\infty}}{e} \frac{A_c}{A_s} \quad \text{Eq. I-72}$$

Où $[O_2]_{\infty}$ est la concentration en dioxygène à la surface du parement [mol/m^3], e est l'enrobage nominal des aciers [m], A_c/A_s est le ratio de surface de béton exposé à l'air par rapport à la surface d'échange électrochimique (ce rapport est pris égal à 1 si la surface de béton est supérieure à la surface d'aciers).

Cette expression de i_{lim,O_2} ne peut cependant pas être appliquée aux structures complexes dans lesquelles le flux de dioxygène ne serait pas unidirectionnel, le profil de concentration dans l'enrobage ne pouvant être considéré comme linéaire.

Une approche plus respectueuse de la phénoménologie réelle du mécanisme de saturation cathodique a été proposée par Kranc et Sagüés [17], et a été reprise par de nombreux auteurs dans la littérature scientifique [50], [51], [53]. Dans ces travaux, une équation de Butler-Volmer modifiée prenant en compte le transport de masse du dioxygène à travers le béton a été utilisée pour modéliser le comportement cathodique de l'acier comme suit (Eq. I-71) ; le comportement anodique a été négligé pour l'acier passif.

$$i_c = -\frac{[O_2]_{int}}{[O_2]_{\infty}} \exp\left(-\frac{\ln(10) (E_{corr} - E)}{\beta_c}\right) \quad \text{Eq. I-73}$$

Où $[O_2]_{int}$ est la concentration en dioxygène à l'interface acier-béton [mol/m^3] calculée par simulation numérique du transport du dioxygène à travers le béton

Selon Raupach [52], le degré de saturation en eau du béton et son influence sur les propriétés de diffusion du dioxygène sont des paramètres clés pour la compréhension du processus électrochimique qui se produit dans la corrosion des armatures. De plus, le degré de saturation du béton est le principal facteur d'influence de la résistivité électrique. La corrosion de l'acier dans le béton armé dépend ainsi fortement de la diffusion du dioxygène et de la résistivité du béton, mais il existe une concurrence entre ces facteurs d'influence. Un béton sec facilite l'apport de dioxygène (par diffusion dans la phase gazeuse) mais il est également associé à une résistivité électrique élevée en raison de la rupture partielle de continuité dans la phase liquide du réseau poreux de la matrice cimentaire. Par conséquent, dans le béton sec, la corrosion est contrôlée par des phénomènes électriques et électrochimiques, puisque l'apport du dioxygène n'est pas un facteur limitant. À l'inverse, dans un béton saturé en eau, le transport du dioxygène dissous dans les pores remplis d'eau est très lent, alors que la migration des porteurs de charges ioniques est favorisée [54]. Dans ce cas, les échanges galvaniques ne sont pas contrôlés par la résistivité électrique mais par la vitesse de la réaction cathodique, qui est limitée par la vitesse de diffusion du dioxygène vers les armatures en acier. En conclusion, il existe des conditions de saturation optimales qui conduisent à une cinétique des réactions électrochimiques maximale [53]. Ce phénomène a également été observé pour la corrosion de l'acier dans le sol [55].

I.1.3. Spécificités de la corrosion de l'acier dans le béton

La corrosion des armatures du béton présente des spécificités qui ont posé des difficultés majeures à la communauté scientifique tant sur la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu que sur la métrologie électrochimique utilisée pour appréhender la cinétique de corrosion et prédire ainsi la durée de vie de l'ouvrage.

La solution interstitielle basique du béton est un milieu protecteur pour les armatures car un film d'oxydes se dépose sur la surface des aciers et ralentit considérablement les échanges électrochimiques. L'acier passif est ainsi considéré dans un état stable à l'échelle de la durée de vie usuelle des structures de génie civil, car se dissolvant à une vitesse très faible. Toutefois, dans certaines conditions, ce film d'oxydes se trouve déstabilisé et la dépassement conduit à une corrosion galvanique entre l'acier actif localement mis à nu et le ferrailage passif environnant. La corrosion des armatures peut être initiée par la carbonatation du béton d'enrobage au contact du CO_2 atmosphérique ou par la pénétration des ions chlorures en provenance du milieu environnant.

I.1.3.1. Stabilité thermodynamique de la couche passive

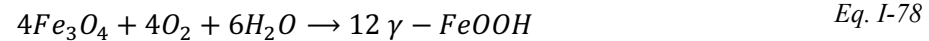
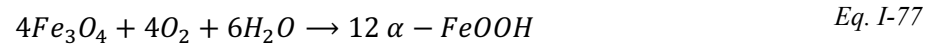
La stabilité thermodynamique de l'acier dans le béton et donc sa résistance à la corrosion dépendent notamment des caractéristiques de sa couche de passivation qui constitue une barrière physique vis-à-vis des agents agressifs extérieurs. L'épaisseur, la porosité ou encore l'adhérence de cette couche 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.

L'acier est généralement fabriqué à partir de la fusion de minerai de fer riche en hématite $\alpha - Fe_2O_3$ (structure cristalline rhomboédrique) ou magnétite Fe_3O_4 (structure cristalline cubique), avec ajout de carbone et de divers éléments d'alliage [56]. L'acier liquide est coulé à environ 1560 °C. La trempe à l'air conduit à un refroidissement brutal du métal en surface et le fer pur réagit alors directement avec

le dioxygène atmosphérique pour former des oxydes ferreux FeO (Eq. I-74). Cependant, ces oxydes sont thermodynamiquement instables en dessous de 575 °C et se transforment en fer pur Fe et magnétite Fe_3O_4 au cours du refroidissement de l'acier (Eq. I-75). De plus, la magnétite a tendance à s'oxyder en hématite lorsque la température descend en dessous de 300 °C (Eq. I-76). La proportion de ces oxydes est variable et fortement liée au processus de refroidissement du métal (temps de trempe, recuit éventuel...).



Après la phase de fabrication, les armatures stockées à l'air libre subissent une corrosion atmosphérique naturelle. En contact avec l'air sec, le fer pur s'oxyde en surface pour former de la magnétite. Cependant, l'acier est systématiquement soumis à un air chargé en humidité et peut également être exposé à la pluie. En présence d'eau et de dioxygène, la magnétite se transforme en oxydes hydratés : la goethite $\alpha - FeOOH$ (structure orthorhombique) et la lépidocrocite $\gamma - FeOOH$ (structure orthorhombique) [57] selon les réactions (Eq. I-77) et (Eq. I-78) :

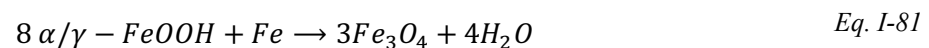


Le dioxygène peut diffuser à travers la couche extérieure d'oxydes hydratés et réagir avec la magnétite pour former de la maghémite (structure cubique) à température ambiante (Eq. I-79). Cette réaction, très lente, peut durer plusieurs années [56].



Finalement, la couche passive qui se forme autour de l'acier à l'air libre est composée principalement de quatre oxydes : la magnétite, la goethite, la lépidocrocite et éventuellement la maghémite [58].

Les armatures, constituant la cage de ferrailage de l'élément structurel en béton armé, sont ensuite immergées dans le béton frais qui présente un pH fortement basique. Deux réactions rapides et simultanées se produisent dans ce nouvel environnement agressif. La lépidocrocite se transforme partiellement en goethite et ces deux oxydes hydratés peuvent également se réduire en magnétite [59]:



La couche passive ainsi formée est structurée en deux couches principales. La partie extérieure est le plus souvent poreuse et principalement constituée de goethite et de lépidocrocite. La partie intérieure,

adjacente au métal, est en général relativement dense et formée de magnétite et de phases amorphes de $FeOOH$.

La couche passive qui se forme dans la solution interstitielle du béton est composée des mêmes oxydes formés au cours du stockage à l'air libre. Le caractère basique de la solution interstitielle du béton ne contribue qu'à un changement quantitatif de la composition de la couche passive et de son épaisseur. En effet, les cinétiques de dissolution du fer et de précipitation des oxydes sont seulement amplifiées dans le béton frais très alcalin. Les différents oxydes peuvent être observés au spectromètre Raman et par diffraction aux rayons X [60]. L'épaisseur de la couche passive a également fait l'objet d'un certain nombre de travaux expérimentaux. Cependant, de par la complexité de sa structure et de sa composition, la communauté scientifique s'accorde difficilement sur une valeur unanime d'épaisseur moyenne qui varie usuellement de 1nm à 20 nm [61].

Comme l'indique le diagramme de Pourbaix illustré dans la Figure I-2, la formation et la stabilité thermodynamique des oxydes qui constituent la couche de passivation s'expliquent par le caractère fortement alcalin de la solution porale du béton qui présente un pH voisin de 13. La couche passive forme une barrière physique entre la phase métallique de l'armature et la solution interstitielle du béton. La cinétique de dissolution du fer est ainsi réduite à un niveau négligeable au regard des durées de vie théoriques des ouvrages de génie civil (50 ans pour un bâtiment et 100 ans pour un ouvrage d'art). Il est important de distinguer par ailleurs cet état de passivation de l'état d'immunité de l'acier pour lequel la phase métallique (Fe) est la forme thermodynamique stable. Cet état d'immunité peut être atteint en abaissant le potentiel de l'acier par polarisation cathodique.

L'intégrité de cette couche passive peut cependant être affectée par deux mécanismes physico-chimiques indépendants pouvant remettre en cause la pérennité d'une structure en béton armé. Ces deux mécanismes résultent la plupart du temps de la pénétration d'agents agressifs exogènes à travers le réseau poreux du béton : les ions chlorures et le dioxyde de carbone atmosphérique. A noter que dans certains cas particuliers liés à des pratiques anciennes ou non maîtrisées, les chlorures peuvent avoir une origine endogène (béton confectionné avec du sable marin non ou mal lavé).

I.1.3.2. Corrosion de l'acier par les ions chlorure

Les ions chlorure constituent un facteur important de risque pour le béton armé en environnement marin ou exposé à l'épandage de sels de déverglaçage. Ils pénètrent dans le réseau poreux du béton et déstabilisent le film d'oxydes protecteur des armatures, conduisant à une corrosion galvanique entre la zone dépassivée et le reste du ferrailage passif. On parle généralement de corrosion par piqûres car la dépassivation de l'acier est très localisée sur une partie du ferrailage. La Figure I-11 est une représentation schématique d'un système de corrosion localisée induite par la dépassivation locale de l'acier par les chlorures.

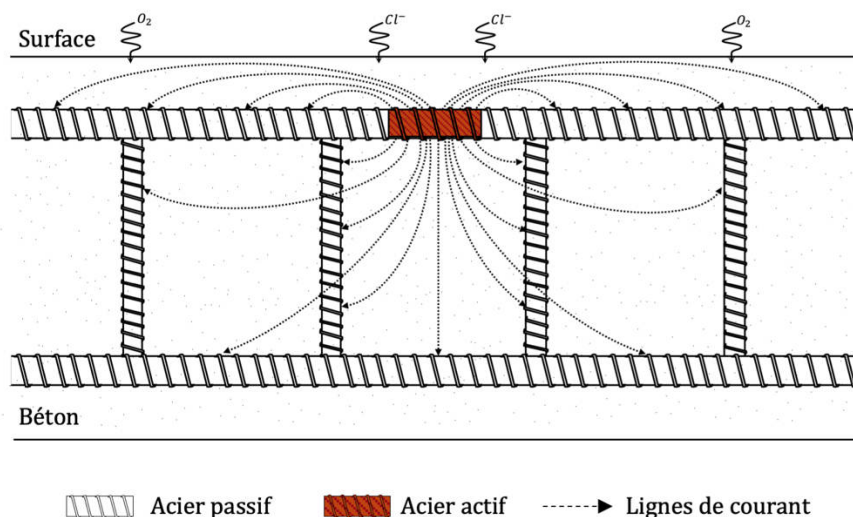


Figure I-11 Illustration schématique de la corrosion localisée induite par les ions chlorures

L'observation du faciès de corrosion localisée des armatures par les chlorures (Figure I-12) fait cependant état d'une consommation préférentielle de l'acier en profondeur. Le concept électrochimique de piqûre (consommation du métal en profondeur) tel qu'il est usuellement défini dans l'étude de la corrosion des alliages en exposition marine [62] ne semble donc pas convenir parfaitement aux phénomènes en présence ici. La phénoménologie de croissance d'un site de corrosion induit par les chlorures exogènes au béton fait l'objet d'une discussion dans le chapitre 2 et d'une étude approfondie dans le chapitre 4 de ce document.

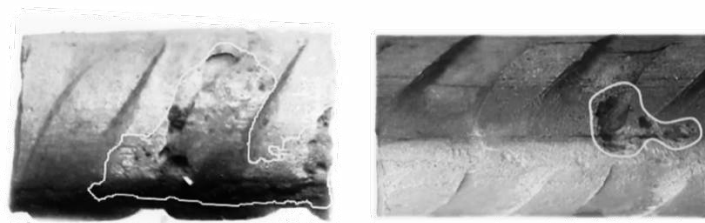


Figure I-12 Faciès typique de corrosion localisée des armatures du béton par les chlorures [63]

Les mécanismes de transport des chlorures diffèrent suivant le type d'exposition de l'ouvrage. En environnement marin par exemple, on distingue :

- Les zones immergées en permanence pour lesquelles le béton est saturé et le transport des chlorures se fait uniquement par diffusion sous l'effet du gradient de concentration entre la surface riche en chlorures et le cœur qui en est dénué.
- Les zones de marnage et d'éclaboussures dans lesquelles le béton est partiellement saturé (cycle humidification-séchage) ; les chlorures exogènes peuvent alors pénétrer dans le béton par

absorption capillaire et être transportés au travers de la phase liquide par advection (mouvement de l'eau libre) en plus des phénomènes diffusifs.

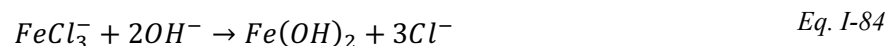
De manière générale, le transport des ions chlorures jusqu'aux armatures est plus rapide dans un béton soumis au cycle d'humidification-séchage et donc partiellement saturé. C'est une des raisons principales qui explique que la norme EN 206-1 [64] soit plus sévère vis-à-vis des zones de marnage et d'éclaboussures, pour lesquelles elle préconise un enrobage nominal des aciers plus important qu'en zone immergée. Dans le cas d'un béton très sec qui présente un degré de saturation de 60%, la discontinuité de la phase liquide empêche la diffusion des ions à travers le réseau poreux.

Le processus de dépassement des aciers est amorcé lorsque le front de pénétration des chlorures a traversé le béton d'enrobage et atteint le premier lit d'armatures. Une partie des chlorures qui diffusent à travers le béton est piégée par la matrice cimentaire soit par adsorption à la surface des hydrates soit par précipitation sous la forme de complexes comme les sels de Friedel [65]. Les chlorures liés ne peuvent théoriquement pas contribuer au processus de dépassement de l'acier. Lorsque la concentration en chlorures libres dépasse une valeur critique au voisinage de l'acier, la couche passive est localement endommagée et la corrosion galvanique est alors initiée.

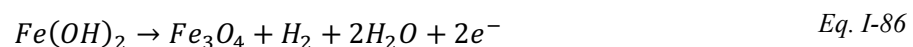
Il n'existe pas de consensus sur les mécanismes physico-chimiques exacts impliqués dans la dépassement de l'acier par les chlorures mais la communauté scientifique semble s'accorder néanmoins sur certains points [66]. Les chlorures pénètrent à travers les défauts de la couche passive et sont adsorbés (théorie de la double couche) à la surface des oxydes. L'adsorption des chlorures peut conduire à une rupture locale du film de passivation par électrostriction due à l'abaissement de la tension superficielle. De plus, les ions chlorure agissent comme une « pompe à cations » et catalysent de ce fait la réaction de dissolution du fer par formation de chlorure ferreux $FeCl_2$ (Eq. I-82) et chlorures ferriques $FeCl_3^-$ (Eq. I-83) :



A leur tour, les complexes réagissent avec les ions hydroxydes de la solution interstitielle pour former des complexes ferreux hydratés selon les réactions (Eq. I-84) et (Eq. I-85) :



L'hydroxyde ferreux, instable en solution à température ambiante, se transforme en magnétite (Eq. I-86) :



Les électrons libérés au cours de ces réactions sont consommés au niveau des sites cathodiques (acier passif) du ferrailage environnant la zone active. L'attaque par les chlorures constitue donc un processus conduisant à une diminution du pH (acidification locale) et à un recyclage des ions chlorures (phénomène auto-entretenu). Les mécanismes physico-chimiques liés à la pénétration des chlorures à

travers la matrice cimentaire et au processus de dégradation de la couche passive sont illustrés schématiquement dans la Figure I-13.

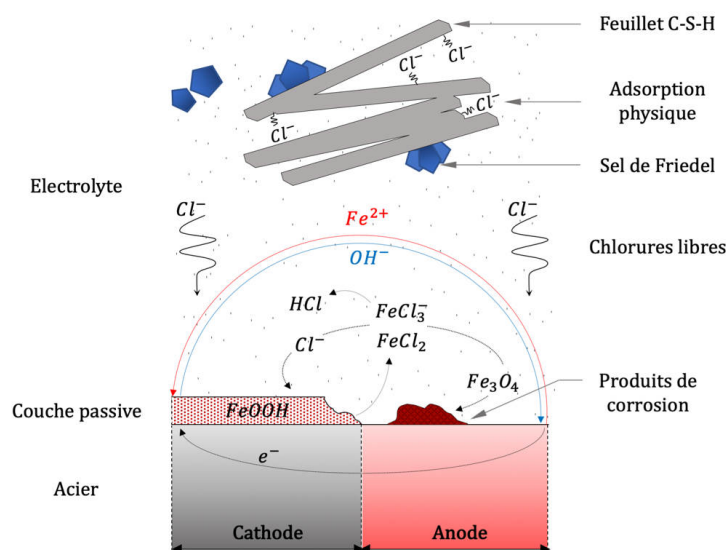


Figure I-13 Illustration schématique du processus de corrosion des armatures par les ions chlorures et leurs interactions avec la matrice cimentaire environnante

Le concept de seuil critique en chlorures à partir duquel la corrosion de l'acier serait initiée a été introduit en 1997 par Glass et Buenfeld [67]. La détermination expérimentale de ce seuil a fait l'objet de nombreux travaux, sans pour autant aboutir à un consensus net. Dans la littérature scientifique, on observe en effet une grande variabilité des seuils proposés, compris entre 0.35% et 3% de chlorures totaux (sommés des chlorures libres et liés) par rapport à la masse de ciment [68].

Ce seuil de concentration en chlorures dépend de nombreux paramètres liés à l'acier, au béton et à l'interface acier-béton [69]. En effet, le type d'acier peut avoir une influence de par sa métallurgie, la géométrie de ses crânelures ou encore son état de surface. Dans ce dernier cas, le seuil d'initiation peut être significativement différent si l'acier est nettoyé à l'eau avant mise en place ou pré-oxydé par le stockage sur site (avec présence ou non de chlorures ambiants)... De plus, la microstructure et la composition chimique du béton modifient également le seuil d'initiation : type de ciment, rapport Eau/Liant. Enfin l'interface acier-béton joue aussi un rôle dans le processus d'initiation de la corrosion de par la présence de vides macroscopiques à l'interface : vides d'air, zone de transition (ITZ), fissuration de retrait...

Comme évoqué plus haut, les évaluations du seuil critique de chlorures sont très dispersées dans la littérature scientifique. On retrouve usuellement une valeur de 0,4% exprimée en chlorures totaux par rapport à la masse de liant. Cependant, de récents travaux [70] ont montré que le seuil est en réalité bien plus élevé pour des bétons à fortes teneurs en additions réactives (laitier, fumée de silice, cendre volante...). Dans le cadre d'un diagnostic de corrosion, l'utilisation d'une valeur unique de seuil critique sans tenir compte des caractéristiques de l'ouvrage comme la formule du béton ne semble donc pas être une approche efficace.

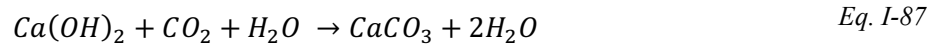
La modélisation du transfert des ions chlorure à travers le béton et de leur implication dans le processus de corrosion de l'acier fait l'objet du chapitre 4.

I.1.3.3. Corrosion de l'acier par carbonatation du béton d'enrobage

La carbonatation résulte de l'action du dioxyde de carbone atmosphérique sur la matrice cimentaire du béton ; elle affecte la durabilité des structures, car elle peut entraîner la dépassement et la corrosion des armatures par acidification de la solution interstitielle. De nombreux auteurs ont étudié les mécanismes de carbonatation des matériaux cimentaires ; Luković et Šavija en dressent un état de l'art exhaustif [71].

Le dioxyde de carbone est présent dans l'air à raison de 400 ppm et pénètre dans le béton par le réseau poreux et les fissures. Il se dissout alors dans la solution interstitielle du béton pour réagir avec les produits d'hydratation du clinker que sont la portlandite $Ca(OH)_2$ et les silicates de calcium hydratés, et former du carbonate de calcium $CaCO_3$. En l'absence de carbonatation, la portlandite permet de maintenir un pH supérieur à 12, garantissant la stabilité thermodynamique des oxydes et hydroxydes de fer constituant la couche passive protectrice des armatures (cf. diagramme de Pourbaix du fer en Figure I-2). Une consommation de la portlandite au cours du processus de carbonatation conduit donc à une acidification de la solution interstitielle, à l'instabilité des oxydes et in fine à la dépassement des aciers.

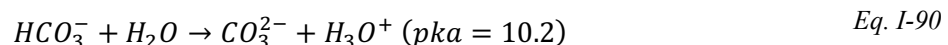
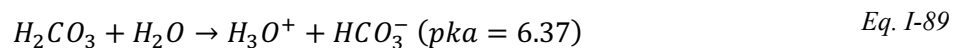
La carbonatation de la matrice cimentaire résulte essentiellement de la réaction impliquant la portlandite selon l'équation bilan suivante (Eq. I-87) :



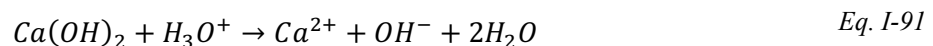
Il s'agit ici d'une équation bilan, mais plusieurs équilibres chimiques interviennent dans le processus hétérogène de carbonatation. En effet la réaction a lieu en phase liquide, mais fait intervenir un gaz dissous et un composé solide. La réaction de carbonatation nécessite ainsi le passage du CO_2 en solution, des réactions acido-basiques impliquant les ions carbonates et l'eau, la dissolution de la portlandite et la précipitation du carbonate de calcium.

Les étapes de la carbonatation peuvent être résumées comme suit :

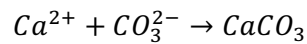
- Dissociation de l'acide carbonique H_2CO_3 en ions carbonates selon les réactions successives (Eq. I-88), (Eq. I-89) et (Eq. I-90) :



- Dissolution de la portlandite (Eq. I-91) :



- Formation de la calcite (Eq. I-92) :



Eq. I-92

Les deux étapes déterminantes du point de vue cinétique semblent être la dissociation des dihydrogénocarbonates H_2CO_3 et la dissolution de la portlandite $Ca(OH)_2$. Si les mécanismes chimiques semblent avoir bien été identifiés par la communauté scientifique, les processus physiques qui les accompagnent sont plus complexes à décrire, qualitativement et quantitativement. En effet, la réaction fait intervenir trois phases et a lieu dans un milieu partiellement saturé, dont elle modifie les caractéristiques au cours de son avancement.

Le volume molaire des produits de la carbonatation est plus important que celui des réactifs, d'où une diminution de la porosité [72]. Par ailleurs, l'eau libérée par la réaction de carbonatation entraîne une augmentation du degré de saturation. Or, la vitesse de migration du dioxyde de carbone est beaucoup plus faible dans l'eau que dans l'air, car le coefficient de diffusion du CO_2 en phase aqueuse est 100 fois plus faible qu'en phase gazeuse. Ce dernier effet étant conjugué à une réduction de la porosité et une baisse de l'accessibilité à la portlandite, la carbonatation induit une diminution progressive de la cinétique de diffusion du dioxyde de carbone dans le béton. La vitesse d'avancement du front de carbonatation diminue donc au fur et à mesure de sa progression. Le processus de carbonatation est optimal dans un béton saturé à 65% d'eau [73]. Le CO_2 gazeux peut circuler rapidement par convection dans la phase gazeuse de la matrice poreuse et se dissoudre dans la solution interstitielle du béton pour réagir avec la portlandite.

Dans la littérature scientifique, la corrosion par carbonatation du béton est souvent assimilée, à tort, à une corrosion uniforme de l'acier [74]. En effet, en première analyse, la carbonatation du béton d'enrobage conduit à une dépassection uniforme du premier lit d'acier et les dégradations structurelles apparaissent donc comme homogènes en surface. Cependant, les zones d'acier actives et passives étant électriquement connectées, la réaction cathodique est délocalisée plus en profondeur dans le béton qui n'est pas encore carbonaté et où le film d'oxydes protégeant les aciers est stable du point de vue thermodynamique (Figure I-14). Le système de corrosion doit donc être considéré comme localisé, un courant galvanique étant échangé entre les zones d'acier se situant de part et d'autre du front de carbonatation [75]: les zones d'acier actives dans le béton carbonaté en amont du front et le ferrailage passif dans le béton sain en aval du front. La cinétique de dissolution de l'acier actif est maximale au niveau du front de carbonatation où la distance entre les sites actifs et passifs est minimale. Cet effet de couplage galvanique est trop souvent négligé par les praticiens, qui analysent généralement la corrosion par carbonatation en adoptant l'hypothèse de corrosion uniforme.

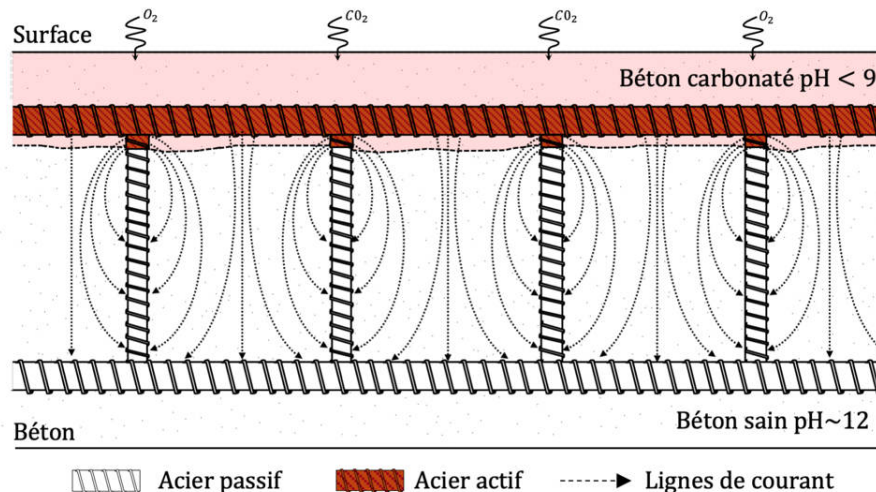


Figure I-14 Illustration de l'état de corrosion localisée induit par carbonatation du béton d'enrobage

La technique la plus simple à mettre en œuvre pour mesurer la profondeur de carbonatation des bétons consiste à projeter un indicateur coloré sur une fracture fraîche de béton. La phénolphthaléine était l'indicateur le plus largement utilisé par les communautés scientifique et technique car il présente un pH de virage autour de 9 [76]. On distingue la zone carbonatée ($pH < 9$) qui reste incolore de la zone non ou peu carbonatée ($pH > 9$) colorée en violet. Dans le diagramme de Pourbaix du fer (Figure I-2), un pH de 9 marque la limite de stabilité thermodynamique de la couche passive. Cet indicateur permet donc d'identifier les armatures en état de corrosion active qui présentent un enrobage inférieur à la profondeur de carbonatation. Cependant, une zone colorée en violet ne signifie pas obligatoirement que le béton est sain et que les aciers sont toujours à l'état passif. En effet, la consommation partielle de la portlandite peut entraîner une acidification de la solution interstitielle sans pour autant atteindre le pH de virage de l'indicateur coloré. Le front de carbonatation est donc inévitablement sous-estimé par cette méthode colorimétrique. Du fait de la toxicité avérée de la phénolphthaléine, on lui préfère aujourd'hui d'autres indicateurs colorés comme la thymolphthaléine qui présente un pH de virage voisin de 9 ; la zone non ou peu carbonatée où le risque de corrosion est faible est cette fois colorée en bleu.

I.1.3.4. Dégradations induites par la formation de produits de corrosion

Bien qu'il existe des mécanismes distincts de dégradation de la couche passive, les conséquences sont identiques, à savoir l'initiation d'une zone de corrosion active sur les aciers d'armatures. Un couplage galvanique est alors induit entre l'acier localement dépassivé et le reste du ferrailage passif.

La réaction anodique génère des ions ferreux par dissolution du métal (Eq. I-52) et la réaction cathodique forme des ions hydroxydes par réduction du dioxygène dissous (Eq. I-53). Ces produits de corrosion primaires se recombinaient pour former des hydroxydes de fer II (ou ferreux) selon la réaction de précipitation suivante (Eq. I-93):



En présence de dioxygène dissous dans la solution interstitielle, ces hydroxydes ferreux, thermodynamiquement instables, s'oxydent quasi-instantanément en hydroxydes de fer III (ou ferriques) selon la réaction (Eq. I-94):



Finalement, ces hydroxydes ferriques se transforment spontanément en oxydes de fer III hydratés selon l'équation-bilan (Eq. I-95):



En présence de dioxygène dissous, les produits de corrosion qui se forment dans la porosité du béton sont donc essentiellement constitués d'oxydes d'hématite hydratée plus connue sous le nom de rouille [77], [78].

Les degrés d'expansion volumique associés à la formation des différents oxydes et hydroxydes au cours du processus de corrosion sont classés par ordre croissant dans l'histogramme de la Figure I-15 ci-dessous. Cette grandeur adimensionnelle s'exprime comme le ratio entre les volumes molaires de l'espèce formée et du métal pur consommé. En présence de dioxygène, les produits de corrosion peuvent ainsi occuper un volume jusqu'à 6 fois supérieur au volume initial du fer consommé. L'expansion

volumique générée par le processus de corrosion dépend ainsi de la nature des produits formés dont la stabilité thermodynamique est principalement liée au milieu environnant : pH et oxygénation de la solution interstitielle en contact avec l'acier, ions en présence (chlorures, sulfates...), température...

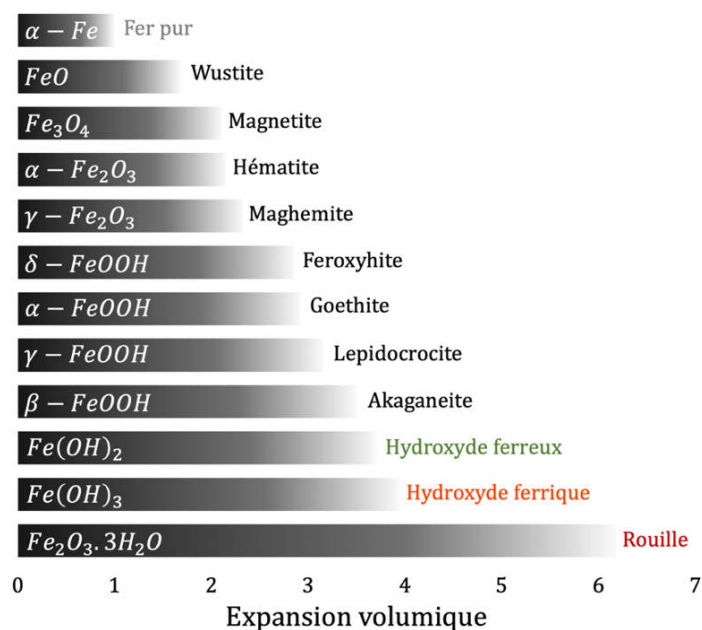


Figure I-15 Expansion volumique des produits de corrosion par rapport au volume initial de fer consommé ; les données sont extraites des tables physico-chimiques du Handbook of Chemistry and Physics [79]

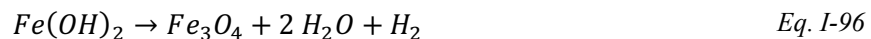
Le caractère expansif des produits de corrosion est à l'origine de la fissuration du béton d'enrobage. On rappelle que le béton est un matériau composite constitué d'un squelette granulaire (gravier, sable et fines) et d'une matrice cimentaire poreuse résultant de l'hydratation du ciment et des additions réactives. Dans une structure en béton armé, la matrice cimentaire assure la cohésion du matériau et l'adhérence avec les armatures. L'interface acier-béton est une zone de faiblesse mécanique de par les effets de paroi qui conduisent notamment à une réduction de la teneur en granulats, une diminution de la quantité de C-S-H (hydrate présentant la plus grande résistance) et une orientation radiale des hydrates. Par conséquent, la formation de produits de corrosion expansifs conduit préférentiellement à la dégradation de l'interface acier-béton. Les oxydes remplissent tout d'abord le réseau poreux inoccupé du béton et ne génèrent donc pas de pression sur la matrice cimentaire au début du processus de corrosion.

Lorsque les pores de la matrice sont totalement remplis, la précipitation de nouveaux oxydes entraîne une mise en traction de la pâte de ciment. Les premières fissures prennent naissance à l'interface acier-béton lorsque la contrainte appliquée atteint la résistance en traction de la matrice cimentaire. Les fissures se développent ensuite dans tout le béton d'enrobage. La fissuration du béton d'enrobage affecte les propriétés de transfert du matériau (augmentation du coefficient de perméabilité et de diffusion) favorisant le renouvellement des agents agressifs (chlorures et dioxyde de carbone). La précipitation des produits de corrosion expansifs conduit finalement à une perte d'adhérence de l'acier par dégradation de l'interface acier-béton et à un éclatement du béton d'enrobage [80]. Les performances mécaniques globales de l'ouvrage affecté par la corrosion s'en trouvent par conséquent réduites.

On note tout de même que la nature des oxydes entraînant la fissuration du béton d'enrobage est la même que ceux composant la couche passive initiale. Alors que la couche passive se forme au cours de

l'hydratation du ciment sans création de contraintes mécaniques, la dépassement de l'acier apparaît à l'inverse dans un béton durci qui s'oppose au gonflement des produits de corrosion.

Il est important de préciser que la corrosion galvanique de l'acier dans le béton ne conduit pas nécessairement à la précipitation d'oxydes expansifs à l'état solide. Les produits de corrosion peuvent rester dissous dans la solution interstitielle du béton sans provoquer de dégradation mécanique du matériau. Dans certaines conditions (béton saturé en eau, revêtement imperméable appliqué sur le parement...), le renouvellement du dioxygène n'est plus assuré en quantité suffisante à l'interface acier-béton et les hydroxydes ferreux, potentiellement formés, ne se transforment donc pas spontanément en hydroxydes ferriques, thermodynamiquement instables (Eq. I-94). Ces conditions quasi-anaérobies conduisent alors à l'oxydation des hydroxydes de fer II par l'eau et à la formation progressive de magnétite et d'hydrogène selon la réaction de Schikorr [81], [82] suivante (Eq. I-96):



Ce composé est plus connu sous le nom de « rouille verte » ou « rouille noire » en fonction des autres espèces en présence dans la solution porale (chlorures...) [83]. Ces produits de corrosion présentent une faible expansion volumique comme indiqué sur l'histogramme de la Figure I-15. De ce fait, l'acier se dissout progressivement (sous réserve que la réduction du dioxygène ne soit pas stoppée par épuisement total) mais le béton d'enrobage ne se fissure pas. De plus, ces complexes relativement fluides se déplacent alors par diffusion à travers le réseau poreux jusqu'à éventuellement apparaître à la surface du béton. Ils réagissent alors avec le dioxygène atmosphérique formant des taches ou des coulures de rouille sur le parement.

Ce type de corrosion peut se manifester dans un béton armé totalement immergé comme, par exemple, les piles d'une installation portuaire. Cette corrosion « silencieuse » est donc invisible en surface contrairement à ce qui se passe dans les zones de marnage, moins saturées en eau, où les cinétiques de transport du dioxygène (convection et diffusion) sont plus rapides permettant son renouvellement et donc la précipitation d'oxydes expansifs [84].

Dans la littérature scientifique, on dénombre très peu d'études de laboratoire sur la corrosion des structures immergées et encore moins de retour d'expérience sur des structures réelles. Cependant, une étude a été menée par Walsh et Sagües [85] sur des piles d'un ouvrage maritime situé en Floride et âgé de 59 ans (Skyway Fishing Pier). Leurs travaux ont montré sans ambiguïté qu'il existait des zones de corrosion actives situées dans la zone totalement immergée (4 m en dessous du niveau bas des marées) correspondant à des pertes locales de section d'acier très significatives (30% de perte de section) et sans aucun dommage apparent en surface.

En s'appuyant sur une simulation numérique 3D, ils ont montré qu'il est possible d'obtenir des corrosions localisées significatives même en présence d'une faible quantité de dioxygène en raison notamment d'un rapport Cathode/Anode très important, d'une résistivité très faible du béton immergé et également de la migration des porteurs de charge ionique dans l'eau de mer. De plus, une autre hypothèse émise par Chalhoub et al. [86] postule qu'un site anodique en zone immergée peut échanger du courant avec des zones passives très lointaines (> 10 m) où le dioxygène est disponible en quantité suffisante pour assurer la réaction cathodique. Cette hypothèse conforte l'opinion de Walsh et Sagües.

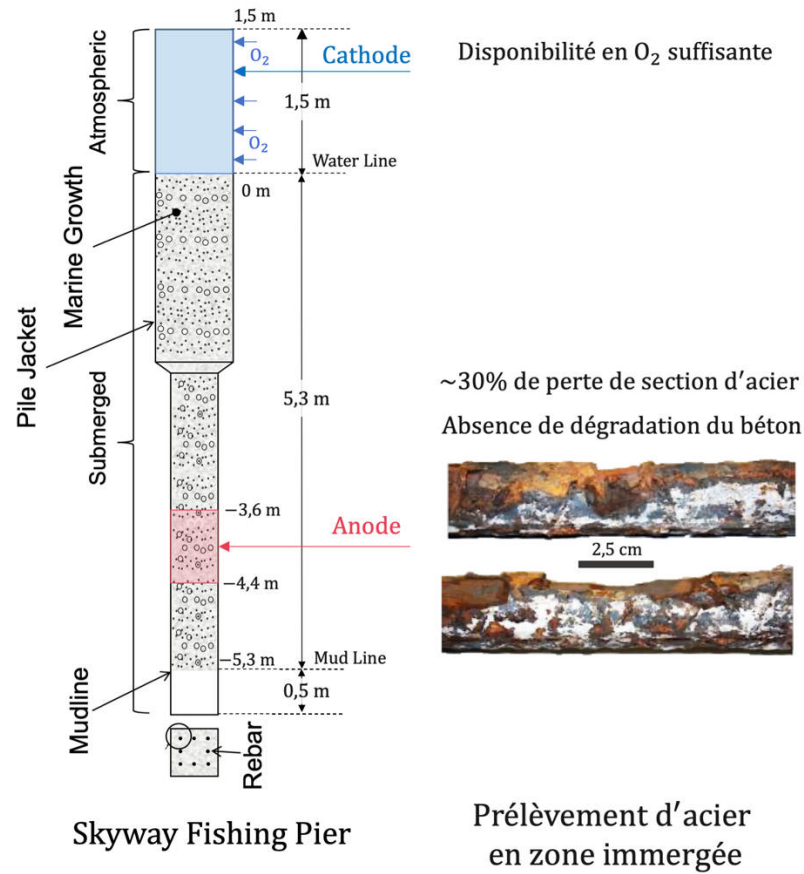


Figure I-16 Illustration de la corrosion de l'acier en zone immergée : cas d'étude du Skyway Fishing Pier [85]

L'état de l'art met en avant le rôle prédominant du dioxygène dans les mécanismes de dégradations des structures en béton armé au travers de son influence sur la nature des oxydes générés au cours du processus de corrosion. Une étude numérique approfondie a été menée dans le chapitre 2 pour rendre compte de cette phénoménologie.

I.2. Modélisation numérique de la dissolution de l'acier et de la précipitation des produits de corrosion dans une structure en béton

La corrosion de l'acier dans le béton est un véritable problème tridimensionnel, non réductible à un problème 1D équivalent du fait de la spatialité des phénomènes physiques associés (transfert de charge, transfert de masse...) et des spécificités de la structure en béton armé (géométrie, densité d'aciers, disponibilité en O_2 , champ de résistivité...). Le recours à des techniques de simulations numériques 3D apparaît donc nécessaire pour améliorer la caractérisation et, de fait, le diagnostic d'un système de corrosion dans une structure en béton armé.

La corrosion galvanique de l'acier dans le béton génère des produits de corrosion primaires (ions hydroxyde à la cathode et ions ferreux à l'anode) qui peuvent réagir sous certaines conditions cinétiques et thermodynamiques et former des produits de corrosion secondaires plus ou moins expansifs.

La Figure I-17 est une représentation pédagogique 2D de la production et de la redistribution des produits de corrosion primaires au cours du processus de corrosion. Les ions hydroxydes produits par la réaction cathodique au niveau des sites passifs migrent vers l'anode sous l'effet du champ électrique induit par le système de corrosion localisée. À l'inverse, les cations métalliques formés à l'anode migrent vers le ferrailage adjacent, toujours à l'état passif.

Ces produits de corrosion primaires se rencontrent et forment sous certaines conditions des hydroxydes ferreux ou ferriques. Les concentrations locales de ces espèces ne sont pas uniformes dans le béton (cf. échelle de couleur) ; elles dépendent de la cinétique de corrosion qui régit leurs vitesses de production et des aspects thermodynamiques qui conditionnent leur consommation au cours de la précipitation en hydroxydes. À noter que les ions hydroxydes sont naturellement présents dans le béton avant l'initiation du processus de corrosion. Ce dernier conduit simplement à des modifications locales de leur concentration dans la solution interstitielle.

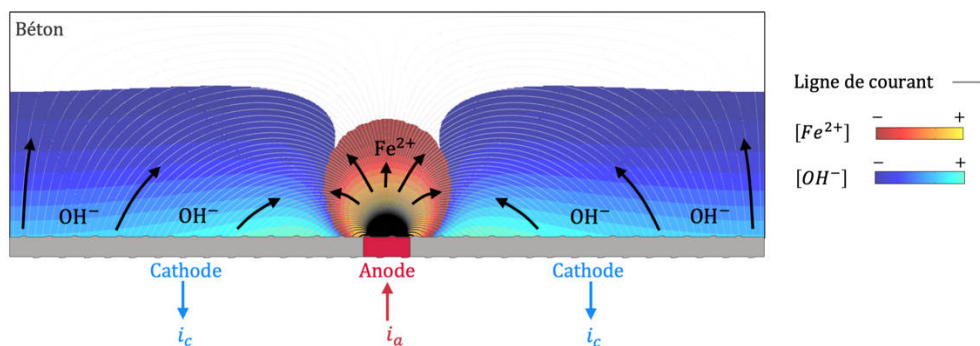


Figure I-17 Schéma pédagogique illustrant la production et la redistribution des produits de corrosion primaires au cours du processus de corrosion galvanique

L'objectif de cette section consiste à construire un modèle numérique pertinent afin de décrire le comportement dynamique d'un système de corrosion galvanique de l'acier dans le béton. Cette approche numérique s'attache particulièrement à prédire deux informations relatives à l'avancement de la corrosion :

- **La cinétique locale de dissolution de l'acier** ; la réaction anodique conduit à une perte de masse qui se répartit de manière non uniforme entre l'accroissement de la surface du site actif

et dans une moindre mesure, la consommation de l'acier en profondeur (réduction du diamètre nominal).

- **La cinétique de précipitation des produits de corrosion et la nature de ces produits** ; sous certaines conditions, le système de corrosion peut générer des hydroxydes ferriques plus volumineux que les réactifs et exercer ainsi des contraintes de traction sur la matrice cimentaire provoquant sa fissuration. Les aspects thermodynamiques doivent donc être implantés dans le modèle numérique au travers du diagramme de Pourbaix de l'acier afin de discriminer les produits de corrosion expansifs des autres (hydroxydes ferreux, ions hypoferrites...).

Les concepts physiques élémentaires nécessaires à l'obtention d'un modèle robuste de la corrosion de l'acier sont abordés dans cette section. L'approche de modélisation numérique est une approche multi-physique basée sur une interaction forte des phénomènes physiques suivant :

- **Transfert de charge** : phénomènes électriques (dans le volume) et électrochimiques (aux interfaces)
- **Transfert de masse** : Diffusion du dioxygène en milieu poreux insaturé
- **Transport des produits de corrosion primaires** : diffusion et migration des ions en milieu poreux insaturé
- **Thermochimie** : cinétique de précipitation et stabilité thermodynamique des produits de corrosion par la prise en compte du diagramme de Pourbaix de l'acier.

De par la nature galvanique de la corrosion de l'acier dans le béton, cette analyse ne peut être menée qu'à l'échelle d'un élément de structure, a minima. La modélisation microscopique couramment employée en électrochimie (par exemple dans l'étude des phénomènes de passivation-dépassivation) ne peut en aucun cas rendre compte de la corrosion de l'acier dans le béton. En effet, le champ électrique induit par la corrosion galvanique provoque la migration des différentes espèces ioniques ; la précipitation des produits de corrosion ne peut donc être définie que de façon macroscopique.

I.2.1. Transfert de charge

I.2.1.1. Modélisation des phénomènes électriques dans le volume

Dans le volume de béton, la loi d'Ohm locale (Eq. III-23) et la conservation de la charge (Eq. III-24) gouvernent les phénomènes de diffusion électrique (distribution du courant et du potentiel) :

$$\mathbf{i} = -\frac{1}{\rho} \nabla E \quad \text{Eq. I-97}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad \text{Eq. I-98}$$

Où $\mathbf{i}$ est le vecteur densité de courant locale [A/m^2], E le champ de potentiel [V] et ρ la résistivité électrique du béton [$\Omega \cdot m$] sous l'hypothèse d'isotropie.

La résistivité du béton 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 loi semi empirique utilisée dans cette étude est basée sur le projet SENSO [87] dans lequel la résistivité de plusieurs bétons a été déterminée expérimentalement en fonction de leur teneur en eau w [%]. L'ensemble des résultats obtenus suit la courbe empirique de résistivité [$\Omega.m$] suivante (Eq. I-99) :

$$\rho = 50227 w^{-2.53} \quad \text{Eq. I-99}$$

Et

$$w = p S_r \quad \text{Eq. I-100}$$

Où S_r est le degré de saturation en eau du béton et p la porosité accessible à l'eau, toutes ces quantités étant sans dimension.

En combinant les équations Eq. I-99) et (Eq. I-100), il est possible d'exprimer, pour une porosité donnée, la relation entre la résistivité électrique du béton et son degré de saturation en eau, illustrée en Figure I-18.

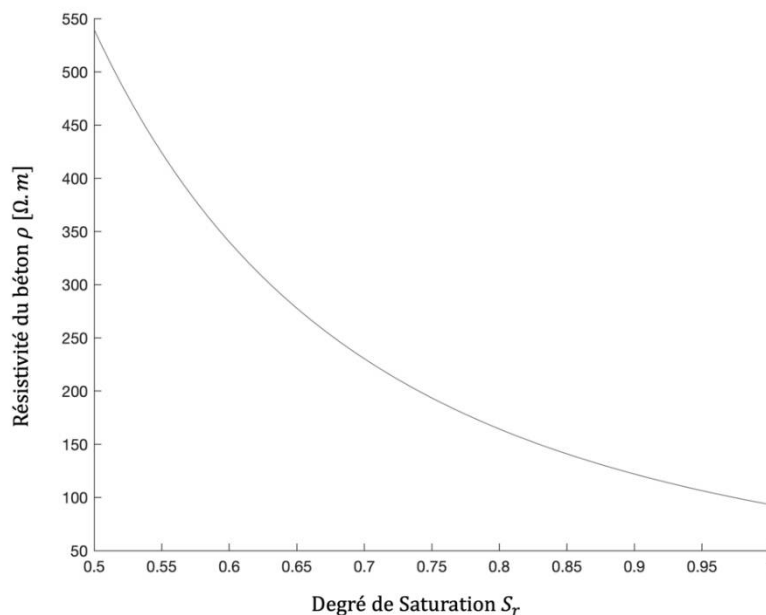


Figure I-18 Relation empirique entre la résistivité électrique du béton et son degré de saturation en eau (tracée ici pour une porosité de 12%).

I.2.1.2. Modélisation des phénomènes électrochimiques aux interfaces

Dans la littérature scientifique, la modélisation numérique du processus de corrosion de l'acier se focalise uniquement sur les réactions électrochimiques à l'interface acier-béton et sur la distribution du courant ionique à travers le volume de béton, les autres phénomènes évoqués ci-dessus n'étant jamais pris en compte. Du fait de sa faible résistivité ($\sim 1.3 \cdot 10^{-7} \Omega.m$), l'acier n'est représenté qu'au travers

de son interface avec le béton. Le modèle géométrique d'un système de corrosion est donc uniquement constitué du volume de béton, siège des phénomènes électrochimiques prédominants [49], [88]. La distribution du courant ionique à travers le béton peut être simulée numériquement par trois approches de modélisation de complexité croissante :

- **Approche primaire** dans laquelle la distribution des lignes de courant dans le volume est uniquement déterminée par la loi d'Ohm. Les réactions électrochimiques ne sont donc pas prises en compte dans cette modélisation. La modélisation primaire n'est valable qu'à l'instant initial de la polarisation, où la composante capacitive de la double couche électrochimique à l'interface électrode-électrolyte n'est pas encore chargée. Cette approche consiste à fixer des valeurs de potentiel aux interfaces et ne permet donc pas de modéliser les phénomènes de polarisation.
- **Approche secondaire** dans laquelle la distribution du courant dépend de la résistance de transfert de charge à l'interface acier-béton. Dans le cas d'une faible surtension de l'acier, les réactions électrochimiques ne sont pas limitées par la diffusion des ions aux interfaces et le transfert des espèces ioniques et du dioxygène n'est pas modélisé. C'est ce type d'approche qui est le plus couramment utilisé par la communauté scientifique pour modéliser le mécanisme de la corrosion de l'acier dans le béton.
- **Approche tertiaire** dans laquelle les variations de concentration des espèces ioniques et du dioxygène à l'interface acier-béton sont prises en considération car influençant la distribution du courant. Les mécanismes de transport des espèces impliquées dans les réactions électrochimiques à travers la matrice poreuse du béton doivent être modélisés ici.

Les réactions électrochimiques sont modélisées au moyen de l'équation de Butler-Volmer implantée dans le modèle comme condition de Neumann à la frontière entre l'acier et béton.

Dans une approche de modélisation secondaire de la distribution du courant à travers le volume de béton, la condition aux limites à appliquer à la surface de l'acier est la formulation de Butler-Volmer en électrode mixte (Eq. I-61). En revanche, la formulation de Butler-Volmer en électrodes réversibles (Eq. I-58) est à privilégier dans une modélisation tertiaire.

Dans ce dernier cas, les densités de courant d'incidence normale par rapport à l'acier anodique actif (indice a) et par rapport à l'acier cathodique passif (indice c), s'expriment selon les équations suivantes :

$$i_a = i_{0,Fe} \exp\left(\frac{\ln(10)(E - E_{Fe})}{\beta_{a,A}}\right) - i_{0,O_2} \frac{[O_2]_{int}}{[O_2]_{\infty}} \exp\left(\frac{-\ln(10)(E - E_{O_2})}{\beta_c}\right) \quad \text{Eq. I-101}$$

Et

$$i_c = i_{0,Fe} \exp\left(\frac{\ln(10)(E - E_{Fe})}{\beta_{a,P}}\right) - i_{0,O_2} \frac{[O_2]_{int}}{[O_2]_{\infty}} \exp\left(\frac{-\ln(10)(E - E_{O_2})}{\beta_c}\right) \quad \text{Eq. I-102}$$

Où $\beta_{a,A}$ et $\beta_{a,P}$ sont respectivement les pentes de Tafel anodique de l'acier actif et de l'acier passif.

La formulation de Butler-Volmer en électrodes réversibles (Eq. I-58) permet de mettre en évidence une forte corrélation entre le comportement électrochimique de l'acier et les concentrations des espèces produites ou consommées au cours du processus de corrosion à savoir :

- La concentration en hydroxydes ;
- La concentration en cations métalliques ;
- La concentration en dioxygène dissous.

A titre pédagogique, on propose ci-après une étude qualitative de l'influence de certaines caractéristiques électrolytiques ($[Fe^{2+}]$, pH, T et $[O_2]_{int}/[O_2]_{\infty}$) sur les paramètres électrochimiques (E_{corr} ; i_{corr}) de l'acier (actif ou passif) en s'appuyant sur la phénoménologie du processus de corrosion galvanique décrite par le schéma de la Figure I-17.

Le Tableau I-5 rassemble les différents paramètres électrochimiques utilisés ci-après dans l'étude pédagogique et dans les simulations numériques du chapitre 2. Comme évoqué précédemment, une certaine variabilité peut être observée dans la littérature concernant les valeurs des paramètres électrochimiques permettant de décrire le comportement de l'acier dans le béton. Les paramètres électrochimiques impliqués dans ce travail sont le reflet des ordres de grandeur qui peuvent être trouvés ou déduits des données de la littérature [48], [50], [51]. Une modification de la valeur de ces paramètres ne modifie que l'aspect quantitatif des résultats et non les conclusions qualitatives discutées ci-après.

Paramètre	Valeur	Unité
i_{Fe}^0	$1,875 \cdot 10^{-4}$	A/m^2
$i_{O_2}^0$	$6,25 \cdot 10^{-6}$	A/m^2
E_{Fe}^0	-0,688	V/ECS
$E_{O_2}^0$	0,153	V/ECS
β_c	0,16	V/dec
$\beta_{a,A}$	0,06	V/dec
$\beta_{a,P}$	1	V/dec

Tableau I-5 Paramètres électrochimiques de simulation (fixes pour l'étude pédagogique et l'ensemble des simulations numériques du chapitre 2)

Les figures suivantes (Figure I-19 à Figure I-24) illustrent l'influence qualitative de chaque variable de l'électrolyte prise indépendamment des autres sur l'équilibre du système de corrosion uniforme ; lorsqu'une variable est étudiée, les autres restent fixes et égales aux valeurs consignées dans le Tableau I-6 ci-dessous :

Paramètre	Valeur	Unité
$[Fe^{2+}]$	10^{-6}	mol/L
pH	12	—
T	20	$^{\circ}C$
$[O_2]_{int}/[O_2]_{\infty}$	100%	—

Tableau I-6 Valeurs des variables de l'étude à l'état initial

▪ Influence du pH de la solution interstitielle

Au cours du processus de corrosion, la réaction cathodique de réduction du dioxygène au niveau des zones passives de l'acier (selon Figure I-17) génère des ions hydroxydes, qui s'ajoutent à ceux présent naturellement dans la solution interstitielle du béton. Une partie de ces ions est impliquée dans la

réaction de précipitation avec les cations métalliques générés par l'oxydation du fer et une autre partie, non consommée pour des raisons thermodynamique et/ou cinétique contribue nécessairement à l'augmentation locale du pH de la solution porale.

La Figure I-19 montre l'influence de cette alcalinisation locale sur le comportement électrochimique de l'acier passif ; la branche cathodique de la courbe de polarisation de l'électrode réversible de dioxygène (en bleu) a été tracée pour trois valeurs de pH croissantes ; 12, 13 et 14. L'augmentation du pH de la solution porale entraîne une diminution du potentiel réversible de l'électrode de dioxygène E_{O_2} qui se rapproche alors du potentiel de l'électrode réversible de fer E_{Fe} . Le potentiel de corrosion de l'électrode mixte $Fe - O_2$ à l'état passif devient ainsi plus électronégatif (diminution de 120 mV du potentiel E_{corr} par rapport à l'état initial) et sa cinétique de corrosion légèrement plus lente (diminution de 22% du courant de i_{corr} par rapport à l'état initial).

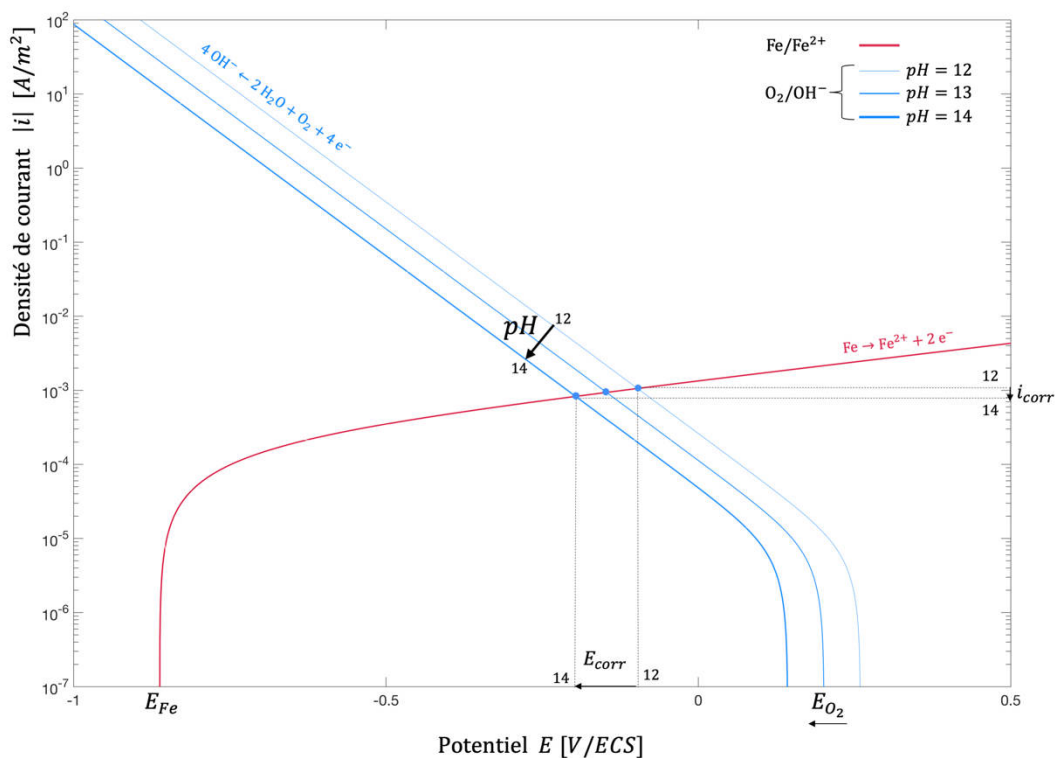


Figure I-19 Influence du pH de la solution sur le comportement électrochimique de l'acier en zone passive

A l'inverse, dans une région active de l'acier (selon Figure I-17), la réaction de précipitation des oxydes provoque généralement une acidification très localisée du béton du fait que les ions métalliques générés par l'oxydation du fer se combinent avec les ions hydroxydes présents initialement dans la solution porale basique. La Figure I-20 traduit l'influence de cette acidification locale sur le comportement électrochimique de l'acier actif ; la branche cathodique de la courbe de polarisation de l'électrode réversible de dioxygène (en bleu) a alors été tracée pour trois valeurs de pH décroissantes, 12, 11 et 10. La diminution du pH de la solution interstitielle conduit à une augmentation du potentiel réversible de l'électrode de dioxygène E_{O_2} qui s'éloigne donc du potentiel de l'électrode réversible de fer E_{Fe} . Le potentiel de corrosion de l'acier actif devient alors moins électronégatif et sa cinétique de corrosion bien plus rapide car le fer subit une polarisation anodique en raison de la diminution du pH (augmentation de 70% de la densité de courant i_{corr} par rapport à l'état initial).

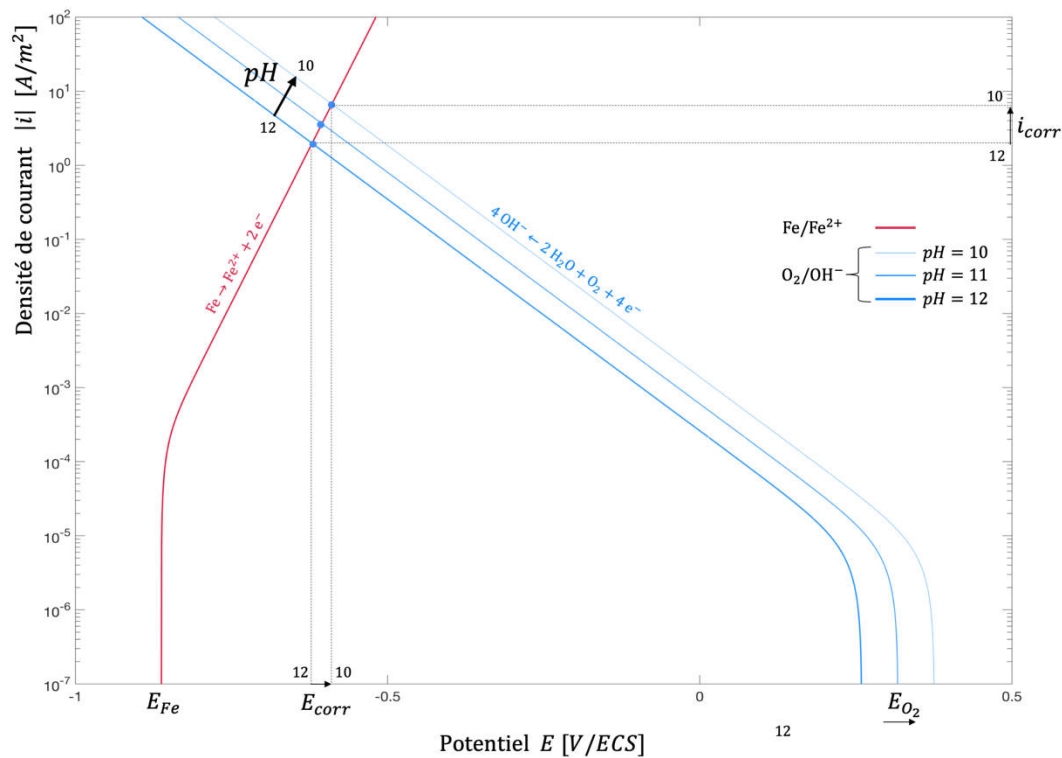


Figure I-20 Influence du pH de la solution sur le comportement électrochimique de l'acier en zone active

▪ Influence de la concentration en cations métalliques

Au cours du processus de corrosion, la réaction anodique de dissolution du fer au niveau de l'acier actif génère des ions ferreux. Une partie de ces ions est directement consommée au cours du processus de précipitation et une autre partie est en excès par rapport aux ions hydroxydes. La concentration en Fe^{2+} augmente donc localement au niveau du site de corrosion.

La Figure I-21 illustre l'influence de cette augmentation locale de concentration sur le comportement électrochimique de l'acier en zone active. La branche anodique de la courbe de polarisation de l'électrode réversible de fer (en rouge) a donc été tracée pour trois valeurs de concentration croissantes en Fe^{2+} , 10^{-6} , 10^{-3} et 1 mol/L de solution. L'augmentation de la concentration en Fe^{2+} en zone active provoque l'augmentation du potentiel réversible de l'électrode de fer E_{Fe} qui se rapproche donc du potentiel de l'électrode réversible du dioxygène E_{O_2} . Le potentiel de corrosion de l'acier actif (i.e. potentiel du système mixte $Fe - O_2$) devient moins électronégatif et sa cinétique de corrosion significativement plus lente qu'à l'état initial (diminution de 84% de la densité de courant i_{corr} par rapport à l'état initial).

A l'inverse, au niveau des sites passifs, les ions métalliques constituent le réactif limitant de la réaction de précipitation et voient donc leur concentration chuter au cours du processus de corrosion. L'influence de cette diminution locale de concentration sur le comportement électrochimique de l'acier passif est présentée en Figure I-22. La branche anodique de la courbe de polarisation de l'électrode réversible de fer (en rouge) a été tracée pour trois valeurs de concentration décroissantes, 10^{-6} , 10^{-8} et 10^{-10} mol/L de solution. La diminution de la concentration en Fe^{2+} entraîne une baisse du potentiel réversible de l'électrode de fer E_{Fe} qui s'éloigne donc du potentiel de l'électrode réversible du dioxygène E_{O_2} . Le potentiel de corrosion du système mixte $Fe - O_2$ à l'état passif devient ainsi plus

électronégatif et sa cinétique de corrosion augmente (augmentation de 27% de la densité de courant i_{corr} par rapport à l'état initial).

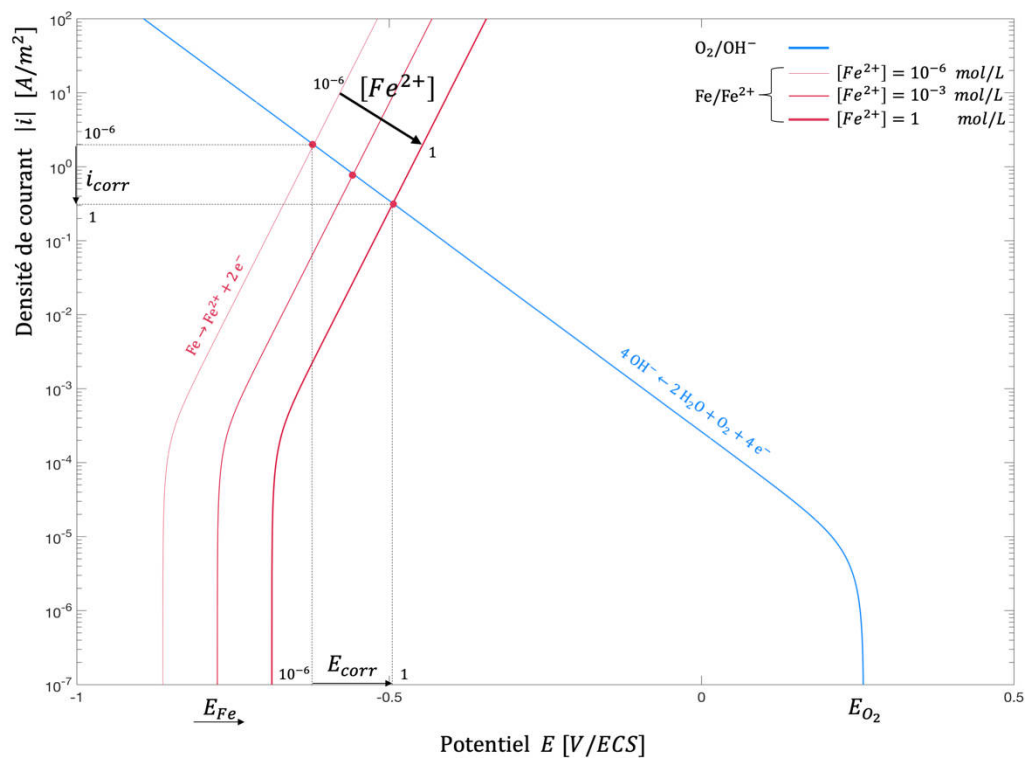


Figure I-21 Influence de la concentration en cations métalliques sur le comportement électrochimique de l'acier actif

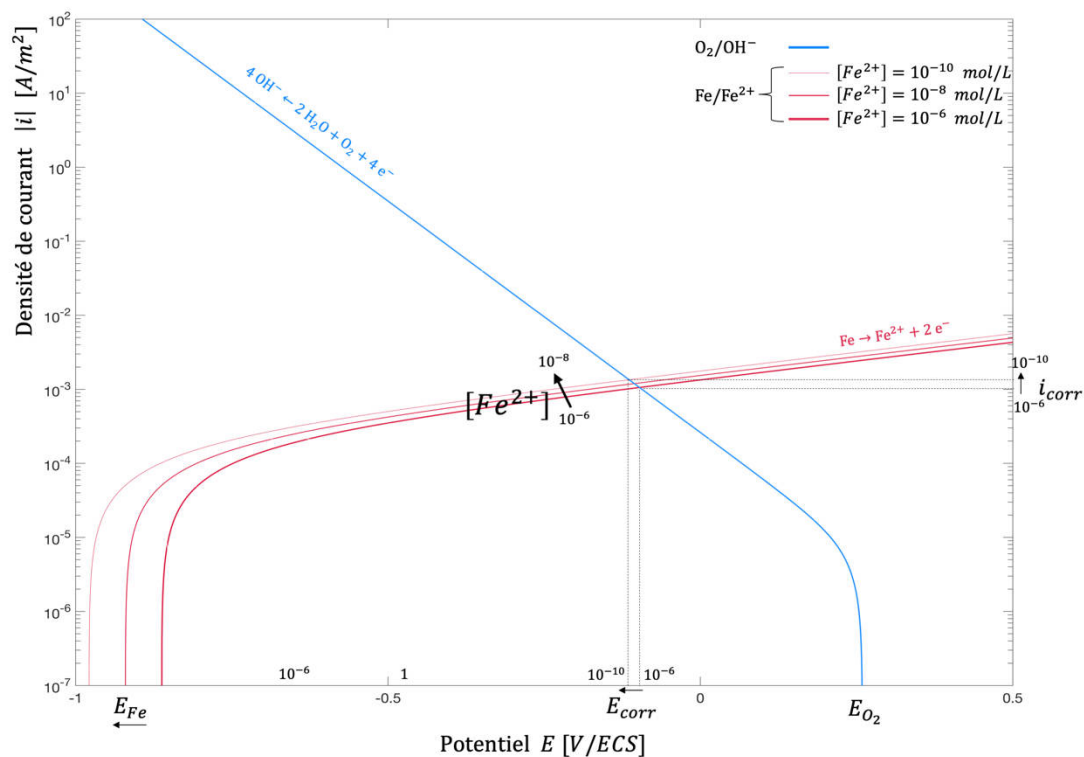


Figure I-22 Influence de la concentration en cations métalliques sur le comportement électrochimique de l'acier en zone passive

■ Influence de la disponibilité en dioxygène

Le dioxygène dissous dans la solution interstitielle est consommé par la réaction cathodique au niveau des sites passifs. Dans certains cas, le renouvellement en dioxygène n'est pas assuré à l'interface acier-béton, conduisant à une diminution de la concentration en O_2 et limitant de ce fait la cinétique de réaction cathodique. L'influence de cette diminution locale de la concentration en dioxygène sur le comportement électrochimique de l'acier passif est explicitée en Figure I-23. La branche cathodique de la courbe de polarisation de l'électrode réversible de dioxygène (en vert) a été tracée pour trois valeurs de disponibilité décroissantes, 100%, 10% et 1%.

La diminution de la disponibilité en dioxygène conduit à une baisse conjuguée du potentiel réversible E_{O_2} et de la densité de courant i_{O_2} de l'électrode de dioxygène qui se rapproche donc du potentiel de l'électrode réversible de fer E_{Fe} . Le potentiel de corrosion de l'électrode mixte $Fe - O_2$ à l'état passif est très sensible à cette diminution de la concentration en dioxygène dissous et chute vers des potentiels très électronégatifs. De plus, sa cinétique de corrosion est également affectée et diminue fortement (diminution de 54% du courant i_{corr} par rapport à l'état initial).

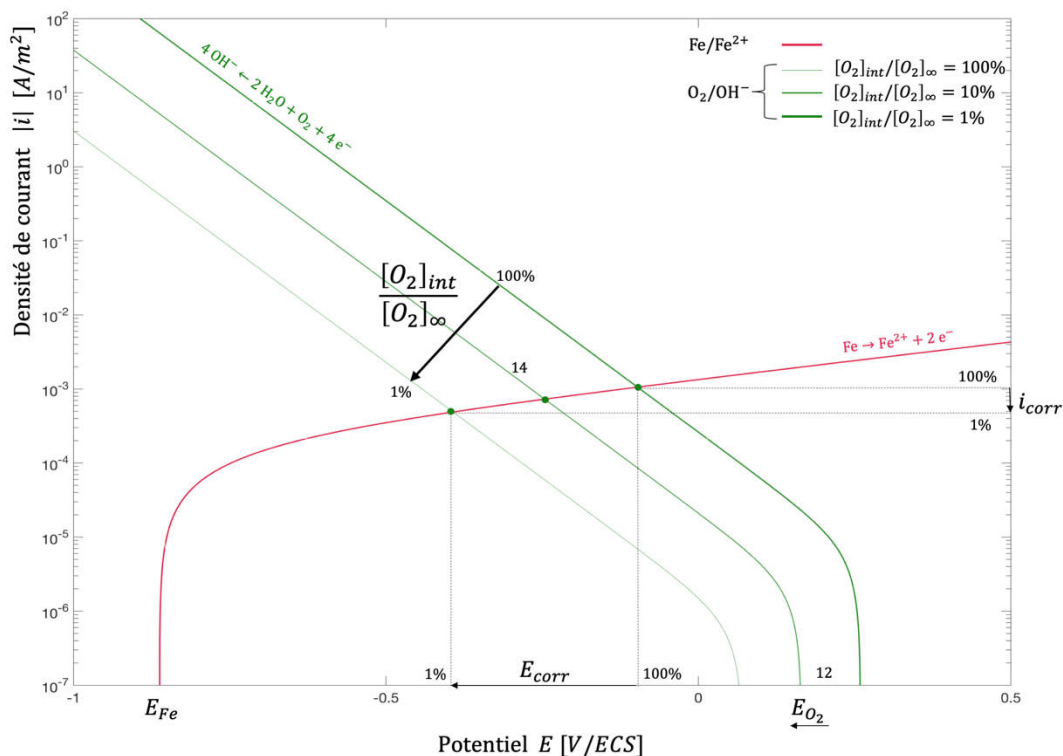


Figure I-23 Influence de la disponibilité en dioxygène sur le comportement électrochimique de l'acier en zone passive

■ Influence de la température

Selon la loi de Nernst, la température de la solution interstitielle intervient à la fois dans l'expression des potentiels réversibles de l'électrode de fer et de l'électrode de dioxygène. Son influence sur le comportement électrochimique de l'acier passif est illustrée en Figure I-24. Les branches respectivement cathodique et anodique des courbes de polarisation des électrodes réversibles de dioxygène et de fer ont été tracées pour trois valeurs de température, 0°C (en bleu), 20°C (en vert) et 40°C (en orange).

Une augmentation de la température entraîne une augmentation du potentiel réversible de l'électrode de dioxygène E_{O_2} et une diminution du potentiel réversible de l'électrode de fer E_{Fe} qui s'éloignent donc l'un de l'autre. Le potentiel de corrosion de l'électrode mixte $Fe - O_2$ à l'état passif est cependant peu sensible à la variation de température. Sa cinétique de corrosion est également peu affectée et augmente très légèrement avec la température (augmentation de 8% du courant i_{corr} entre 0°C et 40°C).

Ainsi, dans l'équilibre global d'un système de corrosion galvanique, l'effet de la température sur les propriétés électrochimiques de l'acier passif (et actif) est négligeable, en comparaison de son effet sur la résistivité électrique du béton. En d'autres termes, il est connu que la température influence la cinétique de corrosion d'un système galvanique, mais cette influence relève au premier ordre de son effet sur les propriétés électriques du béton, et non sur les réponses électrochimiques des interfaces acier-béton, actives ou passives.

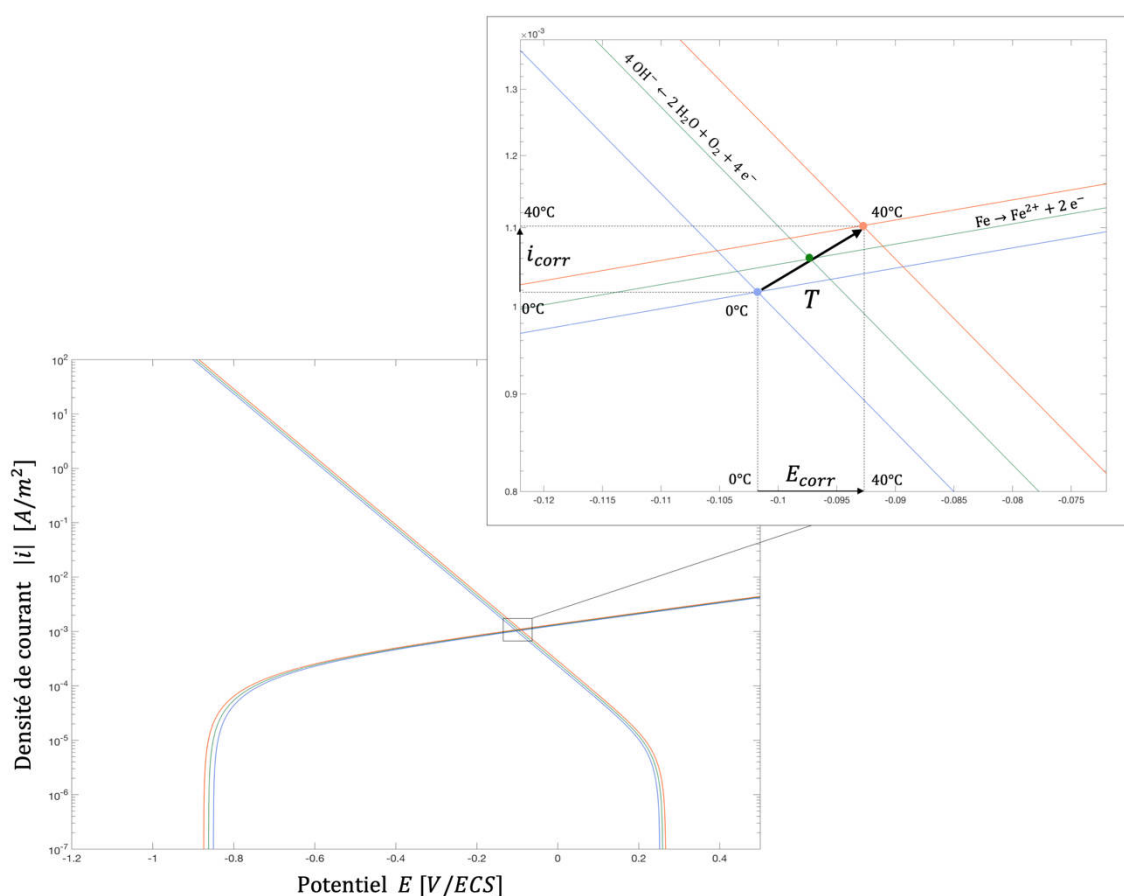


Figure I-24 Influence de la température sur le comportement électrochimique de l'acier passif

■ Synthèse qualitative de l'étude comparée

Le Tableau I-7 ci-dessous synthétise les influences qualitatives des différentes variables électrolytiques étudiées (prises séparément les unes des autres) sur le comportement électrochimique de l'acier actif et de l'acier passif ; une échelle de couleur a été adoptée pour rendre compte de cette variation (en rouge pour une augmentation et en bleu pour une diminution).

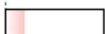
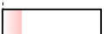
Électrode	Paramètre	E_{corr}	i_{corr}
Actif 	$\searrow pH$		
	$\nearrow [Fe^{2+}]$		
Passif 	$\nearrow pH$		
	$\searrow [Fe^{2+}]$		
	$\searrow [O_2]_{int}/[O_2]_{\infty}$		
Passif / Actif	$\nearrow T$		

Tableau I-7 Influence qualitative des variations de l'électrolyte sur le comportement électrochimique de l'acier passif et actif

Au travers de cette analyse purement théorique, il est notable que les comportements électrochimiques respectifs de l'acier actif et de l'acier passif dépendent de nombreuses variables. Il n'existe donc pas de valeur unique du couple (E_{corr} ; i_{corr}), ni pour l'acier passif, ni pour l'acier actif. Les sites actifs et passifs ont des comportements propres et évolutifs dans le temps au gré de la progression de la corrosion, mais également des variations environnementales.

Ce dernier constat met en lumière toute la complexité du problème, qu'il apparait difficile d'appréhender précisément sans le recours à la modélisation numérique dans le but de prédire la cinétique de dissolution d'un site de corrosion active à la surface d'une barre d'acier de béton armé. A cet effet, il est également nécessaire de rendre compte du mieux possible du transport des espèces impliquées dans les réactions électrochimiques, à savoir les ions hydroxydes et ferreux, ainsi que le dioxygène dissous. Ces aspects sont abordés dans les sections I.2.3 et I.2.2. On note que les ions chlorure ont également une influence notable sur le comportement électrochimique de l'acier [63] ; l'étude de leur implication dans le processus de corrosion fait l'objet d'un chapitre à part entière dans ce mémoire (chapitre 4).

I.2.2. Transfert de masse : modélisation de la diffusion du dioxygène à travers le béton

Dans la partie théorique de ce chapitre, on montre que le dioxygène tient un rôle prédominant dans l'équilibre dynamique d'un système de corrosion, qu'il soit uniforme ou localisé. En effet, la disponibilité en dioxygène à l'interface métal-électrolyte influence tout d'abord la cinétique de dissolution de l'acier au travers de son impact sur le potentiel réversible de l'électrode O_2/OH^- . En outre, elle affecte également la stabilité thermodynamique des oxydes générés au cours du processus de corrosion et donc nécessairement les dégradations induites par leur précipitation.

Une modélisation secondaire de la distribution du courant de corrosion suppose implicitement une quantité illimitée de dioxygène disponible pour la réaction cathodique. En pratique, le dioxygène dissous n'est pas toujours disponible en grande quantité dans la solution interstitielle du béton. Cette disponibilité est conditionnée par l'aptitude du dioxygène à diffuser au travers de la matrice cimentaire et les conditions aux limites de l'ouvrage concerné. En revanche, une modélisation tertiaire tient compte de la vitesse de renouvellement en dioxygène et de son influence sur la cinétique de corrosion de l'acier par le biais du contrôle cathodique du phénomène. Pour ce faire, il est nécessaire de modéliser le transport du dioxygène depuis la surface du béton jusqu'aux aciers passifs à travers le réseau poreux insaturé.

I.2.2.1. Mécanisme de transport : diffusion du dioxygène à travers le béton

Les concepts théoriques présentés ci-dessous sont inspirés par les travaux d'Aachib et al [89]. S'appuyant sur des résultats expérimentaux, ces auteurs ont en effet développé une approche numérique permettant d'évaluer le flux de dioxygène à travers des milieux poreux partiellement saturés.

Le transport du dioxygène à travers le béton est considéré ici comme un problème uniquement diffusif. La contribution convective est en effet négligée en raison de l'hypothèse selon laquelle le degré de saturation en eau du béton est uniforme et invariant. Par conséquent, le transport de la solution poreuse n'a pas été modélisé dans cette étude. La première loi de Fick, adaptée aux milieux poreux, et le principe de conservation de la masse régissent les phénomènes de diffusion du dioxygène dans le volume de béton, conduisant à l'équation générale suivante (Eq. I-103) :

$$p_{eff} \frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D_{O_2} \nabla^2 [O_2] + R_{O_2} \quad \text{Eq. I-103}$$

Où

- $[O_2]$ est la concentration en dioxygène dans la porosité du béton [mol/m^3]
- p_{eff} est la porosité effective du béton [-]
- D_{O_2} est le coefficient de diffusion effectif du dioxygène dans le béton [m^2/s]
- R_{O_2} est la vitesse de réaction associée à la production ou à la consommation de dioxygène au sein du volume [$mol/(m^3.s)$] ; ce terme est explicité plus précisément dans la partie I.2.4

La notion de diffusion effective permet de prendre en compte à la fois le dioxygène présent dans la phase gazeuse des pores et le dioxygène dissous dans la phase liquide de la porosité du béton (Eq. I-104).

$$p_{eff} = p_a + K_H \cdot p_w \quad \text{Eq. I-104}$$

Avec :

$$p_a = p \cdot (1 - S_r) \quad \text{Eq. I-105}$$

$$p_w = p \cdot S_r \quad \text{Eq. I-106}$$

Où p_a et p_w représentent respectivement les fractions de porosité associées aux phases gazeuse et liquide, S_r est le degré de saturation en eau, p est la porosité accessible à l'eau du béton, K_H est la forme adimensionnelle de la constante de Henry.

Physiquement, la loi de Henry traduit l'aptitude d'un gaz à se dissoudre dans un liquide sous l'effet de la pression partielle exercée par ce gaz à une température donnée. Ici, la constante de Henry s'exprime comme le ratio entre la concentration en dioxygène dissous dans l'eau c_{aq} [mol/m^3] et la concentration en dioxygène dans l'air c_g [mol/m^3] (Eq. I-107) :

$$K_H = \frac{c_{aq}}{c_g} \quad \text{Eq. I-107}$$

En considérant l'air comme un gaz parfait contenant 21% de dioxygène, la concentration molaire en O_2 dans l'atmosphère est égale à (Eq. I-108) :

$$c_g = 0,21 \times \frac{p_{atm}}{R T} \quad \text{Eq. I-108}$$

Où R est la constant universelle des gaz parfaits [$= 8.314 J/(mol.K)$] , p_{atm} est la pression atmosphérique au niveau de la mer [$= 101325 Pa$] et T est la température [K] . À $20^\circ C$, la concentration en dioxygène est de $8,73 mol/m^3$ et la constante de Henry est environ égale à 3%.

En s'appuyant sur les travaux d'Aachib et al [89], le coefficient de diffusion effectif du dioxygène dans un milieux poreux insaturé s'exprime selon la relation semi-empirique suivante (Eq. I-109) :

$$D_{O_2} = D_a + K_H D_w \quad \text{Eq. I-109}$$

Dans cette expression, D_a et D_w correspondent respectivement aux coefficients de diffusion du dioxygène en phases gazeuse et liquide. Ils dépendent respectivement des coefficients de diffusion libre du gaz en milieu semi-infini D_a^0 (dans l'air) et D_w^0 (dans l'eau), ainsi que du milieu poreux caractérisé par la porosité p et la tortuosité τ des deux phases considérées (Eq. I-110 et Eq. I-111) :

$$D_a = D_a^0 p_a \tau_a \quad \text{Eq. I-110}$$

Et

$$D_w = D_w^0 p_w \tau_w \quad \text{Eq. I-111}$$

Où :

- D_a^0 est le coefficient de diffusion libre du gaz dans l'air [$= 1.8 \cdot 10^{-5} m^2/s$],
- D_w^0 est le coefficient de diffusion libre du gaz dans l'eau [$= 2.5 \cdot 10^{-9} m^2/s$],
- τ_a et τ_w sont les tortuosités associées aux phases gazeuse et liquide $[-]$.

Les tortuosités τ_a et τ_w s'expriment en fonction des porosités (p_a et p_w) et des paramètres de calage du modèle. Finalement, Aachib et al [89] proposent la formulation suivante du coefficient effectif D_{O_2} (Eq. I-112) :

$$D_{O_2} = \frac{1}{p^2} (D_a^0 p_a^{3.3} + K_H \cdot D_w^0 p_w^{3.3}) \quad \text{Eq. I-112}$$

Ces paramètres de transports sont tracés en fonction du degré de saturation dans la Figure I-25 pour une porosité du béton de 12%.

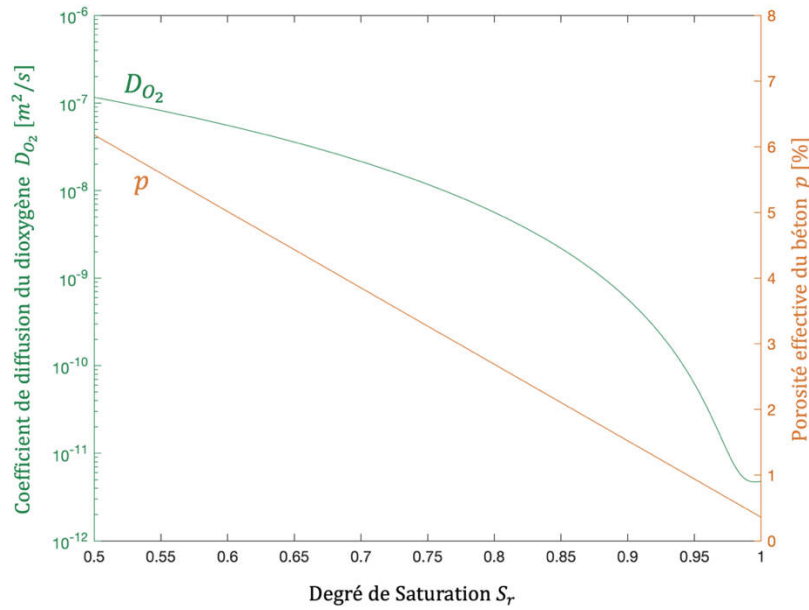


Figure I-25 Influence du degré de saturation en eau du béton sur le coefficient de diffusion du dioxygène (en vert) et sur la porosité effective (en marron)

Dans les travaux présentés ci-après, on considère des degrés de saturation uniformes dans le béton, ce qui implique des champs scalaires uniformes de coefficient de diffusion effectif et de porosité de diffusion effective. 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. Aussi, 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. Elle constitue naturellement l'une des perspectives de ces travaux de thèse.

I.2.2.2. Consommation du dioxygène au niveau des sites cathodiques

Les molécules de dioxygène qui atteignent les sites passifs, siège de la réaction cathodique, sont réduites en ions hydroxydes au cours du processus de corrosion galvanique. La vitesse de consommation locale du dioxygène à la surface de l'acier passif est directement liée à la densité de courant cathodique i_c . Le flux normal de dioxygène consommé à la surface d'acier cathodique J_{O_2} s'exprime alors comme suit (Eq. I-113) :

$$J_{O_2} = D_e \left. \frac{\partial [O_2]}{\partial n} \right|_{S_p} = \frac{i_c}{-4 F} \quad \text{Eq. I-113}$$

Où n est la normale sortante à la surface d'acier passif S_p . La concentration en dioxygène dissous apparaît ainsi dans l'expression de la densité de courant cathodique i_c appliquée comme condition de Neumann à la frontière des aciers passifs.

I.2.3. Transport des produits de corrosion primaires

Au cours du processus de corrosion galvanique, des ions hydroxydes sont générés au niveau des sites passifs par réduction du dioxygène et des ions ferreux sont produits au niveau du site de corrosion active par oxydation du fer. Une discussion précédente a mis en évidence l'importance de la concentration en ions hydroxydes et en cations métalliques sur les comportements électrochimiques locaux de l'acier, actif ou passif. On s'intéresse donc ici au transport de ces espèces ioniques dans le béton.

I.2.3.1. Mécanismes de transport : diffusion et migration des ions en milieu poreux

Le transport des espèces ioniques dans la solution interstitielle du béton est décrit par l'équation de Nernst-Planck (Eq. I-114). Le déplacement des ions est régi par quatre mécanismes élémentaires :

- La diffusion : phénomène statistique induit par l'agitation thermique, se traduisant localement par un transport net apparent des espèces depuis les zones à forte concentration vers les zones à faibles concentration (gradient de concentration) ;
- La migration sous champ électrique : phénomène physique induit par la force électrique subie par chaque particule chargée sous l'influence d'un champ électrique ;
- L'activité chimique découlant de l'interaction entre les ions : ce terme est généralement négligé en condition saturée ou pour des solutions fortement diluées ;
- La convection sous champ de vitesse induit par un gradient de pression. Ce terme est négligeable en condition saturée ou en considérant un champ de saturation en eau uniforme et invariant.

Le flux ionique associée à l'espèce ionique i s'écrit alors (Eq. I-115):

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla[i] - D_i[i] \nabla \ln(\gamma_i) - \frac{z_i F D_i}{RT} [i] \nabla \varphi + \mathbf{u} [i] \quad \text{Eq. I-116}$$

Où

- $\mathbf{J}_i$ est le vecteur flux de l'espèce i [$mol/(m^2.s)$]
- D_i est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce i [m^2/s]
- $[i]$ est la concentration de l'espèce i en solution [mol/m^3]
- γ_i est le coefficient d'activité de l'ion i [—]
- z_i est la valence de l'ion i [—]
- R est la constante des gaz parfaits [= 8.314 J/(mol.K)]
- T est la température [K]
- F est la constante de Faraday [= 96485 C/mol]
- φ est le potentiel électrique [V]. Ce potentiel tient compte du potentiel de membrane résultant de la répartition spatiale des charges ioniques et du potentiel électrique externe induit par la corrosion galvanique.
- $\mathbf{u}$ est le vecteur vitesse d'écoulement de la solution interstitielle [m/s]

Le bilan de masse pour chaque espèce ionique i en solution est donné par l'équation (Eq. I-117) ci-dessous:

$$\frac{\partial([i].w)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + R_i \quad \text{Eq. I-118}$$

Où :

- $[i]$ est la concentration de l'espèce i en solution [mol/m^3]
- w est la teneur en eau $[-]$
- J_i est le vecteur flux de l'espèce i [$mol/(m^2.s)$]
- R_i est la vitesse de réaction associée à la production ou à la consommation de l'espèce i au sein du volume [$mol/(m^3.s)$]

Comme pour le transport du dioxygène (section I.2.2), l'approche numérique développée dans ce mémoire ne tient pas compte du transfert hydrique à travers la matrice cimentaire par diffusion de la vapeur d'eau et des mouvements de la phase liquide par gradient de pression. La teneur en eau w du béton est donc invariante dans le temps et peut alors être factorisée dans le membre de gauche de l'équation (Eq. I-119).

En prenant en compte cette hypothèse simplificatrice, le flux ionique s'exprime alors comme la somme du flux porté par diffusion des ions sous l'effet du gradient de concentration (partie de gauche) et du flux porté par migration des espèces l'effet du champ électrique généré par le système de corrosion galvanique (partie de droite) (Eq. I-120) :

$$J_i = -D_i \nabla[i] - \frac{z_i F D_i}{RT} [i] \nabla E \quad \text{Eq. I-121}$$

Où E est le champ de potentiel électrique dans le volume de béton $[V]$.

Finalement, l'équation (Eq. I-122) et le principe de conservation de la masse (Eq. I-123) sont appliqués aux deux ions impliqués dans le processus de corrosion pour constituer les équations générales régissant le transfert des ions ferreux (Eq. I-124) et hydroxydes (Eq. I-125) :

$$\frac{\partial [Fe^{2+}] \cdot w}{\partial t} = D_{Fe} \left(\nabla^2 [Fe^{2+}] + \frac{F}{RT} \nabla [Fe^{2+}] \nabla E \right) + R_{Fe} \quad \text{Eq. I-126}$$

Et

$$\frac{\partial [OH^-] \cdot w}{\partial t} = D_{OH} \left(\nabla^2 [OH^-] + \frac{F}{RT} \nabla [OH^-] \nabla E \right) + R_{OH} \quad \text{Eq. I-127}$$

Où

- D_{Fe} et D_{OH} sont respectivement les coefficients de diffusion effectifs des ions ferreux et hydroxydes [m^2/s]
- R_{Fe} et R_{OH} correspondent aux vitesses de consommation des ions ferreux et hydroxydes au cours du processus de corrosion qui conduit à la précipitation des hydroxydes de fer II et III [$mol/(m^3.s)$]

Les équations ci-dessus (Eq. I-128 et Eq. I-129) font apparaître les vitesses de réaction R_{Fe} et R_{OH} dont les expressions analytiques sont explicitées plus en détail en section I.2.4.3. De plus, il reste à définir les coefficients de diffusion effectif D_{Fe} et D_{OH} ; ces paramètres pilotent les cinétiques de diffusion relatives aux ions Fe^{2+} et OH^- à travers le béton.

Le coefficient de diffusion effectif d'un ion à travers la matrice cimentaire peut être décrit par l'équation suivante (Eq. I-130) :

$$D_i = \tau p D_i^0 \quad \text{Eq. I-131}$$

Où :

- p est la porosité du béton [—].
- τ est la tortuosité du béton [—].
- D_i^0 est le coefficient de diffusion libre de l'espèce i dans l'eau [m^2/s].

Cette formulation est récurrente dans la modélisation des transferts ioniques en milieux poreux. Le coefficient de diffusion d'un ion à travers un matériau poreux est obtenu à partir de son coefficient de diffusion libre dans l'eau multiplié par un terme réducteur prenant en compte l'effet de la microstructure sur le transport de cet ion. Ce terme est le plus souvent défini dans la littérature comme le produit de la porosité du matériau par la tortuosité de son réseau poreux. On considère en première approximation que ce produit (τp) ne dépend pas de l'ion considéré et est donc un paramètre constant du modèle (Eq. I-132) :

$$\tau p = \frac{D_i}{D_i^0} = cte \quad \text{Eq. I-132}$$

Cette formulation présente l'avantage de pouvoir exprimer le coefficient de diffusion effectif d'une espèce i à partir du coefficient de diffusion effectif des chlorures D_{Cl} [m^2/s] (Eq. I-133) :

$$D_i = D_i^0 \frac{D_{Cl}}{D_{Cl}^0} \quad \text{Eq. I-133}$$

Ainsi, D_{Cl} constitue le seul coefficient de diffusion effectif à déterminer. Ce coefficient de diffusion peut être déterminé expérimentalement de deux manières :

- par diffusion naturelle sous le seul effet d'un gradient de concentration (en régime permanent ou transitoire) ;
- par migration des ions sous l'effet d'un champ électrique imposé (NT Build 492).

Ce coefficient est systématiquement évalué dans une approche performancielle de la formulation des bétons et constitue donc une donnée d'entrée usuelle de la modélisation.

En outre, la discontinuité de la phase liquide perturbe la diffusion des espèces ioniques ; un degré de saturation élevé du matériau a une influence favorable sur la cinétique de diffusion des ions à travers les pores. Le coefficient de diffusion effectif de l'ion à travers un matériau insaturé $D_i(S_r)$ s'exprime à partir de son coefficient de diffusion effectif dans un milieu saturé $D_i(S_r = 1)$ selon la relation suivante (Eq. I-134) :

$$D_i(S_r) = D_i(S_r = 1) S_r^\lambda \quad \text{Eq. I-134}$$

Où S_r est le degré de saturation en eau du béton et λ un exposant empirique adimensionnel qui dépend de la microstructure du matériau. Dans la littérature, on trouve une valeur usuelle de $\lambda = 7/3$ pour les matériaux cimentaires [90].

La température peut également avoir un impact sur le transfert ionique et se manifeste par une pondération du coefficient de diffusion effectif selon une loi d'Arrhenius (Eq. I-135) :

$$D_i(T) = D_i(T_0) \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad \text{Eq. I-135}$$

Où E_a correspond à l'énergie d'activation [J/mol] et T_0 la température de référence pour laquelle le coefficient de diffusion a été évalué [K]. L'énergie d'activation est une propriété intrinsèque du matériau (effet négligeable de la température) déterminée expérimentalement. Dans le cas des bétons, elle est comprise entre 25 et 40 kJ/mol pour une gamme de température comprise entre 5°C et 35°C [91].

Finalement, le coefficient de diffusion effectif d'un ion à travers un matériau poreux s'exprime selon la relation générale suivante (Eq. I-136) :

$$D_i(D_{cl}, S_r, T) = D_i^0 \frac{D_{cl}}{D_{cl}^0} \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) S_r^\lambda \quad \text{Eq. I-136}$$

Le Tableau I-8 ci-dessous rassemble des valeurs de coefficients de diffusion libre des ions chlorures, hydroxydes et ferreux dans l'eau, selon [92]. Ces paramètres de transport sont tracés en fonction du degré de saturation dans la Figure I-26 pour une porosité du béton de 12% et un coefficient de diffusion effectif des chlorures D_{cl} de $10^{-12} m^2/s$.

Ions	Cl^-	OH^-	Fe^{2+}
D_i^0 ($10^{-9} m^2.s^{-1}$)	2,03	5,30	0,71

Tableau I-8 Coefficient de diffusion ionique libre des ions dans l'eau à $T = 20^\circ C$ [92]

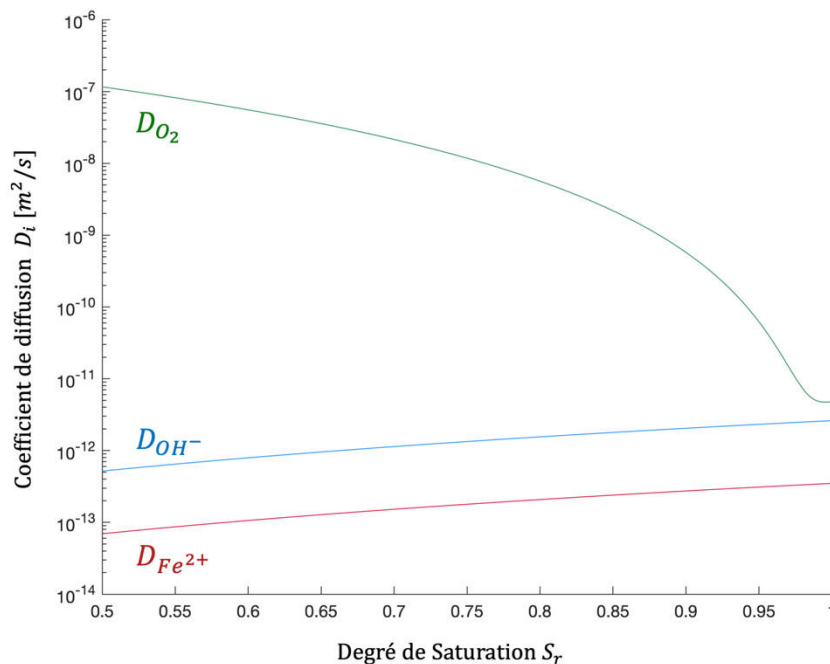


Figure I-26 Influence du degré de saturation en eau du béton sur le coefficient de diffusion du dioxygène (en vert), des hydroxydes (en bleu) et des ions ferreux (en rouge) avec $p = 12\%$ et $D_{cl} = 10^{-12}$

I.2.3.2. Production des ions à l'interface acier-béton

Physiquement, le courant cathodique exprime la quantité d'ions hydroxydes générée par unité de temps au niveau des sites passifs alors que le courant anodique traduit la quantité d'ions ferreux produite par unité de temps par le spot de corrosion.

La vitesse de production des ions hydroxydes à la surface de l'acier passif S_p est donc directement liée à la densité de courant cathodique i_c et la vitesse de production des cations métalliques à la surface de l'acier actif S_a est associée à la densité de courant anodique i_a .

Les flux locaux normaux d'hydroxydes J_{OH^-} et d'ions ferreux $J_{Fe^{2+}}$ produits respectivement aux niveaux des surfaces cathodique S_p et anodique S_a s'expriment comme suit (Eq. I-137 et Eq. I-138) :

$$J_{OH^-} = D_{OH^-} \left. \frac{\partial [OH^-]}{\partial n} \right|_{S_p} = \frac{i_c}{F} \quad \text{Eq. I-137}$$

Notation : $\frac{\partial q}{\partial n} = \nabla q \cdot \mathbf{n}$, où $\mathbf{n}$ est le vecteur normal extérieur à la surface

Et :

$$J_{Fe^{2+}} = D_{Fe^{2+}} \left. \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial n} \right|_{S_a} = \frac{-i_a}{2F} \quad \text{Eq. I-138}$$

Les concentrations en ions hydroxydes $[OH^-]$ et en ions ferreux $[Fe^{2+}]$ interviennent également dans l'expression des potentiels d'équilibre réversible associés aux électrodes de dioxygène E_{O_2} et de fer E_{Fe} ; elles sont donc également impliquées dans la formulation des densités de courant cathodique i_c et anodique i_a .

I.2.4. Thermochimie : cinétique de précipitation et stabilité des produits de corrosion (diagramme de Pourbaix de l'acier)

La partie I.1.1.4 a mis en évidence l'influence de la concentration en ions ferreux sur les frontières entre les domaines d'équilibre du diagramme de Pourbaix de l'acier. Comme évoqué plus haut, l'étendue des différents domaines de stabilité thermodynamique associés à chaque forme (métal, ions ou hydroxydes) dépend de la concentration en Fe^{2+} qui varie localement dans le volume de béton et évolue au cours du processus de corrosion. En effet, les ions ferreux générés à l'anode sont transportés en direction du ferrailage passif (cathode) sous l'effet du champ électrique induit par le système de corrosion galvanique ; ils sont alors localement consommés sous certaines conditions et transformés en hydroxydes de fer. Afin de l'intégrer de façon pertinente dans une simulation numérique, le diagramme de Pourbaix doit donc être déterminé de manière locale et relié à la cinétique de corrosion galvanique. En d'autres termes, il est nécessaire de définir un champ de diagrammes de Pourbaix dans le volume de béton, champ évolutif avec l'avancement du processus de corrosion.

Dans cette section, les conditions thermodynamiques et cinétiques de précipitation des hydroxydes de fer seront abordées afin d'exprimer les vitesses de réactions R_{Fe} et R_{O_2} intervenant dans les équations différentielles de transport des ions ferreux (Eq. IV-25), hydroxydes (Eq. IV-26) et du dioxygène (Eq. I-103).

I.2.4.1. Vitesse de précipitation des hydroxydes de fer II

Un précipité C_xA_y est un composé ionique solide, en équilibre hétérogène avec ces ions constitutifs C^{y+} et A^{x-} . On considère la réaction de formation du précipité C_xA_y à partir de ses ions constitutifs (Eq. I-139) :



Le quotient réactionnel Q_r d'une réaction a été introduit dans la partie I.1.1.1 (Eq. I-27). Associé à la réaction de précipitation précédente à cette réaction, il s'exprime à partir des concentrations en cations et anions dans un état donné du système chimique (Eq. I-140) :

$$Q_r = [C^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y \quad \text{Eq. I-140}$$

Où $[C^{y+}]$ et $[A^{x-}]$ sont les concentrations en cations et anions $[mol/L]$.

À l'état d'équilibre, le quotient de réaction Q_r est égal à la constante d'équilibre K_s qui est une caractéristique intrinsèque de la solution saturée contenant un précipité et ses ions constitutifs à température constante. On peut définir l'indice de saturation S comme le ratio du quotient réactionnel sur la constante d'équilibre, comme suit (Eq. I-141):

$$S = \frac{Q_r}{K_s} \quad \text{Eq. I-141}$$

On distingue alors trois états distincts en fonction de la valeur de S :

- Si $S < 1$, l'équilibre chimique n'est pas atteint et le précipité n'est pas formé ; la solution est dite sous-saturée.
- Si $S = 1$, l'équilibre hétérogène est réalisé ; la solution est alors juste saturée.
- Si $S > 1$, le précipité est formé et l'équilibre chimique évolue vers $Q_r = K_s$, ou encore $S = 1$; la solution est dite sursaturée.

En condition de solution sursaturée, la vitesse de formation du précipité (et inversement de consommation des ions constitutifs) s'exprime selon la relation suivante (Eq. I-142) :

$$R_{C_xA_y} = (Q_r - K_s) H(S - 1) \quad \text{Eq. I-142}$$

Où $H(S - 1)$ est la fonction d'Heaviside définie comme suit (Eq. I-143) :

$$H(S - 1) = \begin{cases} 0 & | S < 1 \\ 1 & | S > 1 \end{cases} \quad \text{Eq. I-143}$$

Le recours à cette fonction permet d'imposer une vitesse de précipitation nulle pour une solution sous-saturée. Toutefois, les réactions chimiques sont rarement des phénomènes discontinus et l'introduction d'une fonction de Heaviside dans les équations de comportement peut conduire à des singularités mathématiques. On lui préfère une fonction sigmoïdale passant continûment de 0 à 1 et possédant

l'avantage d'être continument dérivable améliorant de ce fait la convergence des simulations numériques.

La différence entre le quotient réactionnel et la constante d'équilibre correspond à la force motrice de la réaction de précipitation à l'instar de la différence de potentiel pour les phénomènes électrochimiques. Plus ce terme est grand, plus la cinétique de précipitation est rapide.

Sous certaines conditions, le précipité formé peut se dissoudre par l'ajout d'anions en formant un complexe ionique soluble qualifié de précipité amphotère.

Les concepts théoriques développés ci-dessus sont ainsi associés à la réaction de précipitation des hydroxydes ferreux décrite par l'équation (Eq. I-93). Le quotient réactionnel Q_r associé à cette réaction s'exprime comme suit (Eq. I-144) :

$$Q_r = [Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \quad \text{Eq. I-144}$$

Où $[Fe^{2+}]$ et $[OH^-]$ sont les concentrations en ions ferreux et hydroxydes $[mol/L]$.

L'indice de saturation de la solution porale du béton en hydroxydes de fer II est ensuite calculé grâce à l'équation suivante (Eq. I-145) :

$$S = \frac{Q_r}{K_{s,Fe(OH)_2}} = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^2}{K_{s,Fe(OH)_2}} \quad \text{Eq. I-145}$$

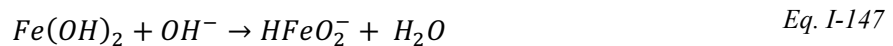
Où $K_{s,Fe(OH)_2}$ est le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer II $[= 5,75 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3/L^3]$ à une température de 20°C.

On rappelle que les hydroxydes de fer sont thermodynamiquement stables en solution sous certaines conditions de potentiel et de pH . La vitesse de précipitation des hydroxydes de fer II est alors évaluée en combinant la relation cinétique (Eq. I-142) avec le diagramme de Pourbaix (Eq. I-146) :

$$R_{Fe(OH)_2} = \begin{cases} (Q_r - K_s) H(S - 1) & | (E; pH) \in \{Fe(OH)_2\} \cup \{Fe(OH)_3\} \\ 0 & | (E; pH) \notin \{Fe(OH)_2\} \cup \{Fe(OH)_3\} \end{cases} \quad \text{Eq. I-146}$$

Où $\{Fe(OH)_2\}$ et $\{Fe(OH)_3\}$ représentent respectivement les domaines de stabilité associés aux hydroxydes de fer II et III dans le diagramme de Pourbaix.

On notera que l'ion hypoferrite est un précipité amphotère du fer en solution et résulte de la redissolution des hydroxydes ferreux au cours de la réaction suivante (Eq. I-147) :



Sous certaines conditions de pH et de potentiel, les hydroxydes de fer II sont thermodynamiquement instables et se transforment en ions hypoferrites ; ces complexes ioniques solubles dans la solution

porale du béton n'exercent alors aucune contrainte sur la matrice cimentaire à l'inverse des hydroxydes de fer III.

I.2.4.2. Vitesse de consommation du dioxygène R_{O_2}

En présence de dioxygène, les hydroxydes ferreux sont oxydés dans le volume de béton en hydroxydes ferriques selon la réaction explicitée par l'équation (Eq. I-94). Sous certaines conditions de potentiel et de pH , la vitesse de consommation du dioxygène est alors égale au quart de la vitesse de précipitation des hydroxydes ferreux définie précédemment (Eq. I-146) :

$$R_{O_2} = \begin{cases} -R_{Fe(OH)_2}/4 & | (E;pH) \in \{Fe(OH)_3\} \\ 0 & | (E;pH) \notin \{Fe(OH)_3\} \end{cases} \quad \text{Eq. I-148}$$

Ce terme intervient dans l'équation différentielle (Eq. I-103) régissant le transport du dioxygène à travers le béton.

Il est important de noter que le mode de consommation du dioxygène analysé ici (dans le béton) s'ajoute à la consommation par réduction à la surface de l'acier passif. En effet, dans le processus global de corrosion, une part du dioxygène dissous dans la solution interstitielle est consommée par réduction sur les surfaces cathodiques de l'acier et une autre part est consommée dans le volume de béton par les réactions associées aux produits de corrosion formés.

I.2.4.3. Vitesses de consommation des ions ferreux R_{Fe} et hydroxydes R_{OH}

Les ions ferreux et hydroxydes sont consommés au cours des réactions de précipitation des hydroxydes de fer II (Eq. I-93) et III (Eq. I-94). Chaque acte élémentaire de la réaction de précipitation des hydroxydes ferreux conduit à la consommation d'un ion ferreux pour deux ions hydroxydes. En outre, la transformation d'une molécule d'hydroxydes ferreux en hydroxydes ferrique implique un hydroxyde supplémentaire ; cette réaction est instantanée [33] à l'échelle de temps utilisée pour décrire l'évolution d'un système de corrosion.

Lorsque la condition cinétique $S > 1$ est vérifiée, la vitesse de consommation des ions ferreux R_{Fe} est égale à l'opposé de la vitesse de production des hydroxydes de fer II (Eq. I-149) :

$$R_{Fe} = -R_{Fe(OH)_2} \quad \text{Eq. I-149}$$

Dans le cas contraire, cette vitesse est nulle et les ions restent en solution.

En plus de ces considérations cinétiques, la vitesse de consommation des hydroxydes R_{OH} dépend également de la stabilité thermodynamique des complexes formés et s'exprime selon la relation (Eq. I-150) :

$$R_{OH} = \begin{cases} -2 R_{Fe(OH)_2} & | (E;pH) \in \{Fe(OH)_2\} \\ -3 R_{Fe(OH)_2} & | (E;pH) \in \{Fe(OH)_3\} \end{cases} \quad \text{Eq. I-150}$$

Les termes R_{Fe} et R_{OH} interviennent dans les équations différentielles régissant le transport des hydroxydes et des cations métalliques à travers le béton, respectivement (Eq. IV-25) et (Eq. IV-26).

I.2.4.4. Transport des hydroxydes de fer II et III

Les hydroxydes de fer II et III sont des espèces non chargées et donc non affectées par le champ électrique induit par la corrosion galvanique. Leur transport est alors uniquement diffusif sous l'effet du gradient de concentration. Les équations différentielles régissant le transport de ces produits de corrosion dans le béton s'expriment selon les équations (Eq. I-151) et (Eq. I-152) ; les vitesses de réaction sont précisées par les équations (Eq. I-146) et (Eq. I-153).

$$\frac{\partial [Fe(OH)_2] \cdot w}{\partial t} = D_{Fe} \nabla^2 [Fe(OH)_2] + R_{Fe(OH)_2} \quad \text{Eq. I-151}$$

Où $[Fe(OH)_2]$ est la concentration en hydroxydes ferreux $[mol/m^3]$.

$$\frac{\partial [Fe(OH)_3] \cdot w}{\partial t} = D_{Fe} \nabla^2 [Fe(OH)_3] + R_{Fe(OH)_3} \quad \text{Eq. I-152}$$

Avec :

$$R_{Fe(OH)_3} = \begin{cases} R_{Fe(OH)_2} & | (E; pH) \in \{Fe(OH)_3\} \\ 0 & | (E; pH) \notin \{Fe(OH)_3\} \end{cases} \quad \text{Eq. I-153}$$

Où $[Fe(OH)_3]$ est la concentration en hydroxydes ferriques $[mol/m^3]$.

Discussions phénoménologiques sur la corrosion de l'acier dans le béton armé - Cas d'études numériques 2D



Ce chapitre présente trois cas d'études numériques 2D :

- Étude de l'influence de la production et de la précipitation des ions ferreux et hydroxydes sur l'équilibre dynamique d'un système de corrosion galvanique ;
- Étude de l'influence du degré de saturation du béton sur l'équilibre d'un système de corrosion galvanique : cinétique et thermodynamique ;
- Étude du phénomène de corrosion dans une pile en béton armé partiellement immergée en milieu marin.

Il consiste en un exercice de style numérique basé sur le corpus de connaissances théoriques décrit dans le premier chapitre et se veut purement exploratoire. En d'autres termes, les expériences numériques décrites ci-après n'ont pas fait l'objet de vérifications expérimentales spécifiques à ce stade. Les simulations présentées sont perfectibles, car orientées vers l'étude d'influences particulières. De même, elles n'intègrent pas certaines spécificités propres à la corrosion par les chlorures telles que la forte acidification dans l'environnement immédiat du site actif. Cependant, les résultats de cette campagne d'investigation numérique permettent d'apprécier le potentiel de la simulation dans une optique d'amélioration de la maîtrise technologique de la corrosion de l'acier dans le béton armé.

En résumé, la vocation de ce chapitre consiste donc simplement à :

- Éprouver, sur la base des connaissances actuelles, la pertinence phénoménologique qualitative de l'approche de simulation avancée construite à partir des éléments de théorie développés dans le chapitre 1 ;
- Illustrer la très grande complexité relative à la corrosion galvanique de l'acier dans le béton, induite par les nombreux phénomènes physiques couplés ;
- Apporter un éclairage original sur certains phénomènes possiblement à l'œuvre lors de la corrosion des armatures des structures en béton ;
- Susciter une discussion scientifique constructive et objective ;
- Susciter de futures idées de recherche expérimentale et/ou numérique à des fins de validation ou d'amélioration de ces modélisations.

II.1. Influence de la production et de la précipitation des ions ferreux et hydroxydes sur l'équilibre dynamique d'un système de corrosion galvanique

L'objectif de cette section consiste à étudier numériquement l'influence des produits de corrosion primaires (ions ferreux et hydroxydes) et de leur précipitation en hydroxydes de fer (II ou III) sur l'équilibre dynamique du système de corrosion galvanique.

Le chapitre 1 a fait apparaître l'impact de la formation et de la précipitation des produits de corrosion sur la dynamique de corrosion à long terme. Un système de corrosion présente ainsi un caractère évolutif marqué qu'il convient d'étudier en régime instationnaire. Les simulations numériques présentées ci-après ont été menées sur la base un modèle simple en 2D, illustré par la Figure II-1, en régime transitoire et à l'aide du logiciel de calcul aux éléments finis Comsol Multiphysics®. Le volume de béton modélisé est constitué d'un rectangle de 20 cm de longueur par 6 cm de hauteur (enrobage de béton). La frontière inférieure du domaine de calcul est associée à une interface acier-béton. Un site de corrosion active de 1 cm de longueur a été initié au centre de l'acier ; le reste de l'armature restant passive. Dans le cadre de cette étude numérique, l'expansion latérale du site anodique au cours du temps est négligée malgré le caractère transitoire du phénomène. L'objectif consiste ici étudier spécifiquement l'influence des ions générés par le couplage galvanique sur l'équilibre du système de corrosion. Cependant, une discussion relative au mode de croissance des sites anodiques est proposée.

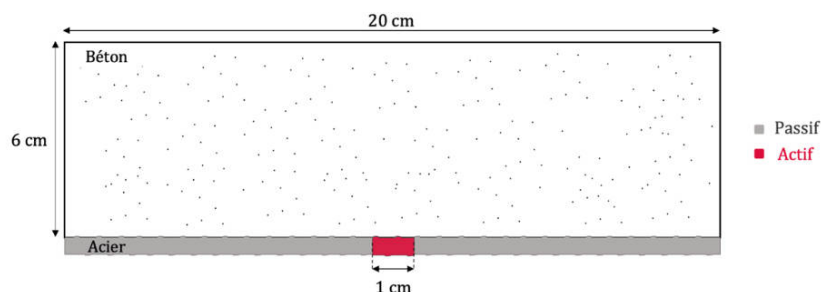


Figure II-1 Modèle géométrique des études de cas 1 et 2

La Figure II-2 illustre schématiquement les différentes variables (densités de courant anodique et cathodique, flux d'espèces consommées ou produites, potentiel...) calculées lors de la simulation numérique ; la notation est identique à celle utilisée dans le chapitre 1. Ici, on considère une disponibilité illimitée du dioxygène à l'interface acier-béton. L'équilibre du système galvanique est alors uniquement piloté par la résistivité du béton qui est fixée à 500 $\Omega \cdot m$. L'influence du degré de saturation sur la vitesse de renouvellement en dioxygène est étudiée dans la prochaine section. Le béton présente une porosité de 12% et un coefficient de diffusion effectif des chlorures de $10^{-12} m^2/s$; on fait l'hypothèse que la structure du réseau poreux est stable au cours du temps (pas d'effet de vieillissement du matériau dû à l'hydratation différée). De plus, les paramètres électrochimiques permettant de décrire le comportement de l'interface acier-béton sont explicités dans le Tableau I-5.

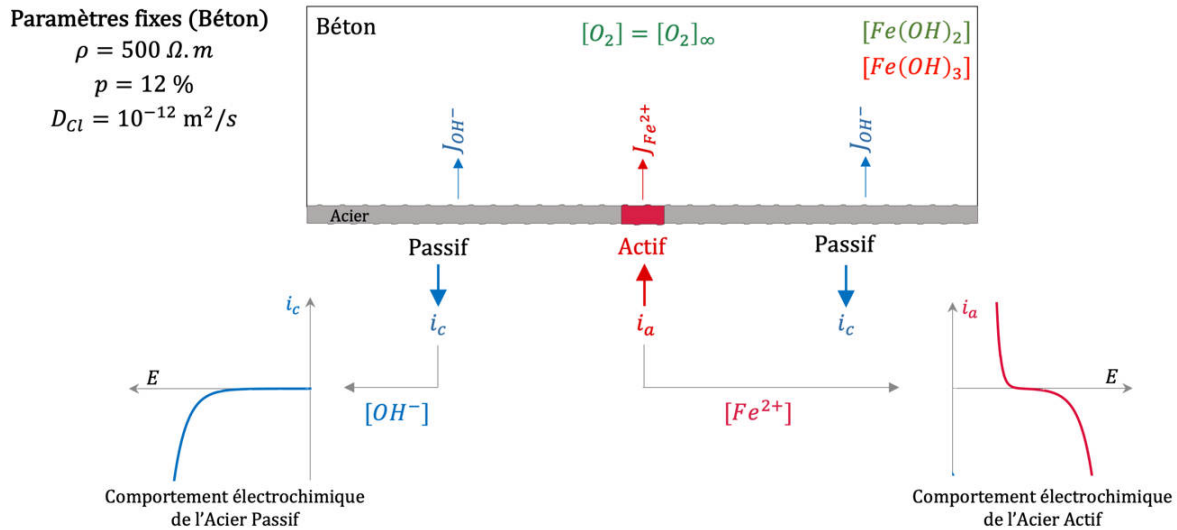


Figure II-2 Représentation schématique des différentes variables de la simulation pour le cas d'étude numérique 1

II.1.1. Influence de la corrosion sur le pH de la solution interstitielle

La Figure II-3 présente la distribution du pH à l'interface entre l'acier et le béton pour trois échéances de temps (1, 2 et 5 ans). A noter que le pH initial du béton a été fixé à 12,5 dans cette simulation. Les ions hydroxydes produits à la cathode (acier passif) augmentent localement le pH de la solution interstitielle ; ces ions ne sont pas consommés par la réaction de précipitation car les ions ferreux restent à proximité de l'anode (champ électrique maximal à l'interface actif-passif). A l'inverse, les ions hydroxydes deviennent le réactif limitant au niveau de l'anode et on observe alors une acidification progressive du béton à l'interface acier-béton.

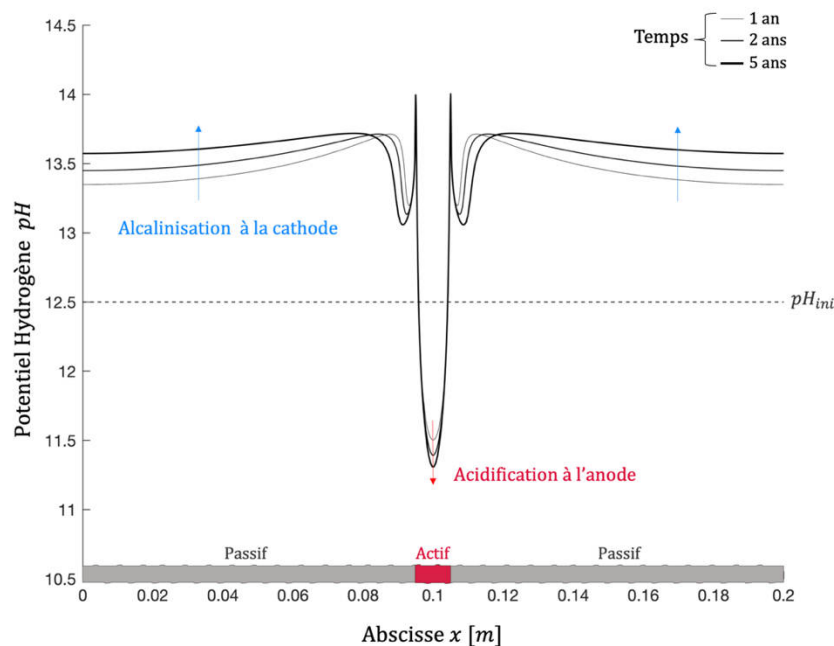


Figure II-3 Distribution du pH à l'interface acier-béton le long de l'armature pour trois échéances de temps (1an, 2ans et 5ans)

La réaction de précipitation n'est pas exclusivement localisée à l'interface acier-béton mais peut se produire dans tout le volume de béton. La Figure II-4 représente la distribution du pH dans l'enrobage le long d'une ligne située au droit du site actif pour les trois échéances de temps. La distance au site actif a été choisie comme axe des ordonnées qui varie donc de 0 (interface acier-béton) à 0,06 m (surface du béton). Cette figure montre que l'acidification est maximale dans le volume de béton et non à l'interface acier-béton. En effet, les ions hydroxydes produits à la cathode doivent parcourir une distance plus grande pour participer à la réaction de précipitation. Les ions hydroxydes se retrouvent donc plus limitants (par rapport aux cations métalliques) dans le volume de béton qu'à l'interface acier-béton. Cette acidification est alors maximale au droit du site actif et le point de pH minimal se déporte progressivement vers la surface extérieure au fur et à mesure du processus de corrosion.

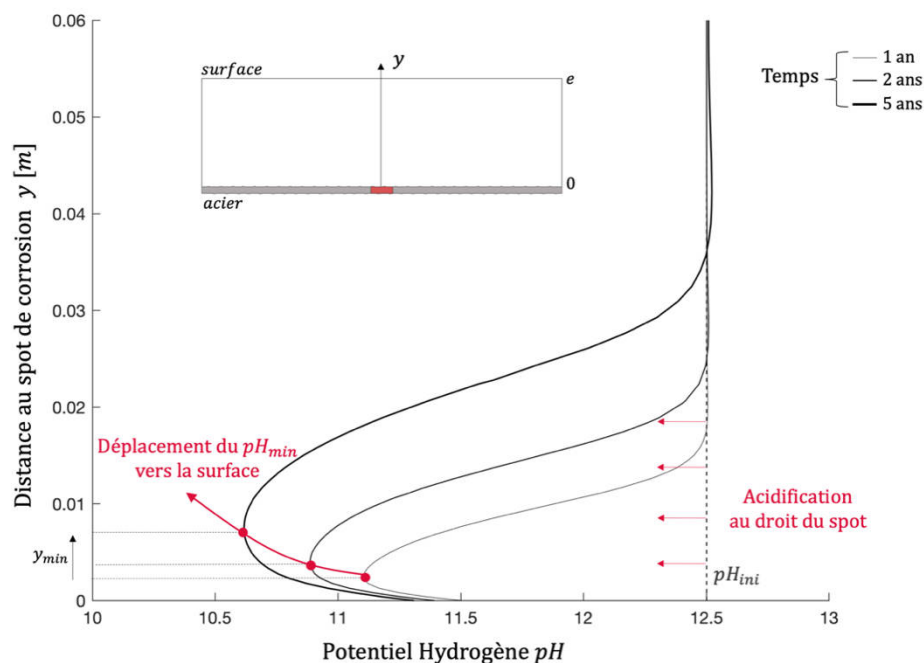


Figure II-4 Distribution du pH dans l'enrobage au droit du site actif de corrosion pour trois échéances de temps (1 an, 2 ans et 5 ans)

La Figure II-5 complète les deux figures précédentes en décrivant l'évolution du pH minimal à l'interface acier-béton (en rouge) et dans le volume de béton (en bleu) au cours du temps. Ce graphique permet d'avoir une information sur les vitesses d'acidification locale du béton au cours du processus de corrosion. Même si le quotient réactionnel (produit des concentrations) est plus faible dans le volume qu'à l'interface, la vitesse d'acidification est plus rapide dans le volume de béton. Cette dernière est très rapide au début (temps de migration des ions hydroxydes produits à la cathode), puis diminue et se stabilise après 3 ans autour de 0,15 par an. A l'inverse, la distance de migration des ions hydroxydes étant plus courte, le pH à l'interface acier-béton tend à se stabiliser autour de 11,3 au bout de 3 ans.

La Figure II-6 présente les champs de pH dans le volume de béton pour les 3 échéances de temps. Cette illustration permet de mettre en lumière la zone de béton susceptible de subir une acidification (en rouge sur les figures de gauche), phénomène qui, conjugué au caractère expansif des produits de corrosion, peut également expliquer la détérioration du béton d'enrobage au droit des sites de corrosion active.

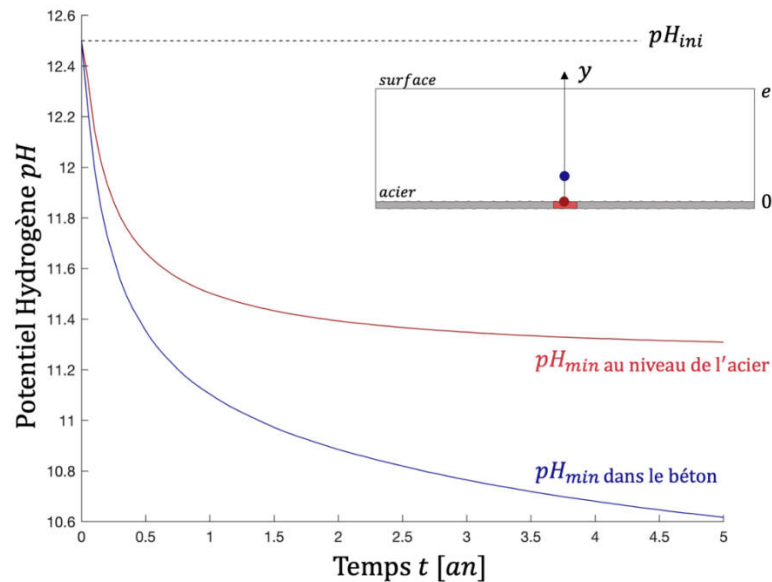


Figure II-5 Évolution du pH minimal au niveau de l'acier et dans le béton au cours du temps

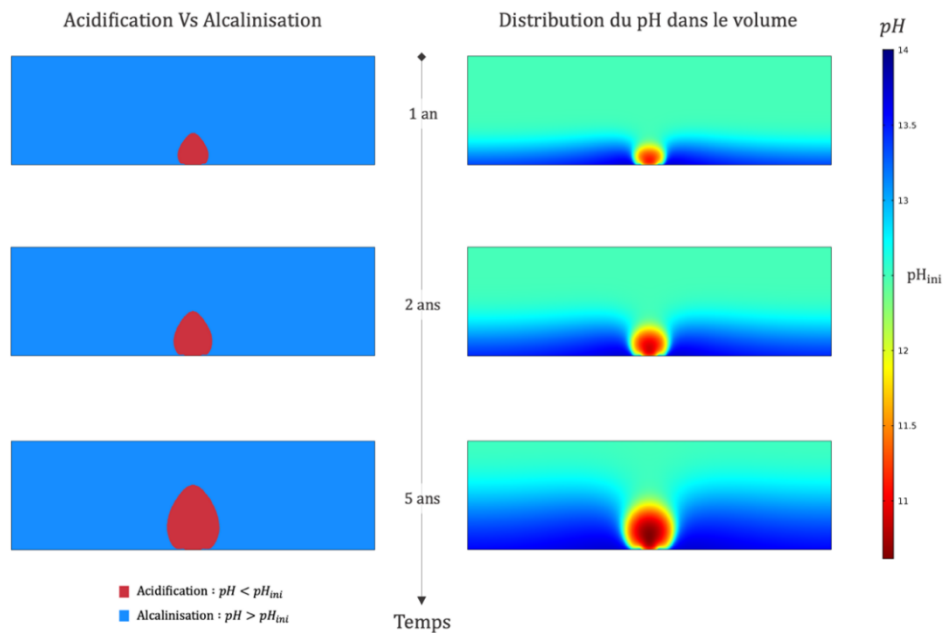


Figure II-6 Champ de pH dans le volume du béton pour trois échéances de temps (1an, 2ans et 5ans)

II.1.2. Influence des phénomènes de production-consommation des ions ferreux et hydroxydes sur le comportement électrochimique local de l'acier

Le processus de corrosion de l'acier engendre de forts gradients de concentration en produits de corrosion primaires (ions ferreux et hydroxydes), modifiant inévitablement les comportements électrochimiques des zones d'acier actives et passives dans le béton. La Figure II-7 présente la distribution du potentiel de corrosion E_{corr} le long de l'armature pour les 3 échéances de temps. Ce potentiel mixte du système $Fe - O_2$ local est directement affecté par la distribution du pH étudiée précédemment. Les lignes en trait pointillé (gris clair) représentent le champ du potentiel de corrosion sans prise en compte de l'influence des gradients de concentration (distribution secondaire de courant).

Les discussions de cette sous-section s'appuient sur l'étude paramétrique du chapitre 1 (cf. Tableau I-7) quant à l'influence qualitative du pH et de la concentration en cations métalliques sur le comportement électrochimique de l'acier actif et de l'acier passif.

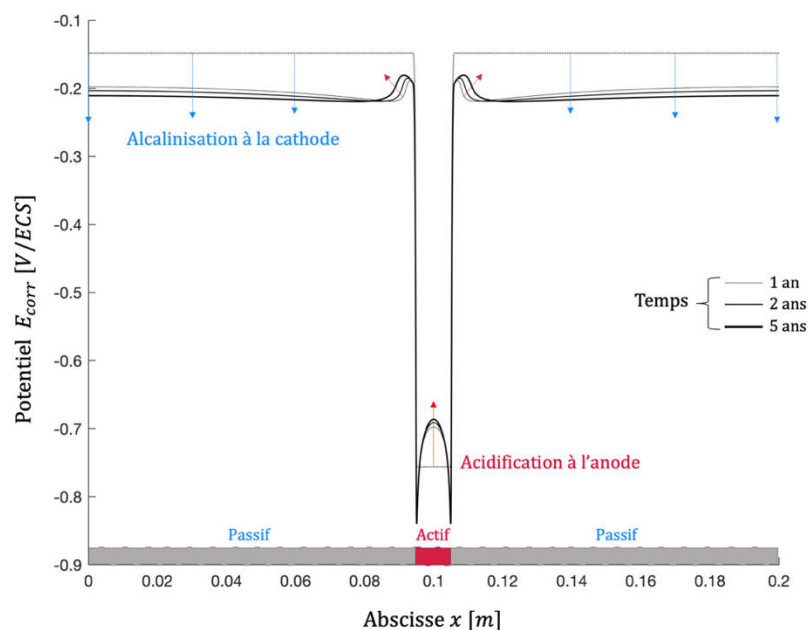


Figure II-7 Distribution du potentiel corrosion associée au système mixte $Fe - O_2$ local le long de l'armature pour trois échéances de temps (1an, 2ans et 5ans)

Au niveau de l'anode (site actif), la diminution du pH de la solution interstitielle entraîne une augmentation du potentiel réversible E_{O_2} et la production de cations métalliques conduit à une hausse du potentiel réversible E_{Fe} . Les deux effets cumulés provoquent inévitablement une augmentation du potentiel de corrosion de l'acier actif.

A l'inverse, l'alcalinisation à la cathode induit une diminution du potentiel réversible E_{O_2} et la consommation de cations entraîne une baisse du potentiel réversible E_{Fe} . De ce fait, le potentiel de corrosion de l'acier passif diminue nécessairement. On note également une augmentation très localisée du potentiel de corrosion de l'acier passif aux interfaces avec l'acier actif de par l'acidification progressive de ces zones.

Ces quelques résultats numériques tendent à montrer que, d'un point de vue strictement théorique, le potentiel mixte local du système $Fe - O_2$, qualifié de potentiel de corrosion, évolue avec le processus de corrosion. Ainsi, la force électromotrice à l'origine du processus de corrosion galvanique et associée aux différences de potentiel de corrosion local entre acier actif et acier passif varie donc également au cours du temps du fait de la production et de la redistribution des produits de corrosion primaires. Si avéré, ce processus complexe affecte ainsi directement la cinétique de corrosion galvanique du site actif.

En revanche, les densités de courant de corrosion i_{corr} , relatives aux systèmes mixtes $Fe - O_2$ à l'état actif ou passif, ne sont que très peu influencées par ces gradients de concentrations (moins de 0.1% en 5 ans). Aussi, cet aspect n'est pas présenté dans ce mémoire.

II.1.3. Influence des phénomènes de production-consommation des ions ferreux et hydroxydes sur le mode de croissance du site actif

Cette partie a pour objectif de tester numériquement l'influence des phénomènes de production-consommation des ions ferreux et hydroxydes (produits de corrosion primaires) sur la cinétique de corrosion. La Figure II-8 ci-dessous donne une représentation bidimensionnelle de la distribution du courant local le long d'une armature corrodée. Le courant anodique de dissolution du fer a été représenté en rouge et le courant cathodique de réduction du dioxygène en bleu. Les densités de courant sont présentées ici en valeur absolue, les sens réels de ces courants étant matérialisés par les flèches. Pour une simulation numérique bidimensionnelle, le courant de corrosion total correspond à l'intégrale linéique de la densité de courant locale le long du site de corrosion (Aire en rouge) et s'exprime donc en A/m . La masse d'acier consommée peut être déduite du courant total obtenu en appliquant la loi de Faraday.

Il est important de noter tout d'abord que les courants anodique et cathodique ne sont pas uniformes le long de l'acier de par la nature résistive de l'électrolyte. Le courant local est en effet maximal aux interfaces entre l'acier actif et l'acier passif car la distance à parcourir par les porteurs de charges (cations métalliques et ions hydroxydes) est plus courte. On propose ici d'associer le courant local aux interfaces anode-cathode à l'expansion latérale du site actif. Cette densité de courant, désignée par i_x , traduit ainsi la croissance de la surface du site actif. A l'inverse, la densité de courant de corrosion locale au centre du site anodique est plus faible car les échanges avec les zones passives sont assurés par des lignes de courant plus longues et rencontrant de fait une plus grande résistance électrolytique ; la Figure II-9 illustre la distribution qualitative des lignes de courant (en rouge) et des équipotentielles (en gris) dans le volume de béton. Cette densité de courant, notée i_y , est associée à la croissance du site actif en profondeur et contribue ainsi à réduire la section d'acier. Selon les résultats de cette simulation, la vitesse de croissance surfacique du site actif est significativement plus importante que sa vitesse de progression en profondeur.

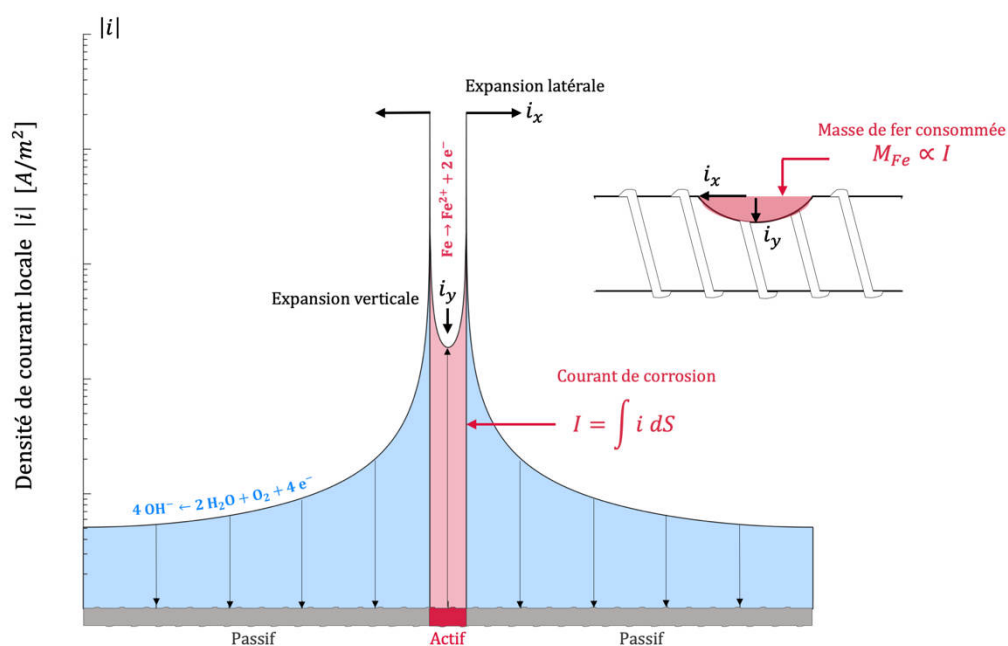


Figure II-8 Distribution de la densité de courant locale le long d'une armature partiellement corrodée

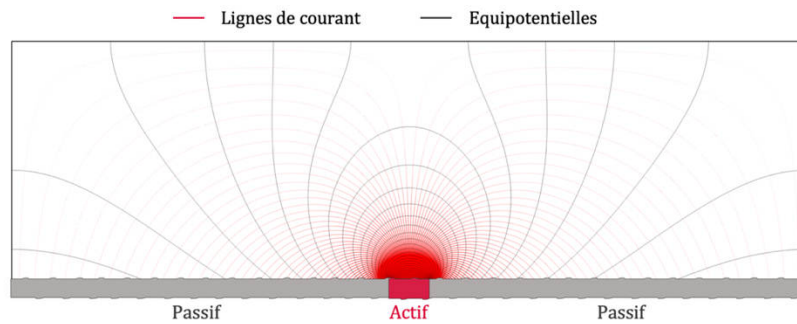


Figure II-9 Distribution spatiale des lignes de courant (en rouge) et des équipotentielles (en gris) dans le volume de béton

De façon qualitative, ce résultat semble cohérent avec les observations d'armatures corrodées après autopsie, qui révèlent quasi systématiquement des sites actifs plus étendus en surface qu'en profondeur, y compris dans le cas de la corrosion par les chlorures. Il appelle ainsi une réflexion sur l'utilisation de la notion de « piqûre » pour décrire les zones corrodées à la surface des armatures du béton. Au sens électrochimique, une piqûre s'apparente à un mode de croissance de la zone corrodée exclusivement orienté en profondeur, produisant par ailleurs assez peu d'oxydes [62]. Dans ce cas précis de corrosion par piqûre, la totalité du courant de corrosion est alors mobilisée pour réduire la section de l'acier. Typiquement, la corrosion par piqûre se produit dans des cas où les échanges galvaniques avec les zones d'acier adjacentes sont limités, voire empêchés. Par exemple, un acier revêtu est propice à la corrosion par piqûre au niveau des défauts du revêtement. La présence d'un revêtement intact autour du défaut empêche en effet les effets de couplage galvanique avec les zones d'acier adjacentes et la croissance du site anodique s'apparente exclusivement à une perte de section. Dans le cas de l'acier dans le béton, comme évoqué plus haut, on observe presque toujours des zones d'attaques plus étendues en surface qu'en profondeur et la fissuration du béton d'enrobage nécessite des quantités d'oxydes significatives qui ne peuvent être produites que sur des surfaces corrodées étendues.

Une des thèses de ce mémoire, étayée par la simulation numérique et les observations usuelles de spécimens de béton armé corrodés, consiste ainsi à poser qu'une fraction significative du courant de corrosion total est mobilisée pour accroître la surface du site actif, et non uniquement la perte de section de l'armature concernée. Ce postulat est formulé ici afin de susciter une discussion sur la façon d'interpréter une mesure de courant de corrosion. Selon les résultats présentés ci-dessus, il apparaît nécessaire de distinguer le courant mobilisé pour la croissance surfacique du site actif (responsable de la fissuration du béton de par la grande quantité d'oxydes produits) et le courant responsable de la perte de section d'acier.

L'évolution temporelle du courant de corrosion longitudinal i_x (en magenta) et transversal i_y (en orange) est présentée en Figure II-10. La vitesse de propagation transversale, proportionnelle à i_y (en orange), diminue fortement au cours du processus de corrosion. Le courant initial est de $0,14 \text{ A/m}^2$ soit près de 3 fois sa valeur après de 5 ans de corrosion ($0,05 \text{ A/m}^2$). En effet, comme évoqué précédemment, le potentiel de corrosion au centre du site actif se rapproche progressivement du potentiel de corrosion des zones passives les plus éloignées ; la force électromotrice diminue donc au cours du temps ralentissant le processus de tronçonnage de l'acier (réduction de section).

A l'inverse, l'acidification des zones passives proches du site anodique conduit à une augmentation du potentiel de corrosion de l'acier passif amplifiant la force électromotrice aux interfaces actif-passif ; la vitesse de propagation longitudinale, proportionnelle à i_x (en magenta), augmente au cours du processus de corrosion. Cette variation est cependant beaucoup moins forte que pour l'expansion verticale (augmentation de 2% seulement en 5 ans).

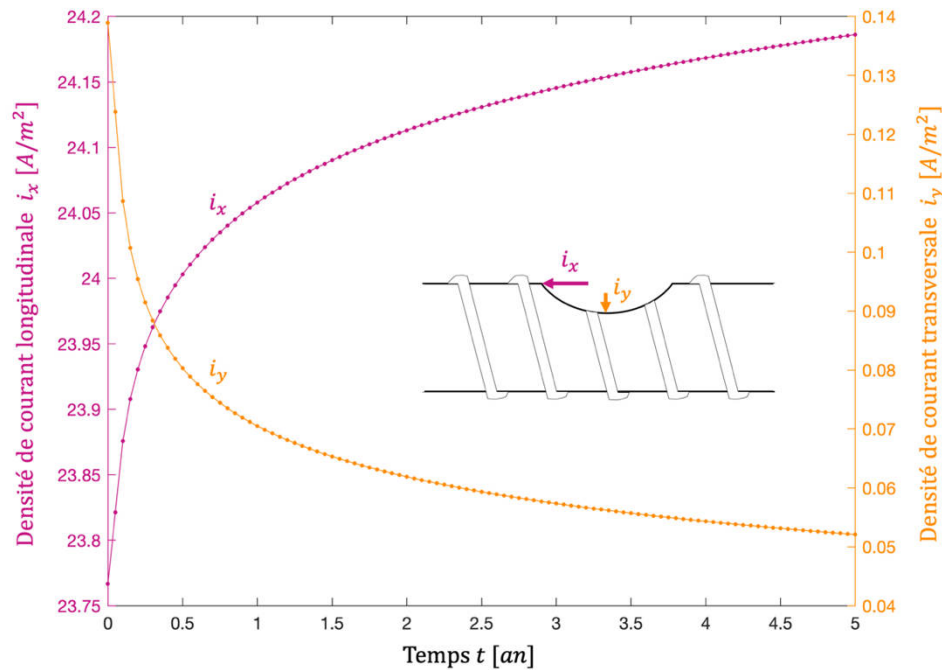


Figure II-10 Évolution temporelle des densités de courant de corrosion longitudinale aux interfaces actif-passif (en magenta) et transversale au centre du site actif (en orange)

La Figure II-11 permet de décrire la cinétique de croissance d'un site de corrosion active. Le courant de corrosion total (en rouge) définit la vitesse de consommation du fer au cours du temps. L'aire en rouge traduit donc la quantité de fer consommée pendant la durée de la simulation. Le rapport des vitesses de croissance (en noir) traduit le mode d'expansion spatiale du site actif sur l'armature. La prise en compte des phénomènes de production-consommation des ions ferreux et hydroxydes dans le calcul numérique du courant de corrosion permet de rendre compte de la diminution de la cinétique de dissolution de l'acier au cours du temps. Le courant de corrosion se stabilise rapidement autour d'une valeur moyenne de $31,7 \mu A/cm$ au bout d'un an.

De plus, le site actif tend à s'étendre davantage en surface de la barre qu'en profondeur et ce phénomène s'accroît avec le temps puisque le rapport entre les vitesses de consommation longitudinale V_x et transversale V_y augmente quasiment d'un facteur 3 fois après 5 ans de corrosion simulée (170 initialement contre 470 au bout de 5 ans) ; on rappelle que le rapport des vitesses V_x/V_y est équivalent à celui des courants i_x/i_y par application de la loi de Faraday.

On notera toutefois que cette simulation est basée sur une hypothèse de taille anodique fixe dans le but de mettre l'accent sur un aspect bien précis du phénomène. En toute rigueur, une modélisation plus avancée consisterait ici à intégrer les vitesses de croissance longitudinale et transversale dans le but de tenir compte de l'évolution du ratio anode-cathode qui affecte également les échanges galvaniques.

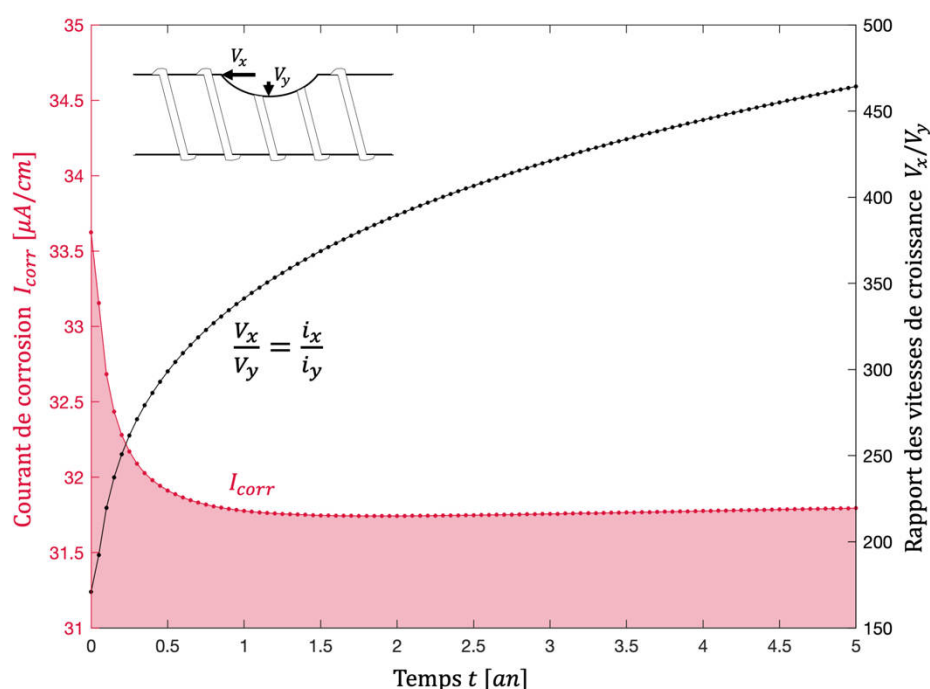


Figure II-11 Évolution temporelle des caractéristiques cinétiques décrivant la propagation du site de corrosion sur l'acier : Courant de corrosion (en rouge) et Rapport des vitesses de croissance (en noir)

Dans l'immense majorité des cas de corrosion d'armatures des structures en béton, les désordres esthétiques (induits par l'éclatement du béton d'enrobage) surviennent longtemps avant les défaillances structurales. Ce constat unanime va dans le sens de la thèse défendue ici, postulant que le courant de corrosion contribue davantage à la croissance de la surface du site actif (génératrice d'une grande quantité d'oxydes et de la fissuration de l'enrobage) qu'à sa progression en profondeur (perte de section). Ce phénomène est toutefois heureux dans le sens où il permet d'anticiper longtemps à l'avance la survenue d'une défaillance structurale au travers de la fissuration de l'enrobage, laquelle constitue un signal précurseur extrêmement précoce de la pathologie sous-jacente. A noter cependant que dans certaines conditions particulières (béton fortement saturé en eau par exemple), l'acier peut se consommer sans former d'oxydes expansifs, et par conséquent, sans désordres visibles à la surface du béton.

II.2. Influence du degré de saturation sur l'équilibre du système de corrosion : cinétique et thermodynamique

Le degré de saturation a un rôle prépondérant sur la cinétique de corrosion galvanique de l'acier dans le béton mais également sur la nature des hydroxydes de fer précipités dans les pores de la matrice cimentaire. L'objectif de cette section est d'apporter des éléments de discussion sur les conditions favorables de précipitation des produits de corrosion expansifs (hydroxydes ferriques) ou au contraire peu expansifs (hydroxydes ferreux).

Dans la section précédente, les simulations du système de corrosion étudié supposaient implicitement une quantité illimitée de dioxygène disponible pour la réaction cathodique. En pratique, le dioxygène dissous n'est pas toujours disponible en grande quantité dans la solution interstitielle du béton. Cette

disponibilité est conditionnée par l'aptitude du dioxygène à diffuser au travers de la matrice cimentaire jusqu'aux armatures. Ainsi, le renouvellement en dioxygène à l'interface acier-béton est fortement lié au degré de saturation de béton. Plus le béton est saturé en eau, plus le renouvellement en dioxygène est lent, car sa cinétique de diffusion dans l'eau étant beaucoup plus faible que dans l'air. De plus, comme évoqué dans le premier chapitre, la concentration en dioxygène à l'interface entre le béton et l'acier passif a une influence sur la cinétique de corrosion galvanique et sur la nature des hydroxydes de fer générés par la précipitation des produits de corrosion primaires.

La géométrie du modèle numérique est identique à celle de l'étude de cas précédente illustrée par la Figure II-1 (enrobage de 6 cm – longueur de 20 cm – spot de corrosion centré de 1 cm). La principale différence entre ces deux études numériques réside ici dans la prise en compte de la disponibilité en dioxygène qui peut limiter la réaction cathodique de production des ions hydroxydes. Le dioxygène est fourni uniquement par la face supérieure du modèle à la pression atmosphérique. Le degré de saturation est uniforme dans le volume de béton. La Figure II-12 illustre schématiquement les différentes variables calculées lors de la simulation numérique.

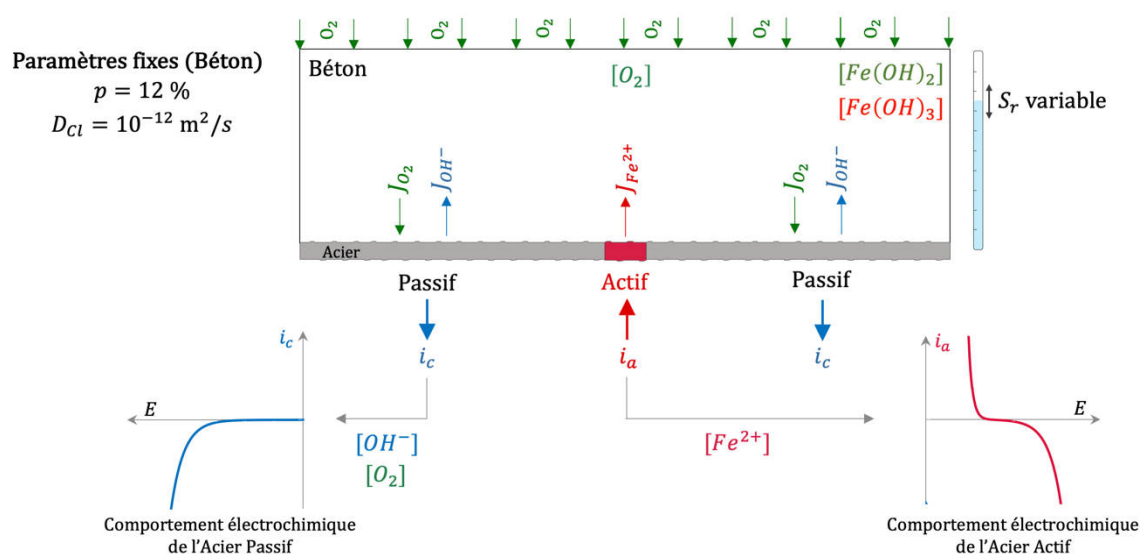


Figure II-12 Représentation schématique des différentes variables de la simulation pour le cas d'étude numérique 2

Dans un premier temps, l'objectif de cette section est de présenter le principe du couplage entre les aspects cinétiques et thermodynamiques dans une optique de description phénoménologique des zones de précipitations des hydroxydes ferreux et ferriques. Une étude paramétrique est ensuite menée pour évaluer l'influence du degré de saturation sur la cinétique de précipitation et la nature des produits de corrosion secondaires. Tous les calculs ont été réalisés en régime instationnaire, mais les résultats discutés ci-après ne sont présentés que pour une seule échéance de temps (5 ans) afin de faciliter la mise en lumière des conclusions qualitatives de l'étude.

II.2.1. Implantation du diagramme de Pourbaix dans la modélisation de la corrosion de l'acier dans le béton

Les sections précédentes ont montré que le processus de corrosion galvanique de l'acier conduisait à une distribution hétérogène des produits de corrosion primaires (ions ferreux et hydroxydes) dans le volume de béton. Le diagramme de Pourbaix de l'acier étant directement lié au pH et à la concentration

en cations métalliques, ce concept théorique peut être généralisé à l'ensemble du volume de béton. A chaque instant, chaque point du domaine de calcul est associé à une valeur de pH , une concentration en cations métalliques et un potentiel. Il est donc possible de tracer un diagramme de Pourbaix local propre à chaque point du domaine et à chaque instant. En un point donné et à un instant donné, il suffit ensuite de positionner le couple potentiel E - pH local dans le diagramme local pour identifier la forme stable du fer en ce point.

La Figure II-13 illustre l'approche de calcul des zones de précipitation des différents oxydes en tout point d'une ligne correspondant à l'interface acier béton. On note que le même raisonnement peut être construit dans l'ensemble du domaine de calcul. Pour des raisons pédagogiques, on choisit ici de limiter l'exercice à cette ligne d'interface, mais les sections suivantes feront état des zones de précipitation dans l'ensemble du domaine. A noter également que, par souci de clarté dans cette partie explicative, on considère le degré de saturation comme un paramètre fixe de la simulation numérique ; S_r est imposé à 85%. Les effets induits par des degrés de saturation variables seront analysés dans les sections suivantes.

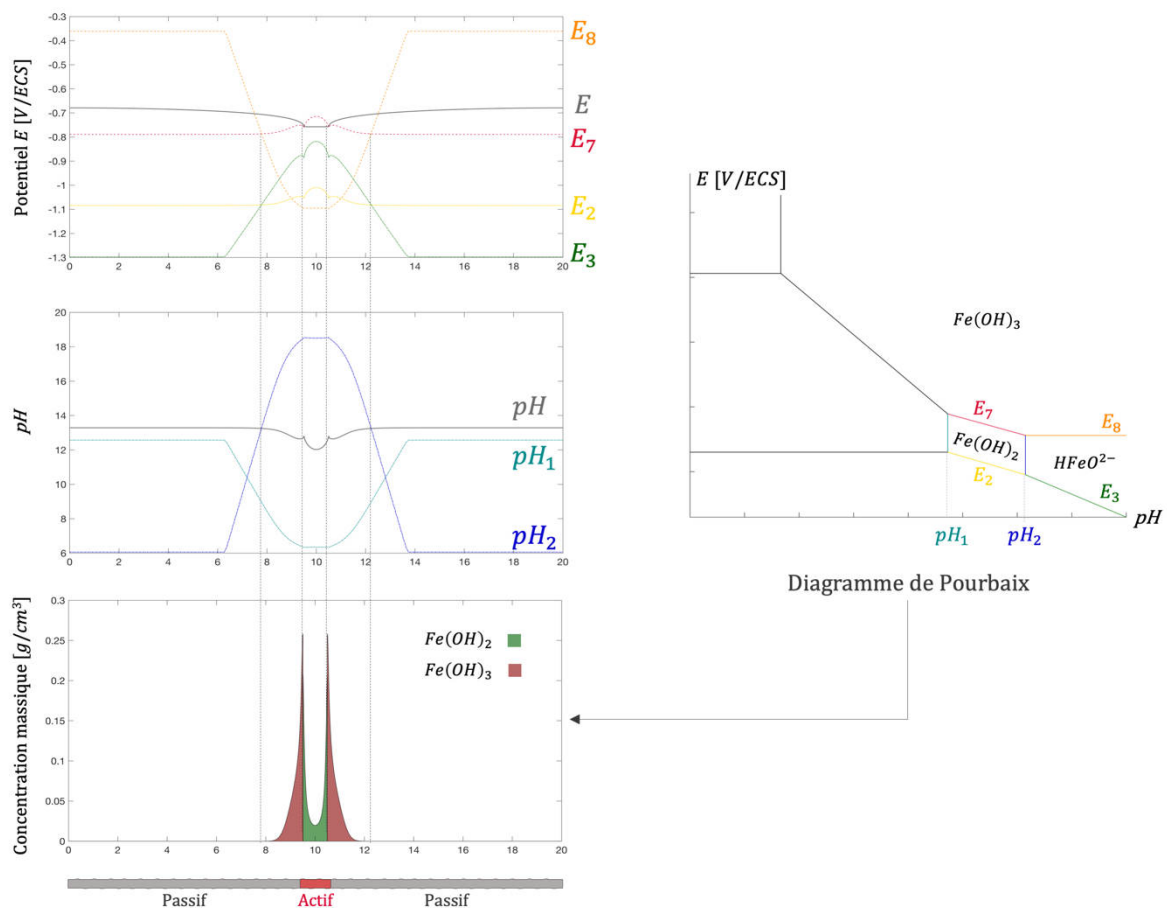


Figure II-13 Représentation 1D du potentiel de l'acier et du pH le long de l'armature vis-à-vis des frontières d'équilibre variables du diagramme de Pourbaix et Distribution longitudinale de la concentration massique en hydroxydes de fer II et III

La simulation numérique relative au présent cas d'étude produit notamment un champ de pH et un champ de concentration en cations métalliques à l'interface acier-béton, tel que discuté dans la section 1 de ce chapitre. Subséquemment, on peut exprimer en chaque point de l'interface des frontières d'équilibre en pH et en potentiel du diagramme de Pourbaix du fer. Ainsi, la Figure II-13 présente les variations de ces frontières d'équilibre en potentiel (E_2 , E_3 , E_7 , et E_8) et en pH (pH_1 et pH_2) le long de l'armature, dues aux concentrations locales en cations métalliques et aux valeurs de pH local issues de

la simulation numérique à un instant donné. La codification de ces frontières d'équilibre reprend celle utilisée dans le chapitre 1.

La Figure II-13 affiche également les distributions des valeurs effectives de potentiel E et de pH le long de l'armature. Il s'agit alors de comparer, point par point, le potentiel local E et le pH local aux différentes frontières d'équilibre du diagramme de Pourbaix local. On note que, le pH effectif étant supérieur en tous points à la frontière pH_1 , délimitant les domaines des hydroxydes de fer II et des ions ferreux, seules les frontières situées à droite de pH_1 dans le diagramme ont été représentées. Le potentiel de l'acier (en noir) est comparé aux potentiels d'équilibre E_7 (en rouge), E_2 (en jaune), E_8 (en orange) et E_3 (en vert). Le pH à l'interface acier-béton (en noir) est quant à lui comparé aux frontières verticales pH_1 (en cyan) et pH_2 (en bleu). La juxtaposition de ces deux informations permet ainsi de définir, point par point, la nature de la forme prédominante du fer. Les concentrations massiques en hydroxydes ferreux et ferriques sont alors évaluées en couplant ces aspects thermodynamiques à la cinétique de précipitation.

Les hydroxydes ferreux sont thermodynamiquement stables au centre du site actif. En effet, le potentiel est bien compris entre E_7 (en rouge) et E_8 (en orange) tandis que le pH est contenu entre les frontières pH_1 (en cyan) et pH_2 (en bleu). La concentration massique en hydroxyde de fer II est alors maximale à l'interface actif-passif et minimale au centre du site actif du fait de la cinétique du système de corrosion.

A l'inverse, les hydroxydes ferriques sont stables en périphérie du site de corrosion sur une largeur d'environ 1.5 cm de part et d'autre de l'acier actif. En effet, le potentiel est supérieur à E_7 (en rouge) pour un pH compris entre pH_1 (en cyan) et pH_2 (en bleu). La concentration massique en hydroxyde de fer III est alors maximale à l'interface actif-passif et décroît exponentiellement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'anode.

Au-delà de cette zone, le pH devient supérieur à pH_2 (en bleu) et le potentiel de l'acier est compris entre E_8 (en orange) et E_3 (en vert), correspondant au domaine de stabilité de la forme ionique $HFeO_4^{2-}$, engendrant peu de pressions sur la matrice cimentaire.

Comme évoqué plus haut, cette démarche est généralisable à l'ensemble du modèle 2D. Le potentiel et le pH en chaque point du maillage est alors comparé aux frontières d'équilibre du diagramme de Pourbaix local. Cette démarche généralisée à l'ensemble du domaine sera mise en œuvre dans les sections suivantes.

En utilisant le modèle multi-physique décrit ci-dessus, une étude paramétrique a été menée pour différents degrés de saturation du béton, compris entre 50% (béton très sec) et 95% (béton fortement saturé en eau). L'étude se focalise dans un premier temps sur l'influence du degré de saturation sur la cinétique de dissolution de l'acier, intimement liée à la perte de masse et à la diminution de section. On s'intéresse ensuite à l'influence du degré de saturation sur la quantité et la nature des produits de corrosion potentiellement expansifs précipités et donc responsables de la fissuration du béton.

II.2.2. Influence du degré de saturation sur la cinétique de dissolution de l'acier (aspects cinétiques)

Dans une démarche de diagnostic non destructif, l'observable usuellement utilisée pour statuer sur l'état de corrosion d'un ouvrage est le champ de potentiel mesuré à la surface du béton par rapport à une

électrode de référence. En effet, la présence d'un gradient significatif de potentiel constitue un signe fort de la présence d'un site localisé de corrosion active. La Figure II-14 illustre schématiquement le principe métrologique de l'évaluation du champ de potentiel en surface. Cette illustration pédagogique résulte d'une simulation numérique des lignes de courant de corrosion galvanique et des lignes équipotentielles relatives au cas d'étude présenté dans cette section.

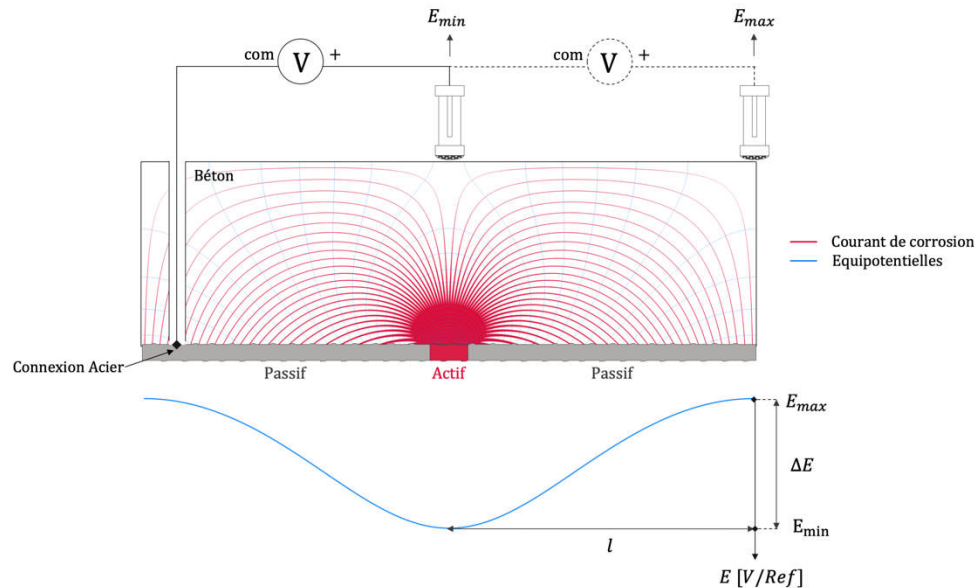


Figure II-14 Principe de la mesure de potentiel et Distribution des lignes de courant de corrosion galvanique (rouge) et des lignes équipotentielles (bleu)

La présence d'un puits sur une carte de potentiel de surface est le signe d'une corrosion galvanique entre un site d'acier actif et un site d'acier passif ; l'acier actif se corrode (corrosion par macrocellule) selon une cinétique généralement rapide, bien que dépendante de la résistivité électrique du béton d'enrobage. A noter que les électrons produits au niveau du site actif contribuent à protéger cathodiquement le ferrailage passif environnant. Le champ de potentiel est mesuré en déplaçant une électrode de référence au contact du béton, électrode préalablement connectée à l'armature via un voltmètre de haute impédance. Le champ de potentiel ainsi mesuré est constitué par les lignes équipotentielles interceptées en surface. Ce champ mesuré en surface constitue donc une image atténuée du champ de potentiel régnant à l'interface acier-béton.

La détection des gradients de potentiels en surface est reconnue par la profession comme une méthode pertinente pour identifier les zones de corrosion active. En pratique, les gradients de potentiels sont calculés par différence finie à partir d'une carte de potentiel réalisée selon un maillage régulier. Même si cette approximation est relativement grossière au vu de la taille des mailles choisies (généralement plusieurs dizaines de centimètres), on choisit ici de reproduire cette méthode de calcul afin d'être le plus représentatif possible des techniques de diagnostic utilisées actuellement. Dans cette étude de cas, le gradient de potentiel est ainsi calculé en surface sur une maille de 10 cm entre le centre du modèle de potentiel E_{min} et le bord de potentiel E_{max} (Figure II-14).

La Figure II-15 décrit la variation du courant de corrosion (en rouge) et du gradient de potentiel (en bleu) en fonction du degré de saturation. L'équilibre du système de corrosion galvanique de l'acier dans le béton dépend de trois facteurs influents majeurs :

- les comportements électrochimiques respectifs des zones d'acier passives et actives (contrôle de la cinétique de corrosion par le transfert de charge) ; la partie précédente a notamment mis en lumière le

fait que les gradients de concentrations (en hydroxydes, en cations métalliques...) pouvaient affecter le comportement électrochimique intrinsèque de l'acier ;

- le champ de résistivité électrique dans le volume de béton.

- l'apport en dioxygène par diffusion à travers la matrice de béton partiellement saturée vers les régions cathodiques à l'interface acier-béton (contrôle cathodique de la cinétique de corrosion par le transfert de masse).

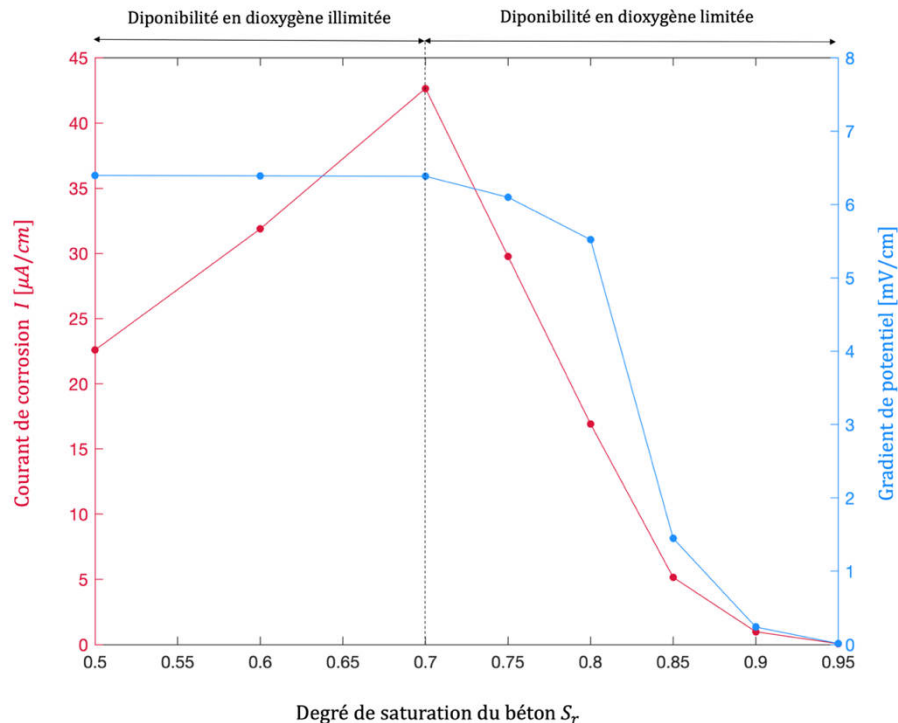


Figure II-15 Variation du courant de corrosion (en rouge) et du gradient de potentiel (en bleu) en fonction du degré de saturation du béton

Du point de vue de la cinétique de corrosion galvanique, le degré de saturation en eau constitue un facteur influent de premier ordre de par son impact sur :

- Les propriétés de diffusion de dioxygène à travers le béton ;
- La résistivité électrique du béton.

Cependant, une variation du degré de saturation produit des effets antagonistes quant aux phénomènes diffusifs et résistifs. En effet, à titre d'exemple, une augmentation du degré de saturation implique :

- Une diminution de la résistivité électrique, favorable à l'augmentation de la cinétique de corrosion ;
- Une diminution du coefficient de diffusion du dioxygène, favorable à la diminution de la cinétique de corrosion par l'effet de contrôle cathodique.

Lorsque la teneur en eau du béton varie, il s'en suit alors une compétition entre les effets résistifs et diffusifs pour le contrôle de la cinétique de corrosion. Un béton sec facilite le renouvellement en dioxygène (par diffusion dans la phase gazeuse de la matrice cimentaire), mais la rupture partielle de la phase liquide limite le transport des porteurs de charges ioniques, impliquant une élévation de la résistivité et une limitation du courant galvanique. Dans un béton sec, la corrosion est contrôlée par les phénomènes de transport électrique ; l'apport de dioxygène n'étant pas le facteur limitant. A l'inverse, dans un béton saturé en eau, le transport de du dioxygène dissous dans les pores remplis d'eau est très

lent, alors que la conductivité électrolytique du milieu est très élevée. Dans ce cas, les échanges galvaniques ne sont plus contrôlés par la résistivité électrique du béton mais par la vitesse de réaction cathodique, limitée par la vitesse de diffusion du dioxygène vers le ferrailage passif.

Cette compétition entre phénomènes diffusifs et résistif implique l'existence d'une valeur optimale du degré de saturation associée à une cinétique de corrosion maximale. Cet optimum se traduit par la forme en cloche de la courbe du courant de corrosion en fonction du degré de saturation en eau (Figure II-15). La maximisation du courant de corrosion galvanique est ici obtenue pour un optimum de saturation de 70 %. Dans un béton saturé à moins de 70% d'eau, l'apport en dioxygène est parfaitement assuré à l'interface acier passif-béton. La cinétique de dissolution de l'acier dépend donc uniquement de la résistivité du béton. Dans la gamme de saturation étudiée (entre 50% et 70%), plus le béton est sec et plus la cinétique de corrosion est lente. Une armature en acier se corrode environ deux fois plus vite dans un béton saturé à 70% d'eau ($43 \mu A/cm$) que dans un béton saturé à 50% ($23 \mu A/cm$). Ainsi, comme attendu intuitivement, un ouvrage corrodé dans un environnement aride (climat chaud et sec toute l'année) se dégrade plus lentement que le même ouvrage dans un environnement tropical (climat chaud mais plus humide).

Dans un béton saturé à plus de 70% en eau, la disponibilité en dioxygène n'est plus illimitée au niveau des sites cathodiques et la vitesse de diffusion du dioxygène devient alors un paramètre de contrôle de la cinétique de corrosion, au même titre que la résistivité du béton. Dans les fortes gammes de teneur en eau, plus le béton est saturé et plus la cinétique d'oxydation du fer est faible du fait du contrôle cathodique induit par les difficultés de renouvellement du dioxygène. Ce résultat va par exemple dans le sens des classes d'agressivité définies par la norme NF EN 206 pour les ouvrages partiellement immergés en milieu marin. En effet, pour ce type d'ouvrages, la norme stipule que les parties émergées (partiellement saturées) présentent un risque de corrosion accru au regard des zones totalement immergées (saturées). Cette classification normative s'appuie sur un retour d'expérience solide, basé sur l'observation d'une multitude d'ouvrages maritimes corrodés. L'expérience numérique paramétrique réalisée ici est en phase avec ces observations.

Le gradient de potentiel est également fortement impacté par le degré de saturation du béton. Sa courbe caractéristique en « S » décroît avec le degré de saturation. Le gradient est maximal et à peu près constant ($6,5 mV/cm$) dans un béton sec où le dioxygène est en quantité suffisante pour assurer la réaction cathodique en tous points du ferrailage passif. A l'inverse, le gradient de potentiel est quasiment nul dans un béton saturé à plus de 90% d'eau et donc non mesurable expérimentalement ($< 0,5 mV/cm$). Le dioxygène n'est plus renouvelé à l'interface acier-béton modifiant le comportement électrochimique de l'acier passif. Le potentiel de corrosion de l'acier passif peut atteindre des valeurs très électronégatives dans des bétons fortement saturés se rapprochant ainsi du potentiel de corrosion de l'acier actif. Le champ de potentiel tend à s'uniformiser par la polarisation mutuelle de l'acier actif (polarisation anodique) et de l'acier passif (polarisation cathodique). Il devient alors particulièrement difficile de détecter un site de corrosion dans une structure très humide.

On alerte ici le lecteur sur le fait que les résultats quantitatifs présentés ne peuvent évidemment pas être transposés dans l'absolu à n'importe quelle structure corrodée. En effet, la position de l'optimum, définissant l'étendue des domaines de disponibilité en dioxygène, ou encore la valeur de la cinétique de corrosion maximale dépendent de nombreux paramètres géométriques et physiques (forme de l'élément de structure, conditions aux limites, porosité du béton et résistivité associée, enrobage, densité de ferrailage...). Une analyse quantitative passe nécessairement par une modélisation numérique, au cas par cas, propre à chaque ouvrage.

A l'instar de la partie précédente, il est intéressant d'étudier comment se distribue spatialement la perte de masse d'acier. On reprend ici les concepts proposés de densités de courant de corrosion longitudinale i_x (en magenta) et transversale i_y (en orange). Les courants obtenus dans le cadre de cette étude paramétrique sont tracés en fonction du degré de saturation dans la Figure II-16.

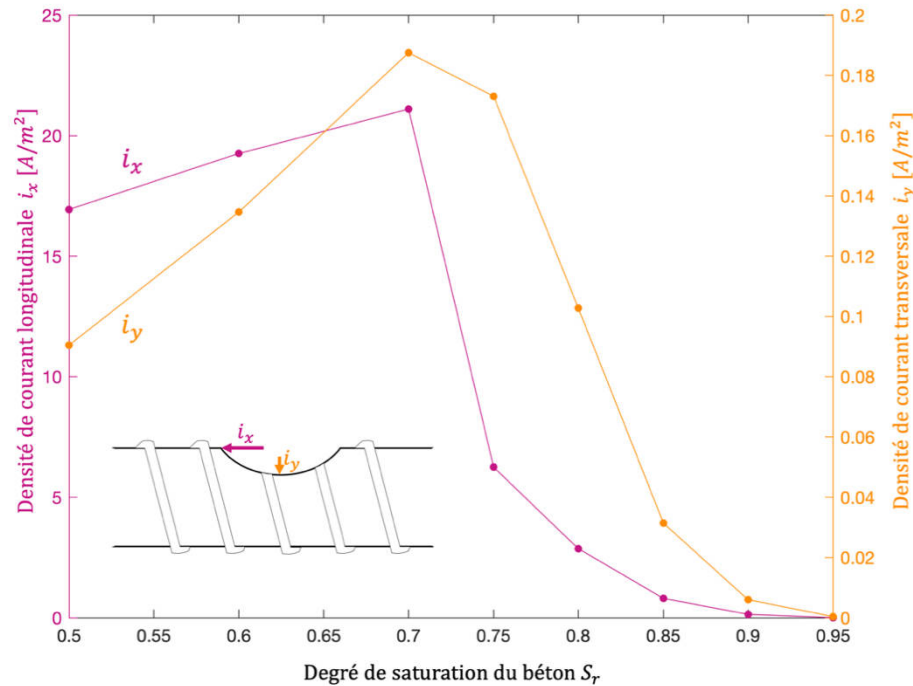


Figure II-16 Variation du courant de corrosion longitudinal (en magenta) et transversal (en orange) en fonction du degré de saturation du béton

Comme attendu, les densités de courants de corrosion longitudinale et transversale présentent la même allure en cloche que le courant de corrosion total ; les cinétiques de progression du site actif en surface comme en profondeur sont également maximales dans un béton saturé à 70%. Cependant, bien que ces comportements soient qualitativement similaires, quelques différences notables sont à souligner. En effet, l'influence du degré de saturation sur ces deux vitesses n'est pas identique ; le rapport des vitesses de croissance longitudinale et verticale n'est donc pas constant comme en témoigne la Figure II-17. On rappelle que ce rapport donne une indication sur le mode de croissance du site actif en distinguant la croissance longitudinale (ou surfacique en 3D) et la croissance transversale (perte de section). Cette information vient donc en complément du courant de corrosion total qui est associé à la perte totale de masse d'acier.

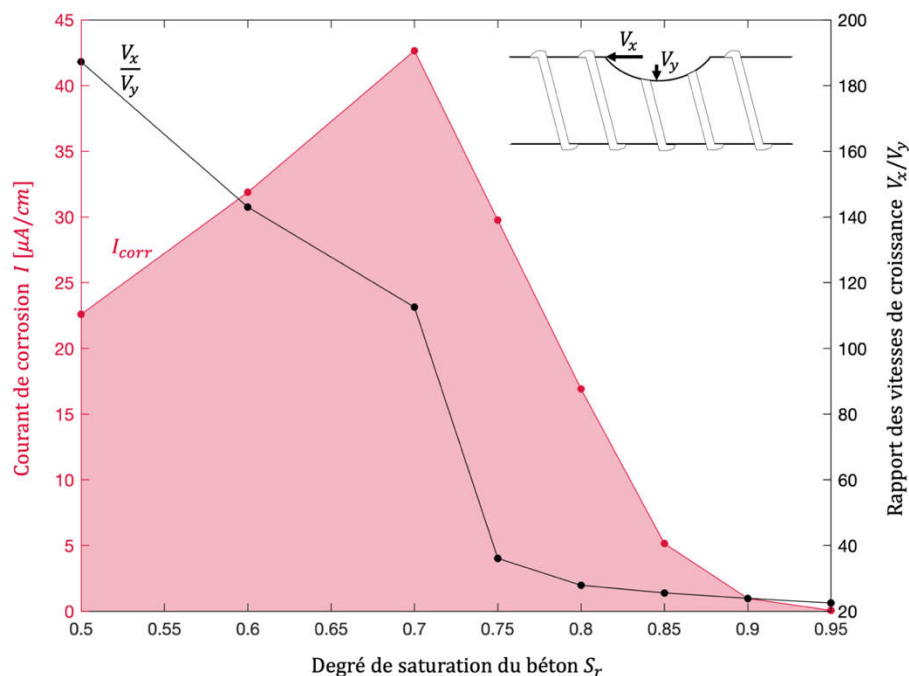


Figure II-17 Variation des caractéristiques cinétiques décrivant la propagation du site de corrosion sur l'acier en fonction du degré de saturation : Courant de corrosion (en rouge) et Rapport des vitesses de croissance longitudinale versus transversale (en noir)

Dans un béton sec où le dioxygène est disponible en quantité illimitée à l'interface acier-béton, la résistivité est le paramètre prépondérant pilotant les cinétiques locales de propagation (gamme de saturation comprise entre 50% et 70%). Dans tous les cas, la cinétique de croissance longitudinale est significativement supérieure à la cinétique transversale. Cependant, un béton sec accentue le déséquilibre entre les vitesses de croissance longitudinale et transversale. En effet, les bords du site actif échangent avec les zones passives limitrophes et les porteurs de charges ioniques parcourent une distance très courte. La résistivité du béton a donc un impact limité sur la vitesse de propagation longitudinale (23% d'augmentation entre 50% et 70% de saturation en eau). À l'inverse, le centre du site de corrosion échange avec les zones passives les plus éloignées ; les porteurs de charges ioniques doivent donc parcourir une plus grande distance et la vitesse de propagation transversale est de ce fait plus fortement affectée par la résistivité électrique du béton (110% d'augmentation entre 50% et 70% de saturation en eau). Finalement, le site de corrosion actif se propage 190 fois plus vite en surface qu'en profondeur dans un béton saturé à 50% contre 110 dans un béton saturé à 70%.

Dans un béton plus humide (supérieur à 80% de saturation en eau), le rapport de ces vitesses de croissance est beaucoup plus faible mais à peu près constant ; le site actif se propage environ 25 fois plus vite en surface qu'en profondeur. En effet, la résistivité du béton n'est plus le paramètre de contrôle et les cinétiques de propagation locales sont pilotées par la vitesse de renouvellement du dioxygène.

II.2.3. Influence du degré de saturation sur la stabilité thermodynamique des produits de corrosion

La Figure II-18 illustre la distribution spatiale des domaines de stabilité thermodynamique des produits de corrosion secondaires pour les différents degrés de saturation étudiés. À noter qu'on ne parle pas dans cette section de cinétique, ni de quantité d'oxydes formés, mais uniquement des zones de stabilité

des différentes formes oxydées dans le domaine de calcul en fonction du degré de saturation. Chaque couleur correspond à un produit de corrosion particulier : les hydroxydes ferreux (en vert), les hydroxydes ferriques (en rouge) et les ions hypoferrites (en bleu). La surface relative associée à chaque domaine a été représentée dans l'histogramme de la Figure II-19 (exprimée en % de la surface totale).

Dans un béton relativement sec (degré de saturation inférieur à 70%), les produits de corrosion formés sont quasi exclusivement des hydroxydes de fer III (en rouge). On note simplement une petite poche d'hydroxydes de fer II, presque imperceptible, au droit du site actif. En effet, le dioxygène diffuse rapidement dans la phase gazeuse de la porosité et se dissout en grande quantité dans la phase liquide à l'interface entre le béton et l'acier passif afin d'assurer la réaction cathodique. Le renouvellement rapide du dioxygène au niveau des sites passifs assure un maintien du potentiel réversible E_{O_2} à une valeur fixe et le potentiel de corrosion du système mixte $Fe - O_2$ est alors compris entre -100 mV et -200 mV (par rapport à l'ECS). Dans le cas du système galvanique, le potentiel de l'acier sous polarisation (cathodique pour l'acier passif et anodique pour l'acier actif) est maintenu au-dessus des potentiels d'équilibre E_7 , E_8 et E_6 séparant le domaine $Fe(OH)_3$ des autres domaines, quelles que soient les concentrations en ions ferreux et hydroxydes à l'interface acier-béton.

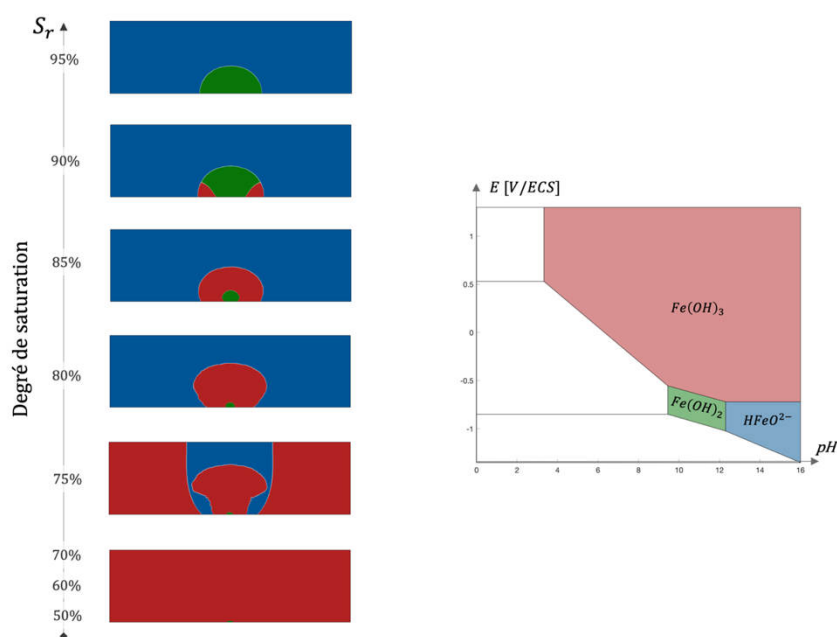


Figure II-18 Domaine de prédominance thermodynamique des produits de corrosion en fonction du degré de saturation en eau du béton (schéma à l'échelle)

Une augmentation du degré de saturation du béton conduit inéluctablement à une diminution de la vitesse de renouvellement du dioxygène au niveau du ferrailage passif. Le potentiel réversible E_{O_2} est alors tiré vers le potentiel réversible du fer E_{Fe} déplaçant ainsi le potentiel de corrosion de l'acier passif, et par là même, l'ensemble des valeurs du champ de potentiel du système galvanique vers des valeurs plus électronégatives (chapitre 1). Le potentiel de corrosion de l'acier passif peut effectivement atteindre des valeurs inférieures à -600mV/ECS dans des bétons fortement saturés et donc pauvres en dioxygène, se rapprochant ainsi du potentiel de corrosion de l'acier actif en réduisant concomitamment la force électromotrice et la cinétique de corrosion du système galvanique. La diminution de la force électromotrice conduit à une polarisation anodique de l'acier actif plus faible. De ce fait, le potentiel de l'acier au niveau du site de corrosion devient alors plus faible que les potentiels d'équilibre E_7 et E_8 ; dans ce cas, les hydroxydes de fer III ne sont plus stables au sens thermodynamique. On observe ainsi

une réduction progressive de la surface relative à ce domaine avec le degré de saturation, au bénéfice des deux autres domaines. Les hydroxydes ferriques restent néanmoins stables en périphérie du site de corrosion pour des degrés de saturation inférieurs à 95%.

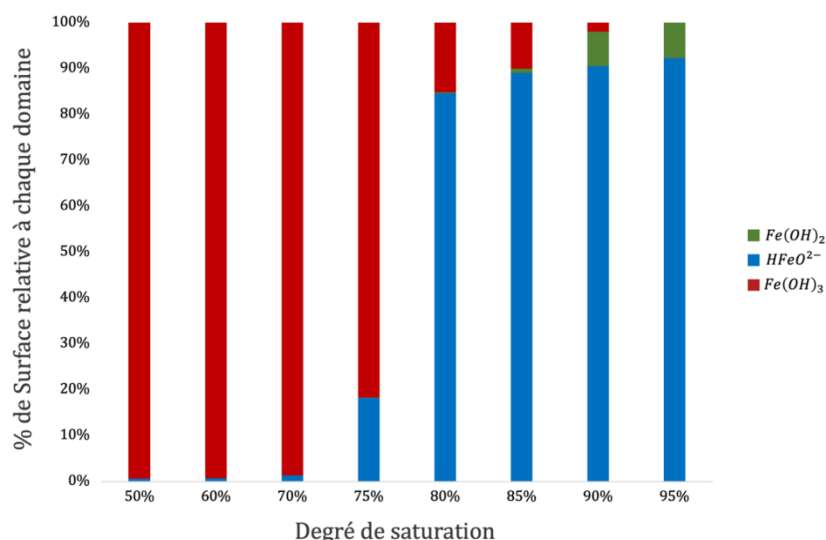


Figure II-19 Histogramme de répartition des surfaces relatives à chaque domaine de stabilité thermodynamique (en % de la surface totale) en fonction du degré de saturation en eau du béton

Il est légitime à ce stade de s'interroger sur la pertinence de la notion de passivation dans des bétons très pauvres en dioxygène. Quid de l'évolution de la couche passive lorsque la concentration en dioxygène s'appauvrit ? Ne devrait-on pas plutôt considérer un retour vers l'état d'équilibre réversible de l'acier, autrement dit un état d'immunité du fer ? De fait, dans l'approche de simulation numérique expérimentée ici et construite à l'échelle des électrodes réversibles, l'appauvrissement en dioxygène conduit à une évolution progressive d'un système mixte $Fe - O_2$ vers un système réversible de fer pur. La modélisation ne prend cependant pas en compte la thermodynamique de la couche passive, celle-ci étant exprimée implicitement par la valeur affectée au coefficient de Tafel anodique de l'acier passif. Ainsi, aucune conclusion définitive ne peut être tirée de ce résultat. Pour autant, il va dans le sens de certains résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de travaux précédents. En effet, dans le cadre de tests électrochimiques menés sur des barres d'acier noyées dans des bétons au laitier très pauvres en dioxygène et non contaminés par les chlorures, Garcia a mesuré sur certains spécimens des potentiels libres très faibles, également associés à des résistances de polarisation très faibles [93]. Une très faible résistance de polarisation apparente est habituellement interprétée comme le signe d'une absence de couche passive et d'un état de corrosion active. L'autopsie de ces spécimens n'a cependant révélé aucune trace de corrosion à la surface des aciers. Ce résultat est ainsi compatible avec l'hypothèse d'un acier dans son état d'immunité en l'absence de dioxygène.

La concentration en cations métalliques joue également un rôle prépondérant dans la stabilité thermodynamique des produits de corrosion secondaires. En effet, dans le diagramme de Pourbaix, l'étendue des domaines de stabilité des hydroxydes ferreux et des ions hypoferrites est directement lié à la concentration en Fe^{2+} . Une augmentation de la concentration locale entraîne une extension du domaine d'existence des hydroxydes de fer II au détriment de celui des ions hypoferrites (cf. chapitre 1). Les cations métalliques étant largement en excès au niveau de l'acier actif du fait de la réaction anodique d'oxydation du fer, les hydroxydes de fer II deviennent alors l'espèce prédominante au droit du site de corrosion. Plus le degré de saturation est élevé et plus le domaine de stabilité des hydroxydes

ferreux est grand. Par exemple, dans le cas de la simulation à 95% de saturation, il forme un demi-disque de 5cm de diamètre autour du site actif, soit près de 10% de la surface totale.

A l'inverse, les cations métalliques sont limitants en périphéries du site anodique et la diminution de leur concentration conduit à une expansion du domaine de stabilité thermodynamique des ions hypoferrites (cf. diagramme de Pourbaix). Le domaine de prédominance de ces ions représente plus de 80% de la surface totale du modèle pour des bétons saturés à plus de 80%.

Dans un béton fortement saturé, l'acier se dissout progressivement (sous réserve d'une quantité de dioxygène suffisante pour assurer la réaction cathodique) mais le béton d'enrobage ne fissure pas car les produits de corrosion formés (hydroxydes ferreux et ions hypoferrites) sont peu expansifs (chapitre 1). Ces complexes relativement fluides peuvent diffuser jusqu'à la surface où ils sont éventuellement oxydés par le dioxygène atmosphérique ou encore lessivés par l'eau dans le cas d'une structure immergée. Ces résultats numériques vont donc dans le sens des observations de Walsh et Sagües [85] sur la corrosion non fissurante. Ils ont montré qu'il pouvait exister des zones de corrosion active dans des bétons fortement saturés (zone immergée par exemple) sans aucun dommage apparent en surface

II.2.4. Distribution spatiale des produits de corrosion (aspects cinétique)

L'analyse précédente a permis de mettre en évidence que le degré de saturation du béton (intimement lié à la capacité de renouvellement du dioxygène à l'interface acier-béton) est un paramètre clé de l'équilibre thermodynamique des produits de corrosion. Cependant, pour compléter cette étude, il est nécessaire d'évaluer la quantité d'hydroxydes de fer précipitée au cours du processus de corrosion, ainsi que sa distribution spatiale dans le volume de béton. Seuls les hydroxydes de fer II et III ont été considérés dans cette partie de l'étude car, contrairement aux complexes hypoferrites qui restent sous forme ionique dans la solution interstitielle, les hydroxydes de fer précipitent dans les pores du béton et peuvent former à terme de la rouille (rouge ou verte) plus ou moins expansive.

La masse totale d'hydroxydes de fer II (en vert) et III (en rouge) précipités dans le volume de béton a été calculée après 5 ans de corrosion active et représentée dans le graphique de la Figure II-20 en fonction du degré de saturation du béton. Les masses précipitées sont calculées par double intégration de la concentration massique sur la surface totale de l'électrolyte et sont donc exprimées en g/m dans une simulation bidimensionnelle. La cinétique de précipitation des hydroxydes de fer est directement corrélée à la cinétique de dissolution de l'acier (section II.2.2). Il est donc naturel de constater que la distribution des masses d'hydroxydes générés en fonction du degré de saturation ait une allure semblable à celle du courant de corrosion (Figure II-15). Cependant, les précipitations respectives des hydroxydes de fer II et III atteignent des cinétiques maximales pour des degrés de saturation différents.

La réaction de précipitation des hydroxydes ferriques est maximale dans un béton saturé à 70% (1,05 g/cm). En effet, la cinétique la plus rapide de dissolution de l'acier est observée pour ce degré de saturation en eau (Figure II-15), correspondant également le domaine de stabilité thermodynamique le plus étendu des hydroxydes ferriques (en rouge sur la Figure II-20). Les optima cinétique et thermodynamiques sont donc confondus.

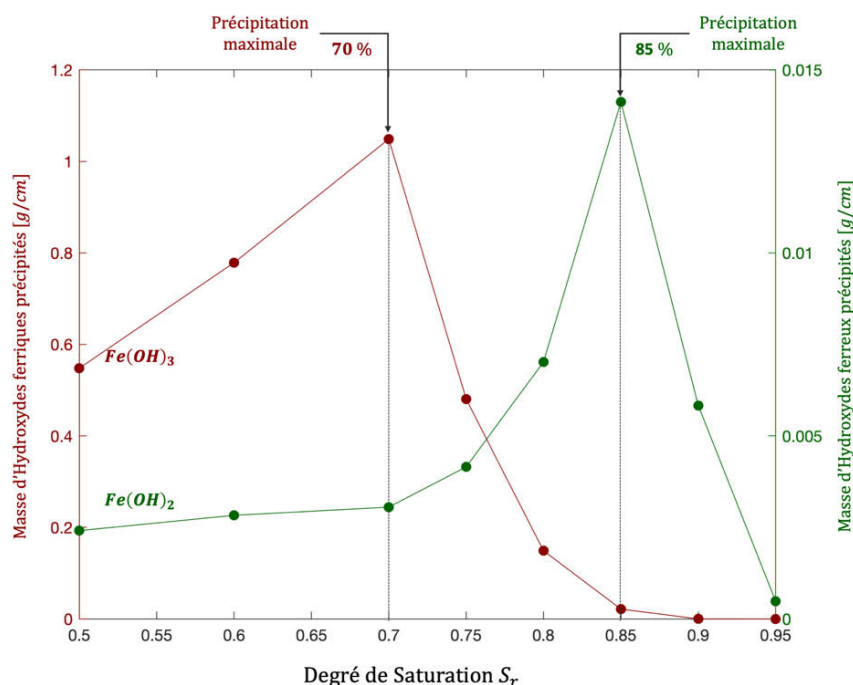


Figure II-20 Masse précipitée d'hydroxydes ferreux (en rouge) et ferrique (en vert) après 5 ans de corrosion active en fonction du degré de saturation du béton

A l'inverse, la précipitation des hydroxydes ferreux est favorisée dans un béton plus humide, saturé à 85%, alors même que le quotient réactionnel est plus faible que dans un béton saturé à 70%. L'optimum cinétique ne correspond donc pas à l'optimum thermodynamique. En effet, dans un béton légèrement plus sec (80% de saturation), la cinétique de corrosion est plus forte (environ 3 fois plus) mais le domaine de stabilité thermodynamique des hydroxydes ferreux est beaucoup trop restreint pour permettre une précipitation importante (4 fois moins étendu). Dans un béton plus saturé (90% de saturation), le domaine de stabilité des hydroxydes ferreux est bien plus vaste (près de 8 fois plus), mais la cinétique de corrosion et donc de production des produits de corrosion secondaires est beaucoup plus lente (près de 5 fois plus). La cinétique de précipitation maximale des hydroxydes ferreux correspond donc à un compromis entre considérations thermodynamiques et cinétiques.

On note toutefois que, de façon générale, la corrosion la plus sévère est obtenue dans un béton saturé à 70% d'eau. En effet, ces conditions génèrent à la fois une vitesse de dissolution maximale de l'acier (perte de masse) et une vitesse de production maximale des hydroxydes ferriques, correspondant aux oxydes les plus expansifs modélisés dans ce cas d'étude (fissuration de l'enrobage).

La Figure II-21 propose une autre représentation des masses précipitées en fonction du degré de saturation. La même échelle logarithmique est utilisée pour les deux types d'hydroxydes, ce qui permet de mieux visualiser les domaines de prédominances de chaque espèce. La masse d'hydroxydes ferriques est plus grande dans un béton saturé à moins de 85% d'eau. A l'inverse, les hydroxydes de fer II précipitent en plus grande quantité dans des bétons plus humides (supérieur à 85%).

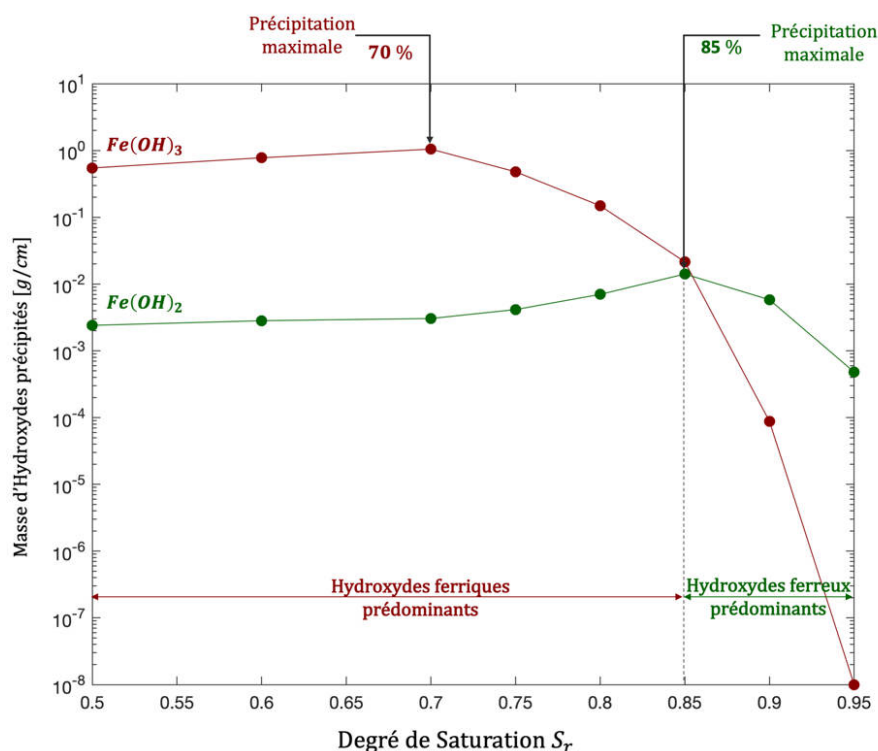


Figure II-21 Masses précipitées d'hydroxydes ferreux (en rouge) et ferriques (en vert) après 5 ans de corrosion active en fonction du degré de saturation du béton (échelle log)

La Figure II-22 présente les relations entre les masses d'hydroxydes précipités le gradient de potentiel maximal mesurable en surface. Comme illustré dans la figure, le domaine des hydroxydes ferreux prédominants est associé à de très faibles gradients de potentiel mesurables en surface. Pour autant, la vitesse de production de ces hydroxydes ferreux n'est pas négligeable. Ainsi, dans un béton fortement saturé en eau (ouvrages portuaires, structures thermiques...), un gradient de potentiel très faible n'est pas forcément le signe d'une activité négligeable de corrosion. La corrosion de l'acier peut être « silencieuse », c'est à dire que la dissolution de l'acier génère exclusivement des hydroxydes ferreux (ou des ions hypoferrites) peu ou non expansifs qui n'entraînent aucune dégradation du béton. Dans certains cas, ces produits de corrosion se déplacent par diffusion jusqu'à la surface et sont alors oxydés en hydroxydes ferriques, formant des coulures de rouille rouge sur le parement ou autres spectres d'armatures sans dommage visible sur le béton d'enrobage. Dans le cas de bétons immergés, ces oxydes migrants et non fissurants peuvent être littéralement lessivés lorsqu'ils atteignent la surface. La littérature scientifique recense plusieurs exemples de corrosion non fissurante en milieu humide [83] [84] [85]. Ces résultats de simulation vont qualitativement dans le sens de ces observations expérimentales.

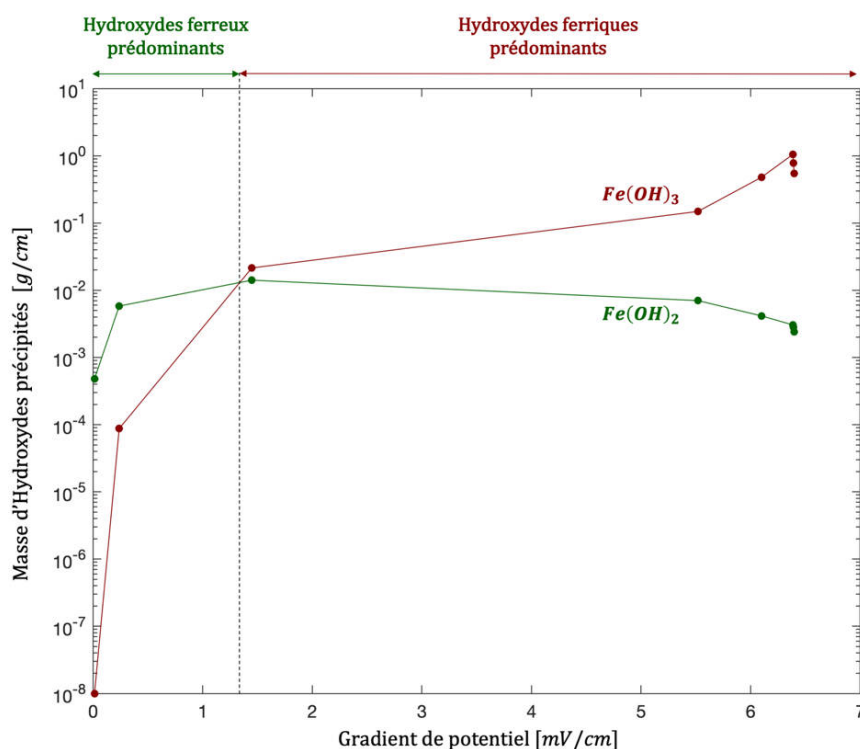


Figure II-22 Distribution de la masse d'hydroxydes de fer II (en vert) et III (en rouge) après 5 ans de corrosion active en fonction du gradient de potentiel mesuré en surface

L'analyse précédente est complétée ci-après par une étude du champ de précipitation de ces hydroxydes dans le volume de béton en fonction du degré de saturation. L'intérêt de cette étude exploratoire complémentaire porte cette fois sur l'incidence mécanique des hydroxydes formés sur le béton d'enrobage. En effet, les hydroxydes de fer peuvent précipiter autour de l'anode dans un volume de béton plus ou moins étendu et donc générer des contraintes de traction plus ou moins fortes dans le béton pour une même masse précipitée.

La Figure II-23 illustre la distribution des hydroxydes de fer II (en vert) et III (en rouge) dans le volume de béton pour différents degrés de saturation entre 75% et 95%. Ces oxydes ne précipitant pas dans tout le volume de béton, on représente ici uniquement la zone d'intérêt autour du site actif, l'échelle de représentation étant affichée dans la figure. Les répartitions spatiales des produits de corrosion dans des bétons de 50% à 75% de saturation sont qualitativement similaires. De fait, seuls les résultats de la gamme de saturation comprise entre 75 % et 95 % sont représentés.

L'acier est représenté schématiquement afin de visualiser la position relative du site de corrosion (en rouge). Pour chaque hydroxyde, dans un souci de lisibilité de l'illustration, un seuillage ternaire est choisi afin de dissocier les zones de précipitation préférentielles, près du site actif, des zones périphériques où la concentration en cations métalliques devient très faible ; la couleur blanche est associée à une concentration locale inférieure à 1 mol/m^3 de béton, quel que soit l'hydroxyde considéré. Dans les zones de précipitation significative, deux codes couleurs par hydroxyde permettent de dissocier les zones de concentrations d'hydroxydes supérieures et inférieures à 100 mol/m^3 de béton. Ce seuillage a été réalisé pour distinguer les zones à risques où la concentration locale en hydroxydes est très élevée des zones moins problématiques où les hydroxydes sont formés à des cinétiques plus lentes (concentration comprise entre 1 et 100 mol/m^3 de béton). Ce graphique combine ainsi les aspects thermodynamiques (domaines d'existence) et les aspects cinétiques (concentrations locales).

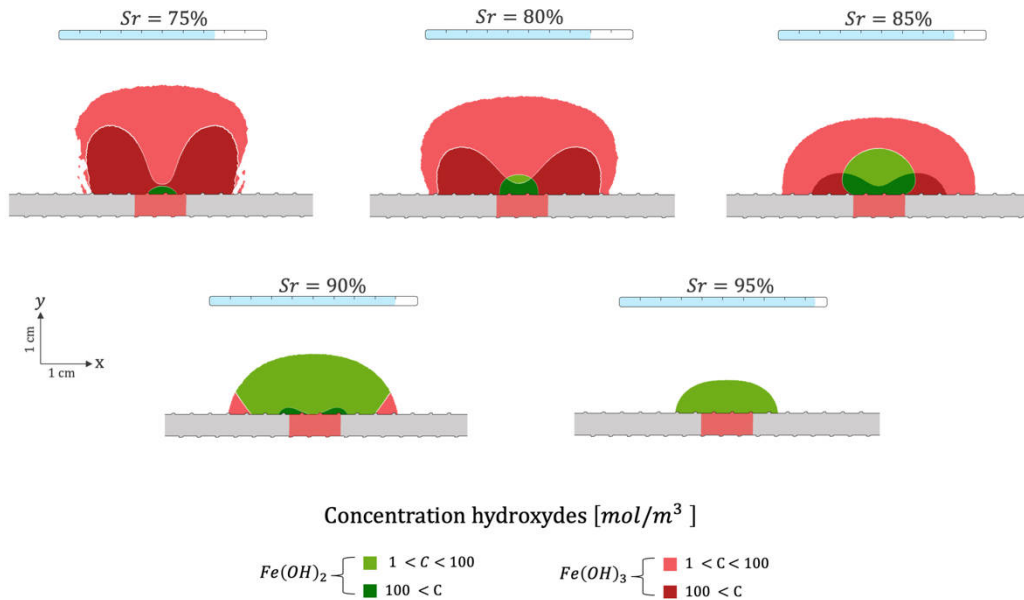


Figure II-23 Champs de concentrations en hydroxydes ferreux et ferriques dans le volume de béton après 5 ans de corrosion active en fonction du degré de saturation du béton (illustrations à l'échelle)

Les hydroxydes ferreux (en vert) sont toujours thermodynamiquement stables autour de l'anode et forment un bulbe qui s'étend plus ou moins en fonction du degré de saturation. Dans un béton saturé à 75% (ou moins), le bulbe est très localisé au centre du site actif et représente moins de 10 mm^2 du domaine de calcul 2D. Dans un béton plus humide (saturation de 90%), il peut s'étaler sur 3 cm^2 autour de l'anode. Cependant, comme évoqué précédemment, même si la zone de précipitation est plus étendue dans un béton saturé à 90%, la cinétique est bien plus forte dans un béton saturé à 85% (surface en vert foncé 4 fois plus grande).

Les hydroxydes ferriques (en rouge) forment une auréole plus ou moins étendue autour du bulbe d'hydroxydes ferreux. La concentration locale en hydroxydes ferriques est très élevée (rouge foncé) près de l'interface acier-béton mais ces oxydes peuvent également précipiter en grande quantité dans le volume de béton sur une distance de près de 2 cm au-dessus de l'armature pour des bétons secs (saturation inférieure ou égale à 75%). Le domaine de précipitation est fortement réduit dans un béton saturé à 90% et inexistant à 95%.

En complément de cette discussion, la Figure II-24 présente un histogramme illustrant la répartition quantitative des surfaces du domaine de calcul couvertes par les domaines de précipitation des hydroxydes de fer II et III pour toute la gamme de saturation étudiée (de 50% à 95 %). Ces résultats sont ici aussi cohérents vis-à-vis des classes d'agressivité définies par la norme NF EN 206 [64]. Un béton partiellement saturé (en-deçà de 80 %) est propice à la formation d'hydroxydes ferriques et, subséquemment, à la fissuration de l'enrobage.

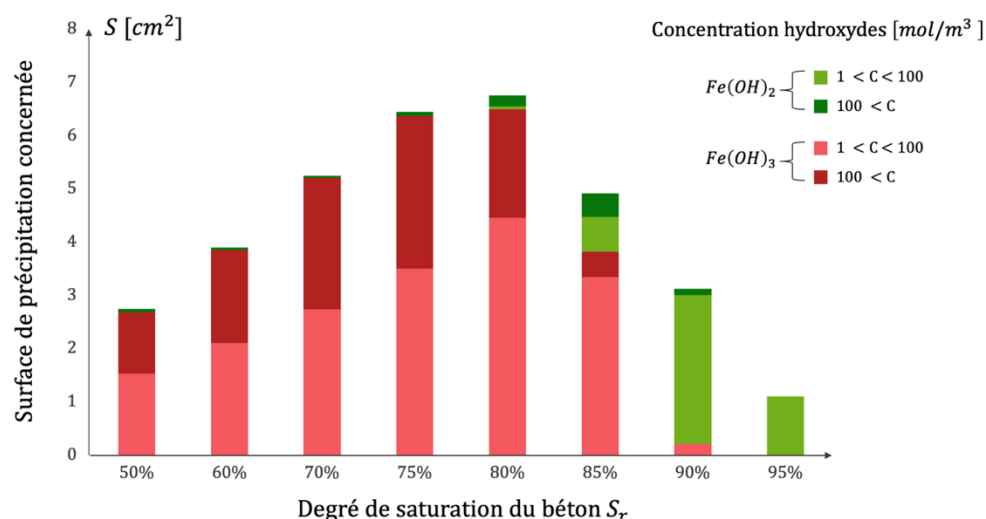


Figure II-24 Histogramme de répartition des surfaces couvertes par les domaines de précipitation des hydroxydes en fonction du degré de saturation du béton

En milieu marin, les éléments de béton émergés, situés au-dessus de la zone de marnage, sont ainsi affectés d'un risque de corrosion plus élevé par la norme (classe XS3) et doivent satisfaire des dispositions constructives plus exigeantes. Pour les éléments de béton immergés en permanence (XS2), la norme NF EN 206 [64] est moins sévère car le retour d'expérience collectif montre une quantité de désordres visibles significativement plus faible que dans les zones émergées (XS3). Les simulations réalisées ici concluent effectivement que la part d'hydroxydes ferriques devient négligeable parmi les produits de corrosion formés en zone XS2. Cependant, en conditions de forte saturation, la formation prédominante d'hydroxydes ferreux est associée à une corrosion de cinétique certes plus lente, mais silencieuse car non fissurante. Comme évoqué plus haut, certains auteurs ont alerté la communauté scientifique sur ce phénomène, qui est effectivement prédit par l'approche de simulation proposée dans ce mémoire [83] [84] [85].

II.3. Étude du phénomène de corrosion dans une pile en béton armé partiellement immergée

Le cas d'étude numérique précédent a mis en évidence l'influence du degré de saturation sur la cinétique de corrosion galvanique de l'acier dans le béton ainsi que sur la nature et la cinétique de précipitation des produits de corrosion. Le degré de saturation était cependant considéré comme uniforme dans le volume de béton pour chaque cas de simulation.

L'objectif du nouveau cas d'étude présenté ci-après consiste à étendre les analyses précédentes au cas d'une structure présentant un champ de saturation non uniforme. A cet effet, on considère ici un modèle de pile en béton armé partiellement immergée, qui constitue une problématique fréquente du diagnostic de corrosion des structures. En effet, comme exprimé implicitement par les classes d'agressivité définies dans la norme NF EN 206 [64], ce type de structures présente deux zones caractéristiques où les cinétiques de dissolution d'un site de corrosion active et les produits générés sont radicalement différents :

- La zone immergée en permanence (au-dessous du niveau de la mer) est relativement pauvre en dioxygène, car uniquement alimentée par le dioxygène dissous dans l'eau dont la concentration décroît avec la profondeur. L'amorçage d'un site de corrosion dans cette zone est

vraisemblablement associé à des cinétiques lentes et à la formation d'hydroxydes ferreux (rouille noire ou verte) dont la précipitation n'engendre pas de dégradation notable du béton d'enrobage.

- La zone d'éclaboussure, dite « splash » zone, (au-dessus du niveau de la mer) est plus riche en dioxygène. Un site de corrosion initié dans cette zone présente une cinétique de dissolution bien plus rapide car le renouvellement en dioxygène est assuré aux niveaux des sites passifs voisins des sites actifs. De plus, du fait de l'abondance du dioxygène, les produits de corrosion générés dans cette zone sont le plus souvent expansifs (rouille rouge) et conduisent à une fissuration prématurée du béton.

Certains éléments de structures maritimes sont également soumis au phénomène de marnage (essentiellement en zones océaniques). La zone de marnage présente des caractéristiques similaires à celles de la splash zone.

Les mécanismes de transport des chlorures marins à travers le béton ne sont pas modélisés dans cette section ; on étudie uniquement la phase de propagation de la corrosion. A priori, la corrosion s'initie préférentiellement dans la splash zone car le mécanisme de transport des chlorures y est essentiellement convectif (cycles d'humidification-séchage) et donc plus rapide, les phases d'évaporation conduisant de plus à une accumulation des chlorures. Au contraire, dans la zone immergée, le mécanisme de transport est uniquement diffusif et la corrosion est alors initiée bien plus tardivement. Comme évoqué plus haut, la norme NF EN 206-1, article 4.1 [64], définit trois classes d'exposition pour les ouvrages maritimes associées à des enrobages d'acier minimaux différents : les ouvrages exposés aux embruns marins, sans contact direct avec l'eau de mer (XS1), les ouvrages immergés en permanence (XS2) et enfin, les ouvrages exposés à des projections d'eau ou en zone de marnage (XS3). L'enrobage des aciers, qui constitue une barrière physique à la pénétration des chlorures, est nécessairement plus grand en zone d'éclaboussure (et possiblement de marnage) qu'en zone immergée.

Cependant, les aléas de la construction font qu'un site actif peut être initié de façon prématurée en zone immergée malgré un mécanisme de transport des chlorures plus lent. En effet, un défaut d'enrobage ou un béton de moindre qualité locale (porosité plus grande, teneur en ciment plus faible...) peut affecter considérablement la durée de vie de la structure avant initiation dans ces zones à priori moins sensibles. Ces défauts sont couramment rencontrés dans les ouvrages de grande hauteur (ou profondeur).

II.3.1. Présentation du modèle numérique

La géométrie du modèle numérique 2D de pile en béton armé partiellement immergée est illustrée en Figure II-25. On considère une pile de 6m de hauteur, immergée en mer sur 3m de profondeur et ancrée dans le substrat marin. On distingue alors les deux zones précédemment évoquées : la zone immergée (de 0 à 3m) et la zone d'éclaboussure (de 3 à 6m). L'eau de mer est considérée dans le modèle sur une bande de 1m de largeur.

Dans ce modèle numérique 2D, le volume de béton de la pile est uniquement constitué par le béton d'enrobage qui sépare les armatures verticales de l'environnement extérieur. Même si en réalité, l'enrobage des aciers peut varier entre la zone d'éclaboussure (XS3) et la zone immergée (XS2), un enrobage constant de 6cm est fixé dans ce cas d'étude. Un béton ordinaire d'ouvrage d'art est considéré, présentant une porosité accessible à l'eau de 12% et un coefficient de diffusion effectif des chlorures de $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Dans cette représentation 2D, l'acier est uniquement représenté par une ligne continue tout le long de la pile et séparé du milieu extérieur par le béton d'enrobage. Cette frontière linéique est alors le siège des réactions électrochimiques.

Le transport des différentes espèces impliquées dans le processus de corrosion et de précipitation des oxydes se fait dans le volume de béton d'enrobage et dans le volume d'eau. Les propriétés de transfert (électrique et diffusif) sont bien évidemment différentes entre les deux milieux.

Comme pour l'étude précédente, le transport de l'eau à travers le béton n'est pas modélisé ici ; le terme convectif a donc été négligé dans les équations différentielles de transport. L'apport en dioxygène est alors uniquement diffusif et le transport des espèces ioniques se fait par diffusion et migration sous l'effet du champ électrique induit par la corrosion galvanique.

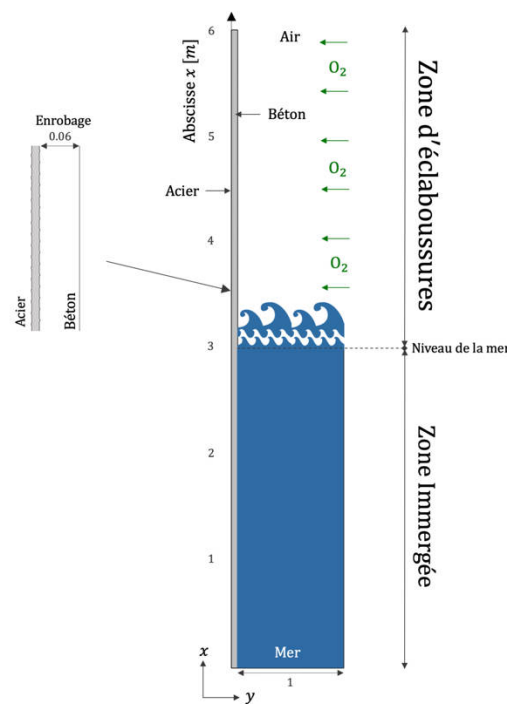


Figure II-25 Modèle géométrique 2D d'une pile en béton armé partiellement immergée

Comme évoqué, le transport de l'eau sous l'effet des cycles d'humidification-séchage n'étant pas modélisé, on considère, en première approximation, un champ de saturation stationnaire et variant uniquement avec la hauteur selon la relation (Eq. II-1) :

$$S_r(x) = 0,7 + (1 - 0,7) \times \frac{1}{1 + \exp(4 \times (x - x_{PI}))} \quad \text{Eq. II-1}$$

Où x est la hauteur [m], sachant que la coordonnée $x = 0 \text{ m}$ est associée au fond marin et $x = 3 \text{ m}$ au niveau de la mer. Cette relation est construite à l'aide d'une fonction sigmoïde, qui peut être considérée comme l'équivalent continu de la fonction de Heaviside. Le choix de cette fonction sigmoïdale permet de faire varier, de façon continue et réaliste, le degré de saturation entre 1 dans la partie immergée et 0,7 dans la partie haute de la zone aérienne de la structure. Le paramètre x_{PI} contrôle la position du point

d'inflexion (PI) de la sigmoïde, il est pris égal à 4 m dans ce cas d'étude. Le paramètre « 4 » de la sigmoïde contrôle quant à lui l'étendue de la zone de transition entre $S_r = 1$ et $S_r = 0,7$. La Figure II-26 à gauche présente le profil de saturation ainsi généré. Selon les paramètres choisis ici, la zone de transition entre $S_r = 1$ et $S_r = 0,7$ s'étend sensiblement de $x = 3$ m à $x = 5$ m et la saturation est à peu près uniforme entre 5 m et 6 m de hauteur (dans la partie aérienne).

Ce profil de saturation simulé implique des champs variables de propriétés de transfert (électrique et diffusif) dans le béton. La résistivité électrique ρ et les coefficients de diffusion effectifs associés aux différentes espèces prises en compte varient donc également le long de la pile selon les relations développées dans le chapitre 1. Les différents champs de propriétés de transfert ainsi générés le long de la pile et dépendant du champ de saturation sont illustrés dans la Figure II-26.

La résistivité du béton (en gris) varie de 90 $\Omega.m$ en zone immergée à près de 240 $\Omega.m$ au-dessus de 5m. Le coefficient de diffusion du dioxygène (en vert) est environ 4000 fois plus faible dans un béton saturé (zone immergée) que dans un béton plus sec (70% de saturation au-dessus de 5m), respectivement $4,7.10^{-12}$ m^2/s contre $2,1.10^{-8}$ m^2/s . La variation est moins importante concernant le coefficient de diffusion effectif des ions hydroxydes (en bleu) et ferreux (en rouge), en moyenne 2,3 fois plus grand dans la partie immergée que dans la partie partiellement saturée. La cinétique de renouvellement du dioxygène est donc fortement ralentie en zone immergée car la diffusion du gaz se fait uniquement dans les pores saturés du béton. A l'inverse, la cinétique de transport des produits de corrosion primaires est plus lente en zone émergée de par la discontinuité de la phase liquide.

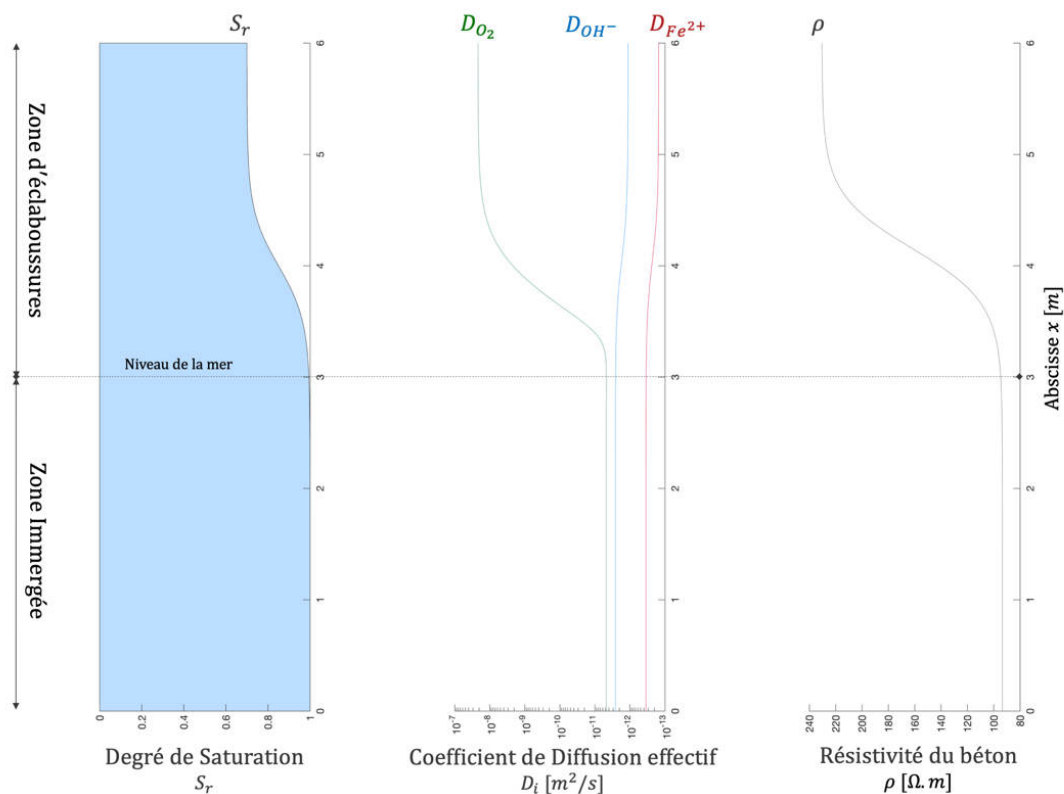


Figure II-26 Champs simulés de saturation et des paramètres de transfert du béton le long de la pile immergée

Les propriétés de transfert de l'eau de mer sont considérées constantes dans tout le volume et consignés dans le Tableau II-1 ci-dessous :

Paramètre	Valeur	Unité
ρ	0,2	$\Omega.m$
D_{O_2}	$2,5.10^{-9}$	m^2/s
D_{Fe}	$0,71.10^{-9}$	m^2/s
D_{OH}	$5,3.10^{-9}$	m^2/s

Tableau II-1 Propriétés de transfert dans l'eau de mer

On note que la résistivité électrique de l'eau de mer est de 2 à 3 ordres de grandeur plus faible que la résistivité du béton ; le transfert électrique par les porteurs de charges ioniques est donc facilité dans l'eau. Le coefficient de diffusion du dioxygène dans l'eau de mer est naturellement plus faible que son coefficient de diffusion effectif dans le béton émergé, où le transport diffusif se fait essentiellement à travers la phase gazeuse de la porosité ; à l'inverse, il est plus grand que son coefficient de diffusion effectif dans le béton immergé de par l'effet du réseau poreux sur le transport.

Les équations constituant le modèle et le couplage entre les différentes variables d'état (potentiel, concentration...) sont identiques aux simulations de la section précédente. Les seules différences entre ces 2 cas d'études résident dans les paramètres physiques utilisés, la prise en compte d'un champ de saturation hétérogène et les conditions aux limites appliquées.

La Figure II-27 représente schématiquement les différentes variables du modèle multi-physique développé ici. Les densités de courant anodique i_a et cathodique i_c , respectivement imposées comme conditions aux limites relatives aux zones d'acier actif et d'acier passif, sont formulées à partir de l'expression de Butler-Volmer en électrodes réversibles. Le comportement électrochimique de l'acier (actif ou passif) est ainsi relié aux concentrations locales des espèces impliquées dans le processus de corrosion, à savoir le dioxygène dissous dans la solution interstitielle du béton $[O_2]$, les concentrations en hydroxydes $[OH^-]$ et en cations métalliques $[Fe^{2+}]$. Les comportements électrochimiques des zones d'acier actives et passives varient ainsi en temps et en espace.

Le flux d'ions ferreux $J_{Fe^{2+}}$ produit au niveau du site de corrosion est relié à la densité de courant anodique par la relation (Eq. I-138). Par ailleurs, le flux d'ions hydroxydes J_{OH^-} produit aux niveaux des sites passifs est relié à la densité de courant cathodique par l'équation (Eq. I-137). Le flux de dioxygène J_{O_2} consommé au niveau du ferrailage passif est également couplé à i_c par la relation (Eq. I-113).

L'apport en dioxygène est assuré aux frontières du domaine de calcul en contact avec l'atmosphère. La surface extérieure de la zone de béton émergée est directement en contact avec l'atmosphère, laquelle présente une concentration en dioxygène de $8,73 \text{ mol/m}^3$ d'air. La surface de béton de la zone immergée est en contact avec l'eau de mer, elle-même en contact avec l'atmosphère. La concentration en dioxygène dissous dans l'eau de mer est évaluée à 3% de la concentration atmosphérique soit $0,26 \text{ mol/m}^3$ d'eau. Les autres frontières du modèle sont associées à des conditions d'isolation ($J_n =$

0). Enfin, avant initiation de la corrosion, le pH du béton est fixé à 12,5 dans tout le volume. Le pH de l'eau de mer est maintenu constant à 8.

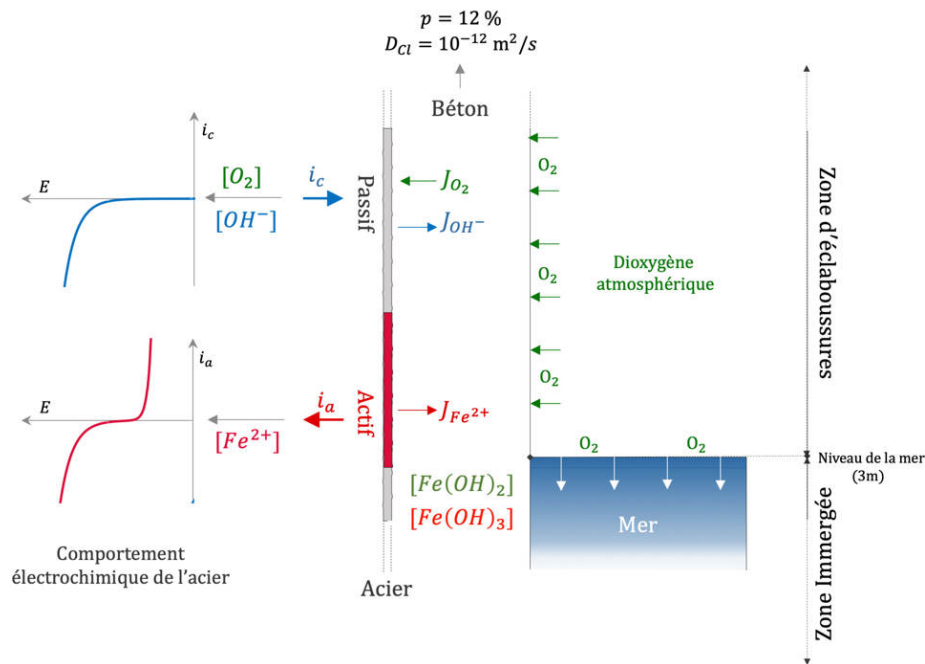


Figure II-27 Représentation schématique des différentes variables et conditions aux limites du problème

Trois scénarios de corrosion sont étudiés ci-après :

- Scénario 1 : corrosion localisée de l'acier dans la zone d'éclaboussure, correspondant à la classe d'exposition XS3 relative à la norme NF EN 206-1 (Figure II-28 à gauche). Ce scénario est le plus probable au vu des cinétiques plus rapides de transfert des chlorures et plus généralement de l'observation empirique du phénomène. Un site de corrosion de 20cm est localisé à 1m au-dessus du niveau de la mer.
- Scénario 2 : corrosion localisée de l'acier dans la zone immergée, correspondant à la classe d'exposition XS2 relative à la norme NF EN 206-1 (Figure II-28 à droite). Ce scénario est moins probable que le scénario 1 mais a déjà été largement observé par la communauté scientifique. Un site de corrosion de 20cm est localisé à 1,5m au-dessous du niveau de la mer.
- Scénario 3 : corrosion uniforme de l'acier à l'état passif (Figure II-25 Modèle géométrique 2D d'une pile en béton armé partiellement immergée). Les chlorures n'ont pas encore atteint l'armature. Ce scénario correspond à un cas de figure antérieur, au sens chronologique, aux scénarios précédents.

Toutes les simulations numériques ont été réalisées en régime instationnaire mais ces différents scénarios ont été comparés pour une seule échéance de temps (5 ans), les conclusions qualitatives étant identiques au cours du temps.

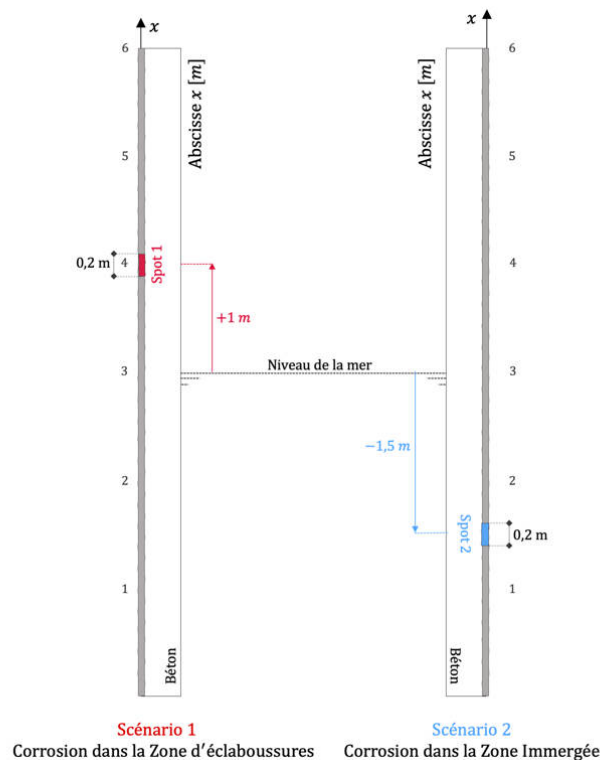


Figure II-28 Modèles géométriques associés aux 2 scénarios de corrosion localisée

II.3.2. Cinétique de dissolution de l'acier et de propagation de la corrosion

Le champ simulé des densités de courant locales le long de l'armature est présenté dans :

- La Figure II-29 pour le scénario 1,
- La Figure II-30 pour le scénario 2,
- La Figure II-32 pour le scénario 3.

Dans ces figures, les densités de courant anodique (dissolution) sont illustrées en rouge et les densités de courant cathodique en bleu. Pour les systèmes de corrosion localisée (scénarios 1 et 2), les distributions de la concentration massique en hydroxydes de fer II (en vert) et III (en rouge) sont également représentées en partie de droite des figures. Pour le scénario 3 (acier uniformément passif), la cinétique de précipitation étant négligeable, il a été jugé plus pertinent d'illustrer la variation spatiale de la disponibilité en dioxygène à l'interface acier-béton le long de l'armature (partie de gauche de la Figure II-32).

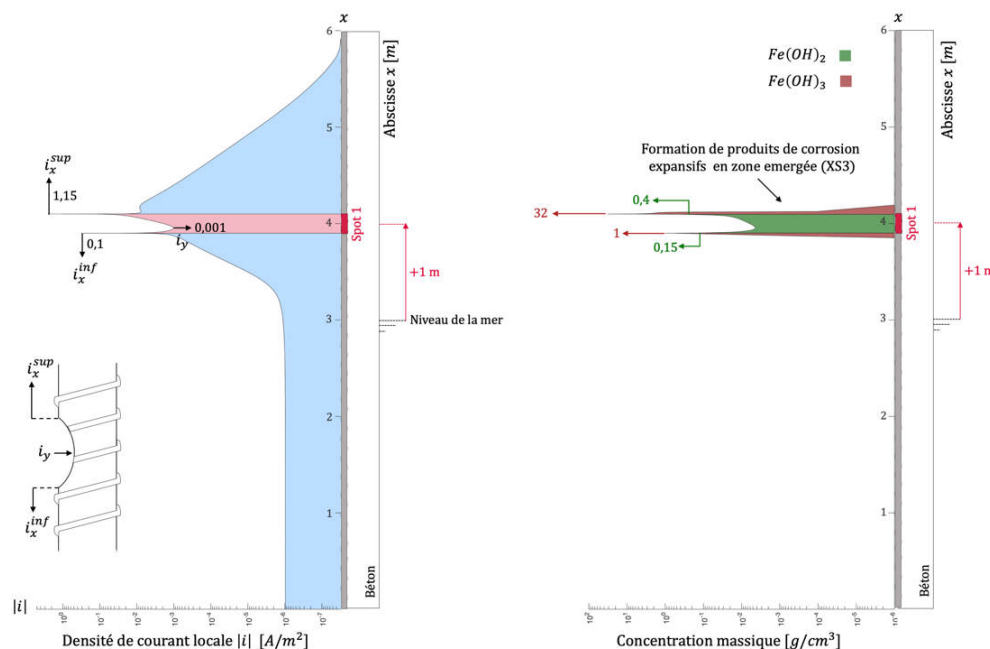


Figure II-29 Distribution spatiale de la densité de courant locale (à gauche – courant anodique en rouge et cathodique en bleu) et de la concentration massique en hydroxydes de fer (à droite- ferreux en vert et ferriques en marron) le long de l'armature pour le scénario de corrosion 1

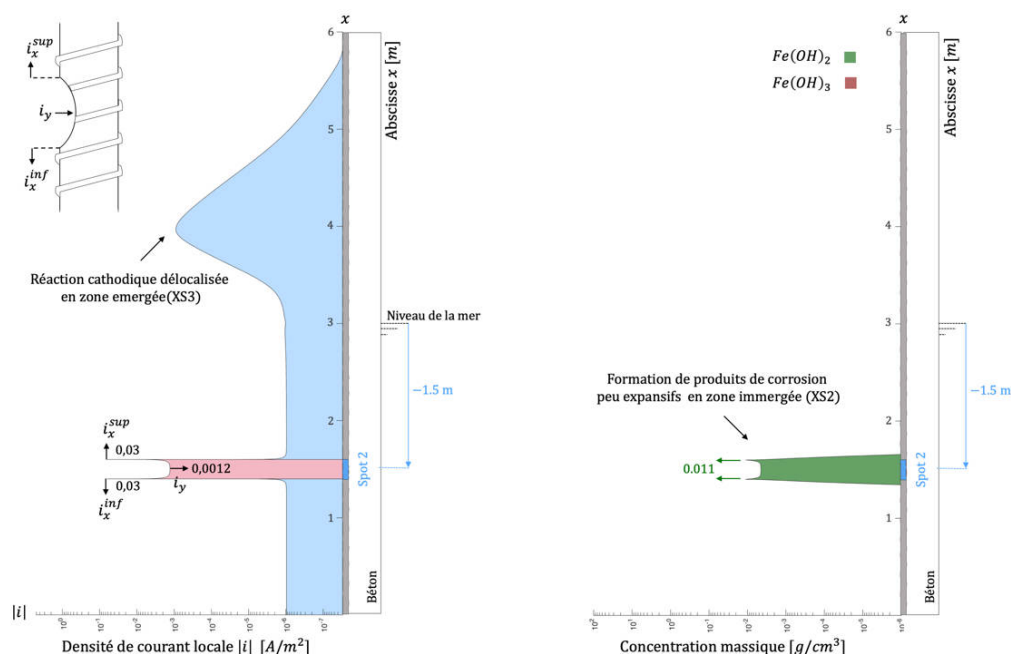


Figure II-30 Distribution spatiale de la densité de courant locale (à gauche – courant anodique en rouge et cathodique en bleu) et de la concentration massique en hydroxydes de fer (à droite- ferreux en vert et ferriques en marron) le long de l'armature pour le scénario de corrosion 2

Le courant de corrosion total (intégrale de la densité de courant anodique locale, correspondant à l'aire en rouge) est environ 5 fois plus fort pour le scénario de corrosion localisée 1 (XS3) en comparaison du scénario 2 (XS2), respectivement $17 \mu A/cm$ contre $3,3 \mu A/cm$. On rappelle ici que la géométrie 2D du problème génère des courant de corrosion en A/m, du fait de l'intégration de la densité de courant sur une ligne et non une surface. En effet, le dioxygène, indispensable à la réaction cathodique, est

disponible en grande quantité au niveau des sites passifs voisins du site de corrosion initié dans la zone XS3. A l'inverse, pour le scénario 2, les conditions anaérobies autour du site actif dans la zone immergée provoquent une délocalisation de la réaction cathodique vers des zones plus riches en dioxygène, expliquant le pic de courant cathodique en zone XS3, loin du site actif. Les électrons produits au niveau du site actif sont alors consommés par l'acier passif de la zone émergée.

La Figure II-31 illustre la distribution des lignes de courant dans le volume de béton et dans l'eau de mer pour les deux scénarios de corrosion localisée. Le diamètre des lignes de courant est proportionnel à la norme de la densité de courant locale. Un facteur 6 a cependant été appliqué entre les deux scénarios du fait de la différence importante de cinétique ; l'épaisseur des lignes de courant émises par le site de corrosion dans la zone émergée a donc été fortement réduite par rapport à la réalité.

On remarque que le siège de la réaction cathodique maximale ne dépend pas réellement de la position du site de corrosion mais de la disponibilité en dioxygène ; dans les deux cas, la cinétique de réduction du dioxygène est maximale en zone XS3 et les lignes de courant galvanique sont orientées en direction des zones riches en dioxygène. La différence entre les cinétiques de corrosion obtenues dans ces 2 scénarios tient alors à la distance parcourue par ces lignes de courant. Dans le scénario 1, les échanges galvaniques sont réalisés avec des zones passives très proches, la résistance électrolytique est alors minimale et le courant de corrosion maximisé. Dans le scénario 2, les lignes de courant parcourent une grande distance pour rallier les sites cathodiques, résultant en une résistance électrolytique plus élevée et un courant de corrosion plus faible.

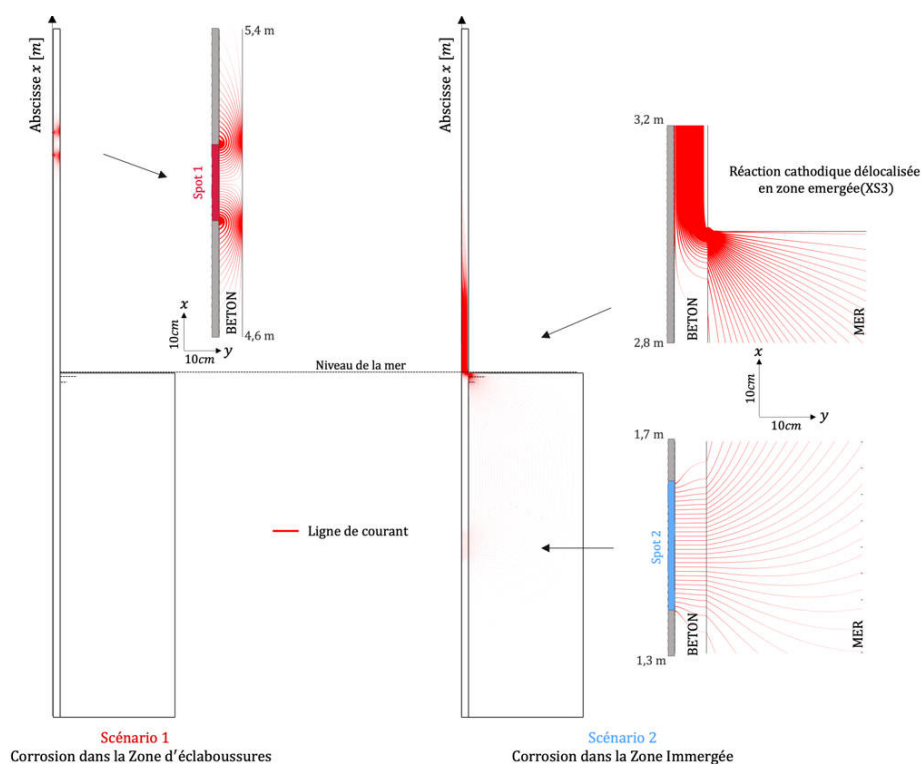


Figure II-31 Distribution des lignes de courant dans le volume de béton et d'eau de mer pour le scénario de corrosion 1 (à gauche) et 2 (à droite)

La distribution du courant de corrosion est également différente entre les deux scénarios étudiés ; un site de corrosion ne se propage donc pas de la même façon en fonction de l'endroit où il a été initié. Les

courants de propagation longitudinale supérieure i_x^{sup} et inférieure i_x^{inf} ainsi que le courant de propagation transversale i_y ont été renseignés sur les graphiques des Figure II-29 et Figure II-30.

Un site initié en zone immergée XS2 se propage longitudinalement à la même vitesse en parties supérieure et inférieure ($i_x^{sup} = i_x^{inf} = 0,03 \text{ A/m}^2$). A l'inverse, on constate une dissymétrie de ces vitesses de propagation longitudinale pour le scénario 1 ; la zone corrodée se propage environ 10 fois plus vite vers le haut que vers le bas de l'armature ($i_x^{sup} = 1,15 \text{ A/m}^2$ contre $i_x^{inf} = 0,1 \text{ A/m}^2$). De plus, le courant de propagation transversale i_y associé à la réduction du diamètre de l'acier est similaire dans les deux configurations (respectivement 1.10^{-3} A/m^2 pour le scénario 1 et $1,2.10^{-3} \text{ A/m}^2$ pour le scénario 2). La seule différence réside dans la position de ce minimum local qui est parfaitement symétrique en zone immergée alors qu'il est décentré vers le bas en zone émergée. Le rapport des vitesses de propagation longitudinale et transversale est donc bien plus grand pour un acier dépassivé dans la zone XS3 ; le site de corrosion se propage 100 (frontière inférieure) à 1000 fois (frontière supérieure) plus vite en surface qu'en profondeur, produisant ainsi une quantité significative d'hydroxydes ferriques de nature à induire une fissuration rapide du béton d'enrobage. A l'inverse, ce ratio est bien plus faible pour un site actif initié dans la zone immergée XS2 ; la distribution du courant de corrosion y est parfaitement symétrique et la vitesse de consommation transversale (perte de section) de l'acier n'est que 25 fois plus faible que sa vitesse de consommation surfacique. De plus, comme évoqué à plusieurs reprises, les oxydes produits en zone XS2 ne sont pas propices à la fissuration du béton d'enrobage.

Ces observations soulignent une fois encore le rôle prépondérant du dioxygène et de sa distribution dans la structure corrodée. En effet, l'acier passif dans la zone immergée participe très peu au processus de corrosion ; son potentiel de corrosion $E_{corr,P}$ étant très proche du potentiel de corrosion de l'acier actif $E_{corr,A}$. Pour le scénario 2, les frontières inférieure et supérieure du spot de corrosion vont donc échanger uniquement avec les sites passifs de la zone émergée, plus riches en dioxygène. La distance à parcourir par les porteurs de charges ioniques est donc similaire pour les deux frontières et la distribution du courant de corrosion est parfaitement symétrique.

A l'inverse, pour le scénario 1, la partie inférieure du site actif échange avec des sites passifs inférieurs où la concentration en dioxygène dissous est plus pauvre. Les sites passifs situés en partie haute de l'ouvrage, plus riches en dioxygène, échangent avec la frontière supérieure du site anodique. Ce gradient de concentration dans la zone émergée entre les parties inférieure et supérieure explique la distribution de courant de corrosion fortement dissymétrique. Pour les deux scénarios, les courants de propagation transversale sont identiques car la zone centrale du spot échange avec les sites passifs les plus éloignés dans la structure.

Avant l'initiation de la corrosion (Figure II-32), l'acier est dans son domaine de passivation et la dissolution de l'acier devrait s'opérer à des cinétiques très lentes ($i_{corr} \sim 10^{-4} \text{ A/m}^2$). Cependant, dans le cas d'une structure partiellement immergée, le comportement électrochimique de l'acier passif n'est plus totalement uniforme. En effet, ce comportement est particulièrement sensible à la concentration en dioxygène dissous à l'interface acier-béton. Dans ce type d'ouvrage, il s'établit un gradient de concentration en dioxygène entre la zone émergée, riche en dioxygène, et la zone immergée, plus pauvre ; on parle alors de **pile de concentration**. La diminution de la concentration en dioxygène conduit à une baisse conjuguée du potentiel réversible E_{O_2} (qui se rapproche donc du potentiel de l'électrode réversible de fer E_{Fe}) et de la densité de courant d'échange i_{O_2} de l'électrode de dioxygène. Le potentiel de corrosion de l'acier passif E_{corr} dans la zone immergée chute alors vers des potentiels très

électronégatifs. Cette hétérogénéité dans le comportement électrochimique de l'acier conduit à l'établissement d'une pile galvanique entre la partie basse de l'ouvrage et la partie haute. L'armature dans la zone immergée constitue l'anode de ce système galvanique et fournit des électrons à l'acier de la partie émergée, qui sont consommés par réduction du dioxygène présent en quantité suffisante. On note que le courant de corrosion local dans la partie immergée est cependant très faible en comparaison d'un couplage galvanique induit par la dépassement locale de l'acier ($5.10^{-4} A/m^2$ contre $0,03 A/m^2$ au maximum pour le scénario 2 et $1,15 A/m^2$ pour le scénario 1). La cinétique de corrosion obtenue dans ce dernier scénario ($5.10^{-4} A/m^2$) est ainsi négligeable, puisqu'elle s'apparente à une perte d'épaisseur de l'ordre de $0,5 \mu m/an$.

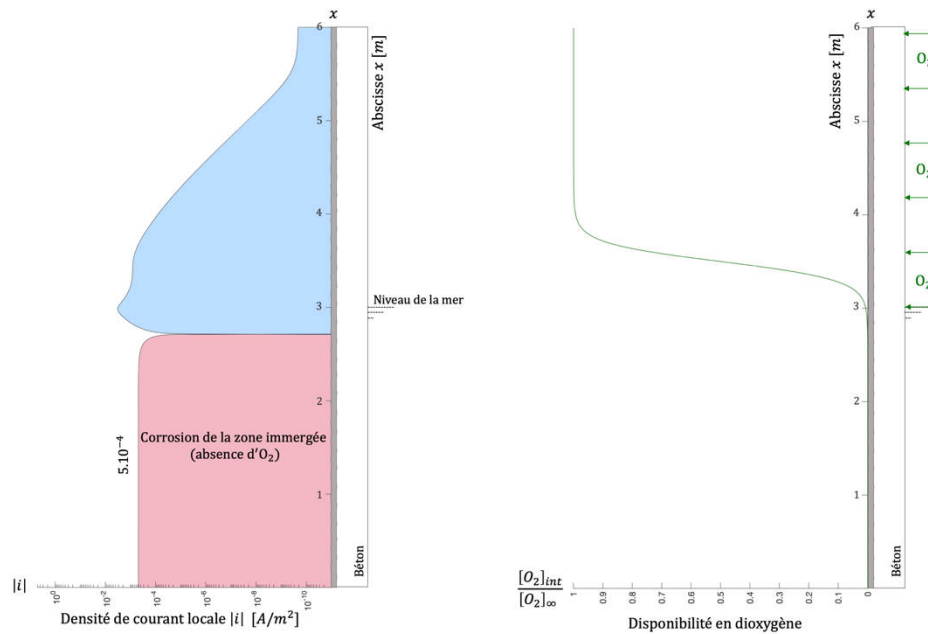


Figure II-32 Distribution spatiale de la densité de courant locale (à gauche – courant anodique en rouge et cathodique en bleu) et de la disponibilité en dioxygène (à droite) le long de l'armature pour le scénario de corrosion 3 (acier entièrement passif)

II.3.3. Détectabilité d'un site actif de corrosion

Comme évoqué précédemment, le diagnostic de corrosion des structures en béton armé s'appuie usuellement sur une observable simple : le champ de potentiel mesurable en surface de la structure. L'interprétation classique d'un champ de potentiel mesuré consiste à identifier la présence de forts gradients locaux, signature d'une corrosion localisée (ou galvanique) sous-jacente. Une hétérogénéité locale observée sur une carte de potentiel résulte en effet le plus souvent d'une dépassement locale du ferrailage, associé à une cinétique de dissolution rapide du métal. Les connaissances empiriques des experts du domaine, supportées par les simulations préliminaires présentées dans les cas d'étude précédents, montrent que l'existence de gradients de potentiel en surface est très sensible au degré de saturation en eau du béton. En particulier, les bétons saturés en eau tendent à gommer les gradients de potentiel en surface. Dans le cas d'étude analysé ici, la saturation n'est pas homogène variant de 100% en zone immergée à 70% en zone sèche. Ici, l'objectif consiste alors à étudier l'influence de ce champ de saturation hétérogène sur la détectabilité d'un site de corrosion pour les 3 scénarios de corrosion discutés plus haut.

La Figure II-33 à gauche représente les champs de potentiel dans le volume de béton obtenus pour les scénarios 1 et 2. Pour plus de lisibilité, ces champs sont représentés ici dans des sous-domaines environnant les sites de corrosion. Dans la partie droite de la Figure II-33, on présente les profils de potentiel simulés, observables à la surface du béton pour les 3 scénarios étudiés : corrosion localisée en zone émergée XS3 (en rouge), corrosion localisée en zone immergée XS2 (en bleu) et ferrailage entièrement passif (en gris).

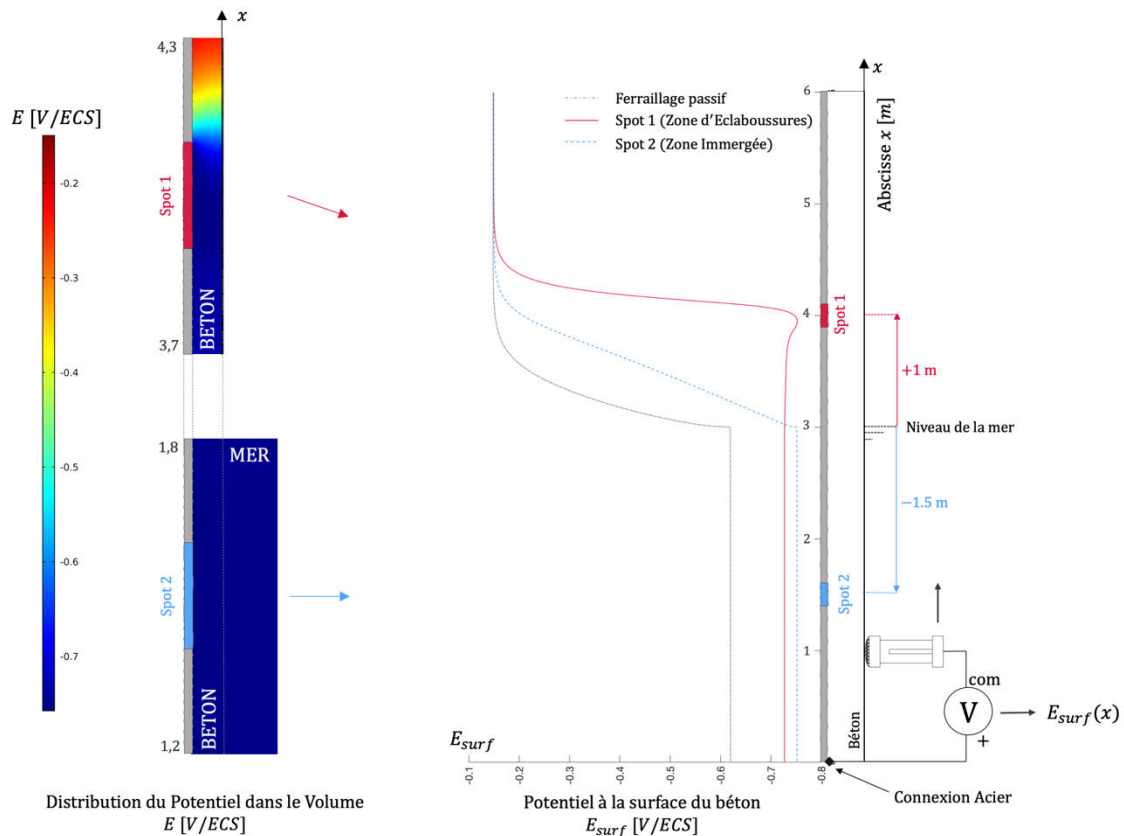


Figure II-33 Champs de potentiel dans le volume de béton pour les scénarios 1 et 2 (à gauche) et profils de potentiel observables en surface du béton pour les 3 scénarios étudiés (à droite)

Avant l'initiation de la corrosion (scénario 3), la mesure de potentiel le long de l'ouvrage met en évidence plusieurs zones :

- Dans la zone immergée (entre 0 et 3m), le potentiel en surface est uniforme, autour de -620 mV/ECS . Cette valeur très électronégative est de l'ordre de grandeur de ce que l'on pourrait mesurer au droit d'un site actif de corrosion, mais l'absence de gradient ne va pas dans le sens d'une corrosion localisée. La concentration en dioxygène au niveau de l'interface acier-béton est très faible et le comportement électrochimique de l'acier passif est donc homogène.
- Dans la zone émergée proche du niveau de la mer (entre 3m et 4m), le potentiel augmente fortement de près de $+470 \text{ mV/ECS}$ sur une courte distance (environ 1m). Même si aucun puits de potentiel n'apparaît clairement dans cette zone (variation monotone), ce gradient de potentiel peut être facilement interprété comme traduisant l'existence d'un système de corrosion galvanique. En réalité, ce gradient de potentiel résulte uniquement de la variation forte du degré de saturation en eau et de son impact sur la diffusion du dioxygène à travers l'enrobage. La concentration en dioxygène est minimale sous le niveau de la mer et maximale en partie haute

de l'ouvrage, entraînant une hétérogénéité du comportement électrochimique de l'acier passif selon la hauteur.

- Dans la zone émergée sèche (au-dessus de $4m$), le potentiel observable en surface est uniforme, autour de $-150\text{ mV}/ECS$, caractéristique d'une absence de corrosion localisée de par le potentiel peu électronégatif de l'acier et l'absence de gradient dans cette zone.

Après initiation de la corrosion (scénarios 1 et 2), le champ de potentiel de surface est perturbé par la création du système de corrosion galvanique. Pour les scénarios 1 et 2, on observe également l'influence du degré de saturation sur le potentiel mesuré en surface et les 3 zones précédemment décrites. Cependant, on remarque immédiatement qu'il est très difficile de détecter un site de corrosion initié dans la zone immergée (XS2) car le profil de potentiel mesuré en surface est homogène et ne présente de fait aucun gradient. On note tout de même une différence par rapport au scénario 3 (acier entièrement passif), à savoir une valeur de potentiel encore plus électronégative, autour de $-750\text{ mV}/ECS$; en effet, dans le cas du scénario 2, la concentration locale en dioxygène en zone XS2 est encore plus faible que dans le scénario 3, car entièrement consommé par la faible réaction cathodique qui s'y produit.

En revanche, on note la présence d'un puits de potentiel assez net au droit du site actif de corrosion initié dans la zone émergée (XS3), facilitant ainsi sa détection dans le cadre d'un diagnostic non destructif. Cependant, le profil de potentiel de part et d'autre du site de corrosion n'est pas symétrique. La variation de potentiel est relativement faible en partie basse du site actif. Le béton étant plus humide au-dessous du site anodique, les réactions cathodiques consomment une quantité d'oxygène difficilement renouvelée et induisant une chute de potentiel. Ce phénomène induit donc une certaine uniformisation du champ de potentiel en partie basse du modèle, qui s'étend au-dessus du niveau de la mer jusqu'à une zone située légèrement sous le site actif (entre 0 et $3,80\text{ m}$). Cette caractéristique n'est pas observable dans les deux autres scénarios de corrosion (2 et 3).

A l'inverse, les réactions cathodiques se produisant au-dessus du site anodique consomment une quantité de dioxygène facilement renouvelée de par des conditions de saturation du béton plus favorables. Ainsi, les valeurs de potentiel des sites passifs en partie supérieure sont plus élevées. Le gradient du champ de potentiel en partie haute du site actif est alors bien plus fort avec une augmentation de près de $+600\text{ mV}/ECS$ sur une distance de moins de 30 cm ($-750\text{ mV}/ECS$ au centre du site actif contre $-150\text{ mV}/ECS$ en zone sèche).

II.3.4. Acidification du béton

Les cas d'étude précédents ont montré que le processus de corrosion galvanique engendrait une hétérogénéité du champ de pH dans volume de béton. Les Figure II-34 et Figure II-35 présentent les champs de pH obtenus, respectivement lors des simulations des scénarios 1 et 2, dans le volume du béton d'enrobage (à gauche) et à l'interface acier-béton (à droite). Le scénario 3 (ferrailage passif) est également représenté dans les deux figures sur le champ de pH à l'interface (en gris).

Une simple pile de concentration en dioxygène (scénario 3) génère des cinétiques de production et de consommation des ions hydroxydes négligeables en comparaison de celles observées dans les systèmes de corrosion localisée pour la même échéance de temps. Le pH du béton reste donc relativement stable avant l'initiation de la corrosion par les chlorures, autour de 12,5 (lignes grises uniformes sur les graphiques à droite des figures). A noter que les phénomènes liés à la lixiviation du béton en zone

immergée n'ont pas été modélisés ici ; ces mécanismes physico-chimiques auront tendance à réduire la pH du béton en contact avec l'eau de mer, moins basique (pH autour de 8).

Pour les scénarios 1 et 2, on constate une acidification du béton au droit du site de corrosion. Les ions ferreux générés par l'acier actif se retrouvent localement en excès par rapport aux ions hydroxydes présents initialement dans la solution porale du béton. Les ions OH^- qui assurent l'alcalinité de la solution interstitielle sont alors directement consommés par la réaction de précipitation des hydroxydes de ferreux et ferriques entraînant une acidification locale du béton. L'acidification est légèrement plus marquée pour un site actif initié en zone émergée car la cinétique de dissolution de l'acier et donc de formation d'ions ferreux est plus rapide ; le pH chute à 11,8 pour un site actif initié en zone XS3 contre 12,1 pour une initiation en zone immergée XS2.

De plus, quel que soit le scénario considéré, le béton de la zone émergée au droit du ferrailage passif voit son pH augmenter sous l'effet de la production d'ions hydroxydes non consommés par la réaction de précipitation des hydroxydes de fer. Cette alcalinisation du béton est donc délocalisée par rapport au site de corrosion dans le cas du scénario 2.

Dans le cas du scénario 2, l'interface acier-béton de la zone immergée subit une acidification généralisée (en plus de l'acidification localisée près du site actif). Cette zone de la structure est en effet très pauvre en dioxygène et la cinétique de réaction cathodique est nécessairement très lente. La faible quantité d'hydroxydes produits au niveau de ces sites passifs migre vers l'anode en passant par l'eau de mer moins résistive ; ce phénomène entraîne une faible acidification.

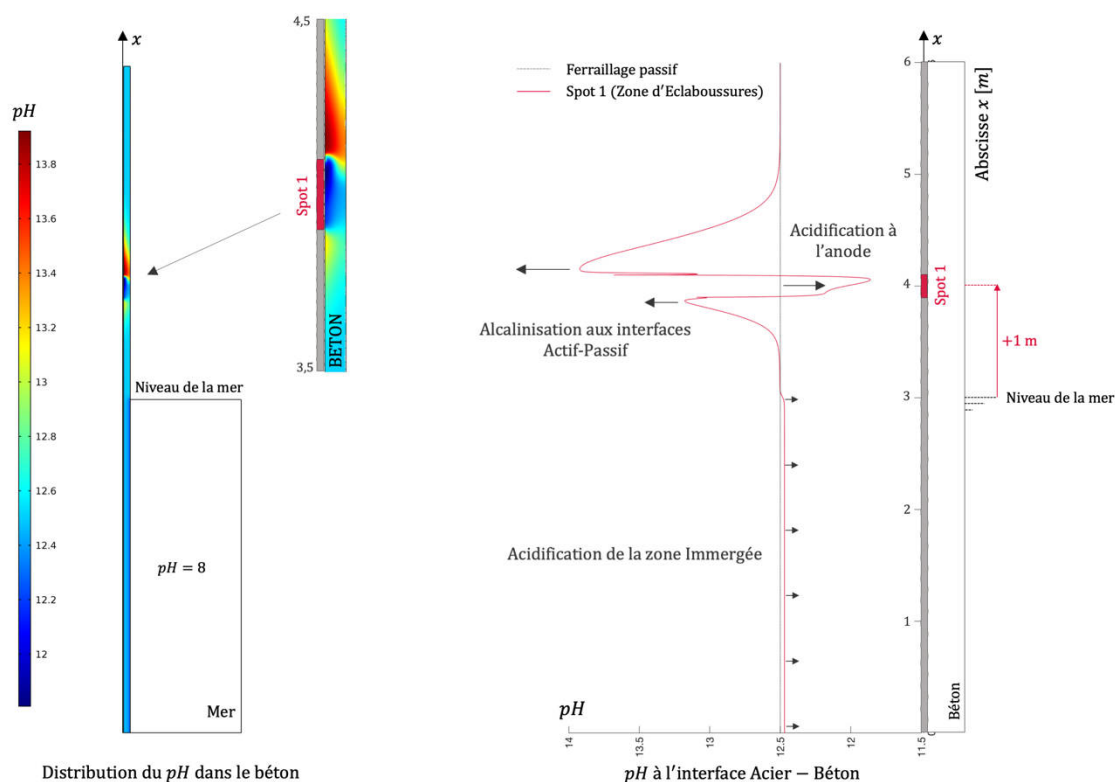


Figure II-34 Champ de pH dans le béton (à gauche) et à l'interface Acier-Béton (à droite) pour le scénario de corrosion 1

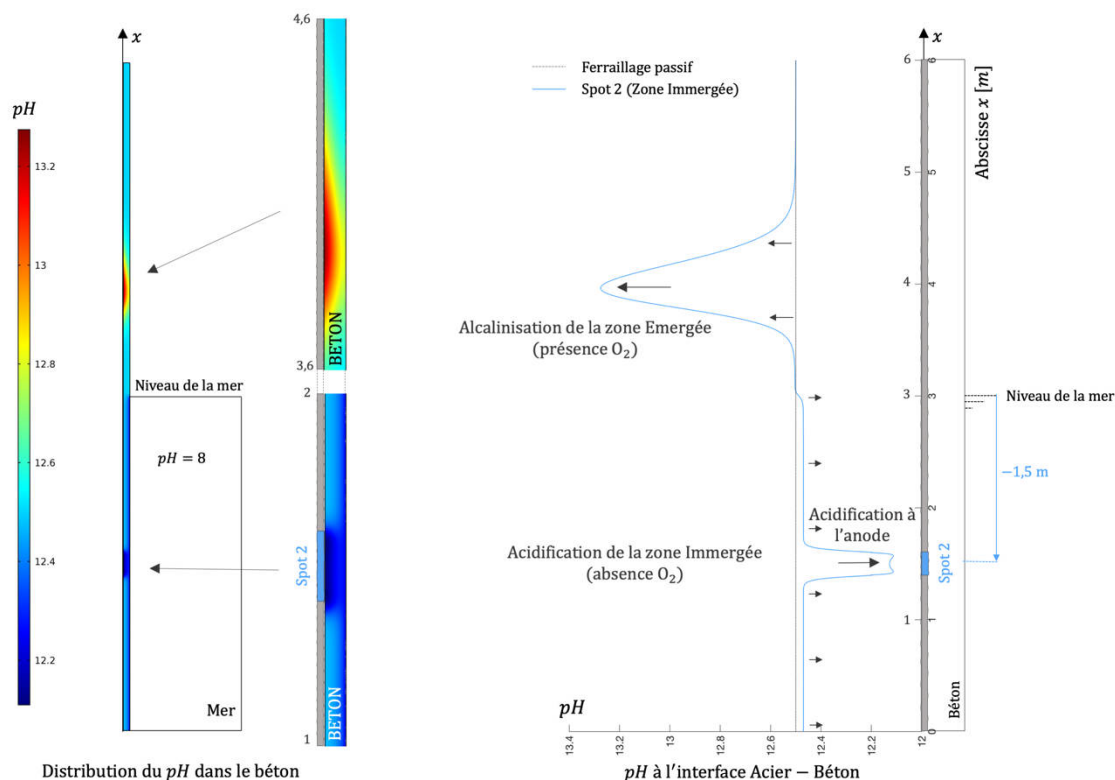


Figure II-35 Champ de pH dans le béton (à gauche) et à l'interface Acier-Béton (à droite) pour le scénario de corrosion 2

II.3.5. Nature des produits de corrosion et cinétique de précipitation

Les sections précédentes ont montré que le processus de corrosion galvanique de l'acier conduisait à une distribution hétérogène des produits de corrosion primaires dans le volume de béton. Le diagramme de Pourbaix de l'acier étant directement relié au pH et à la concentration en cations métalliques, ce concept théorique doit être généralisé à l'ensemble du volume de béton. Chaque point du modèle est donc nécessairement associé à son propre diagramme de Pourbaix ; selon les points du domaine de calcul, les domaines de stabilité thermodynamique des différentes espèces en solution sont alors plus ou moins étendus.

Dans un premier temps, l'étude de l'équilibre thermodynamique des produits de corrosion a été réalisée en 1D (le long de l'acier) pour le scénario de corrosion 2 (Figure II-36). La démarche étant identique pour le scénario 1, il a été jugé plus intéressant de comparer directement la distribution spatiale des domaines de prédominance thermodynamique des produits de corrosion générés par les systèmes de corrosion localisée 1 et 2 (Figure II-37)

A l'instar de la Figure II-13 pour le deuxième cas d'étude numérique, la Figure II-36 présente les variations des frontières d'équilibre en potentiel (E_2 , E_3 , E_7 , et E_8) et en pH (pH_1 et pH_2) le long de l'armature, dues aux concentrations locales en cations métalliques et aux valeurs de pH local issues de la simulation numérique à un instant donné. La codification de ces frontières d'équilibre reprend celle utilisée dans le chapitre 1.

La Figure II-36 affiche également les distributions spatiales des valeurs effectives de potentiel et de pH le long de l'armature. On compare alors, point par point, le potentiel local (E) et le pH local aux

différentes frontières d'équilibre du diagramme de Pourbaix local. On note que, le pH effectif étant supérieur en tous points à la frontière pH_1 , délimitant les domaines des hydroxydes de fer II et des ions ferreux, seules les frontières situées à droite de pH_1 dans le diagramme ont été représentées. Le potentiel de l'acier (en noir) est comparé aux potentiels d'équilibre E_7 (en rouge), E_2 (en jaune), E_8 (en orange) et E_3 (en vert). Le pH à l'interface acier-béton (en noir) est quant à lui comparé aux frontières verticales pH_1 (en cyan) et pH_2 (en bleu). La juxtaposition de ces deux informations permet ainsi de définir, point par point, la nature de la forme prédominante du fer. Les concentrations massiques en hydroxydes ferreux et ferriques sont alors évaluées en couplant ces aspects thermodynamiques à la cinétique de précipitation.

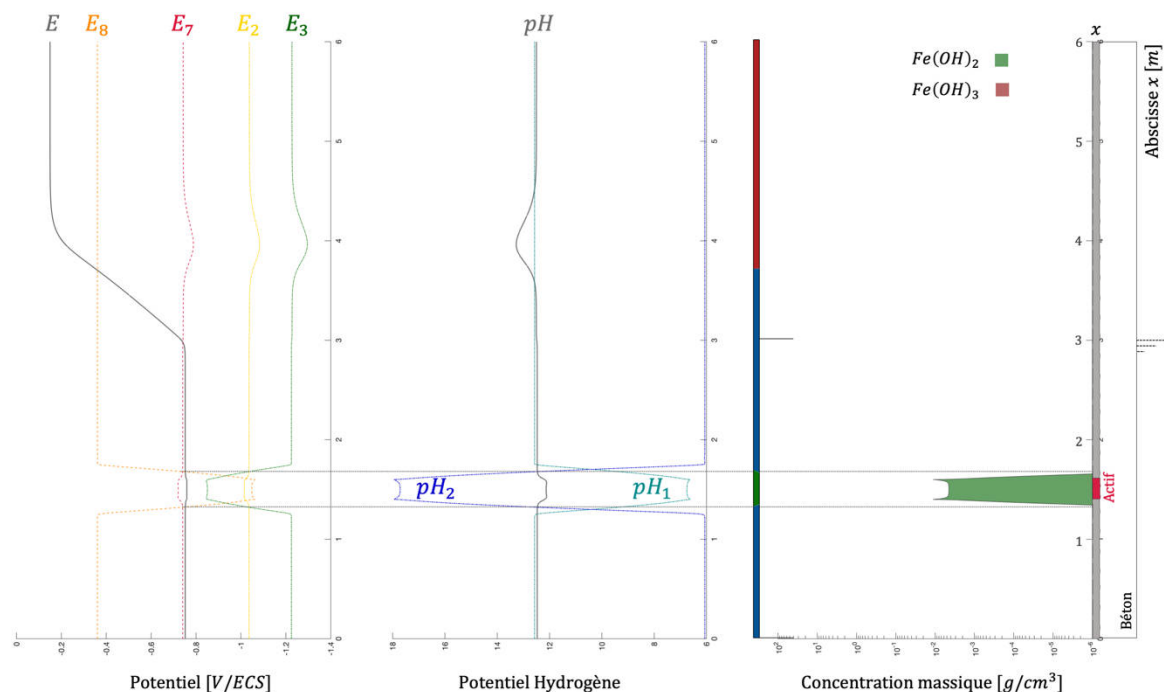


Figure II-36 Représentation 1D du potentiel de l'acier et du pH le long de l'armature vis à vis des frontières d'équilibre variables du diagramme de Pourbaix et Distribution longitudinale de la concentration massique en hydroxydes de fer II et III dans le cas du scénario de corrosion 2

Les hydroxydes ferreux sont thermodynamiquement stables au niveau du site de corrosion. Cette région de stabilité des hydroxydes de fer II est centrée par rapport au site de corrosion et s'étale sur environ 40 cm le long de l'armature. En effet, le potentiel est bien compris entre E_7 (en rouge) et E_8 (en orange) tandis que le pH est contenu entre les frontières pH_1 (en cyan) et pH_2 (en bleu). La concentration massique en hydroxyde de fer II est maximale à l'interface actif-passif, zone spécifique où la cinétique de dissolution du fer est la plus rapide.

A l'inverse, les hydroxydes ferriques sont stables dans la zone émergée plus riche en dioxygène (au-dessus de 3,7 m). En effet, le potentiel est supérieur à E_8 (en rouge) pour un pH plus basique que pH_2 (en bleu). Par contre, la cinétique de précipitation est très faible (non visible sur le graphe) dans cette zone de la structure car les ions ferreux générés au niveau du site actif en zone XS2 sont directement consommés par la réaction de précipitation des hydroxydes ferreux. Dans le reste de la structure, les ions hypoferrites constituent l'espèce stable au sens thermodynamique. Le pH est supérieur à pH_2 (en

bleu) et le potentiel de l'acier est inférieur à E_8 (en orange). Les produits de corrosion restent alors sous la forme ionique $HFeO^{2-}$.

Cette démarche d'analyse est généralisable à l'ensemble du modèle 2D, tel que présenté dans la Figure II-37. Le potentiel et le pH en chaque point du maillage est alors comparé aux frontières d'équilibre du diagramme de Pourbaix local pour en déduire l'espèce localement prédominante.

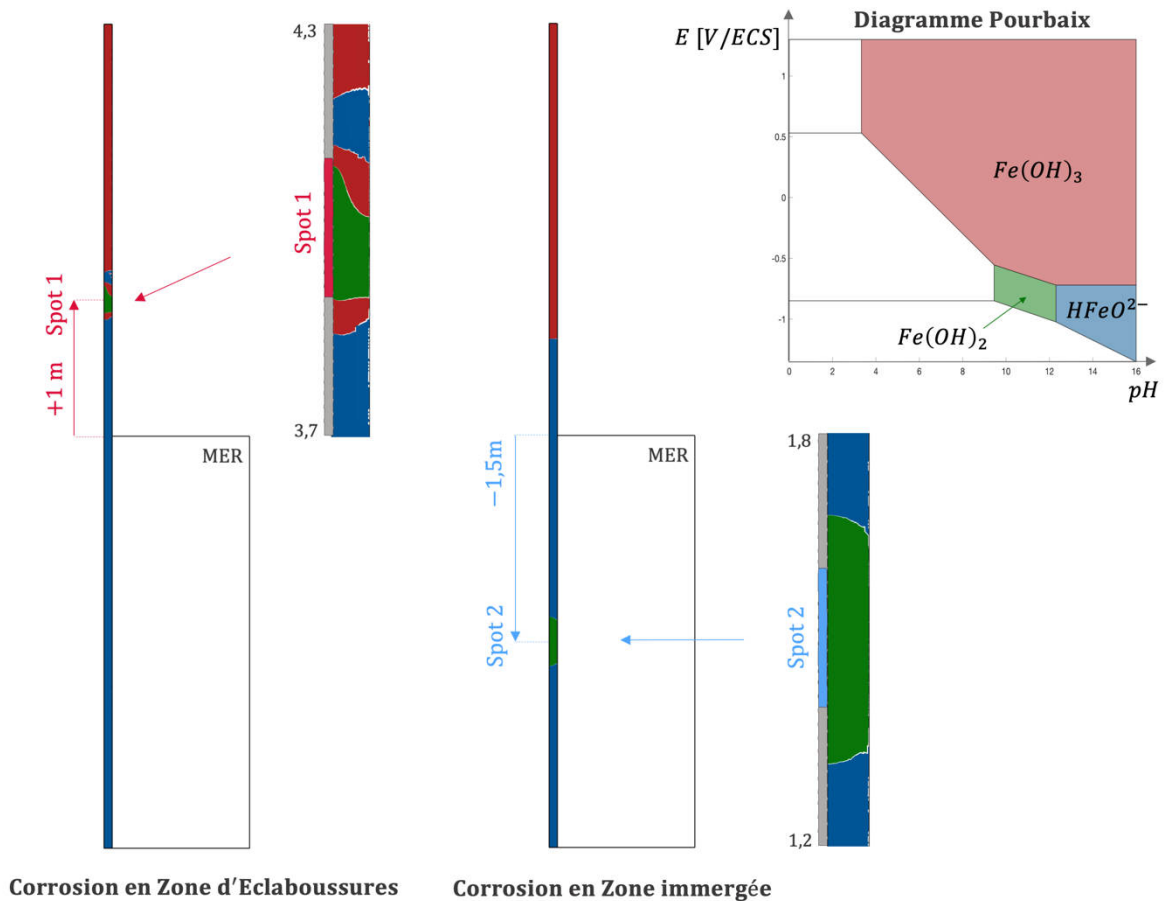


Figure II-37 Domaines de prédominance thermodynamique des produits de corrosion générés par les systèmes de corrosion localisée 1 et 2

La Figure II-37 permet ainsi de comparer la distribution des domaines de prédominance (à l'échelle de la structure) pour les deux scénarios de corrosion localisée étudiés ici. On remarque que dans le cas du scénario 1, les hydroxydes ferreux (en vert) sont thermodynamiquement stables au droit du site de corrosion et les hydroxydes ferriques (en rouge) sont stables au niveau des sites passifs voisins. Les ions hypoferrites sont stables dans le reste de la structure.

Par rapport au scénario 2 (corrosion en zone immergée), la principale différence est la présence d'une auréole d'hydroxydes de fer III autour de la zone de stabilité des hydroxydes ferreux dans le cas du scénario 1. La majorité des produits de corrosion formés sont des hydroxydes ferriques comme le montre la Figure II-29. La concentration massique maximale est de 32 g/cm^3 soit près de 100 fois plus que la concentration massique en hydroxyde ferreux. Comme observé dans la réalité, le processus de corrosion en zone d'éclaboussure (XS3) génère ainsi majoritairement des produits de corrosion expansifs propices à la fissuration du béton.

II.3.6. Influence de la position du site de corrosion sur la cinétique de dissolution et de précipitation des produits de corrosion

Dans cette dernière partie, plusieurs scénarios de corrosion complémentaires des scénarios 1 et 2 sont étudiés pour évaluer l'influence de la position du site actif sur l'équilibre dynamique atteint par un système de corrosion galvanique. L'étude est conduite ici à la fois sur les cinétiques de dissolution de l'acier et de précipitation des oxydes générés. Des sites de corrosion de 20 cm de longueur ont été positionnés à : -1,5 m (scénario 2), -0,5 m, 0 m (niveau de la mer), + 0,5 m et +1,0 m (scénario 1), ces distances étant définies ici entre le niveau de la mer et l'entraxe du site anodique.

Les cinétiques de dissolution de l'acier actif, exprimées en termes de courant de corrosion total, ont été évaluées pour chaque scénario de corrosion galvanique et sont présentées dans la Figure II-38. Ces informations cinétiques sont complétées par l'histogramme de la Figure II-39 qui distingue les composantes longitudinales et transversales du courant de corrosion selon la position du site actif dans l'ouvrage. L'analyse globale de ces graphiques fournit une information complète sur la vitesse de corrosion de l'acier et la distribution spatiale de la perte de masse (surface et profondeur).

En comparant les deux scénarios de corrosion en zone immergée (respectivement 1,5 m et 2,5 m), on remarque tout d'abord que la position du site actif dans cette zone de l'ouvrage n'a aucune influence perceptible sur sa cinétique de corrosion. La cinétique de corrosion est ici totalement pilotée par le transport du dioxygène. La résistance ohmique entre l'anode (en zone XS2) et la cathode oxygénée (en zone XS3) est sensiblement identique dans les deux cas. En effet, dans la zone immergée, le courant ionique du circuit galvanique circule principalement dans l'eau de mer (de résistivité négligeable) et entre dans le béton au niveau de la ligne de marnage (3m) pour atteindre la zone cathodique. La cinétique de dissolution de l'acier est d'autant plus forte que le site anodique est situé en hauteur dans l'ouvrage du fait de la plus grande disponibilité en dioxygène dans son environnement immédiat. De la même manière, la vitesse de propagation de la zone corrodée vers le haut de l'ouvrage, directement proportionnelle à i_x^{sup} , est également croissante avec la hauteur relative x . Cependant, les deux autres vitesses locales (i_x^{inf} et i_y) ne varient pas de façon monotone avec la hauteur. De façon contre-intuitive, la propagation du site actif en profondeur et vers le bas de la structure est en effet minimale lorsqu'il est situé à 3,5m soit 50 cm au-dessus du niveau de la mer.

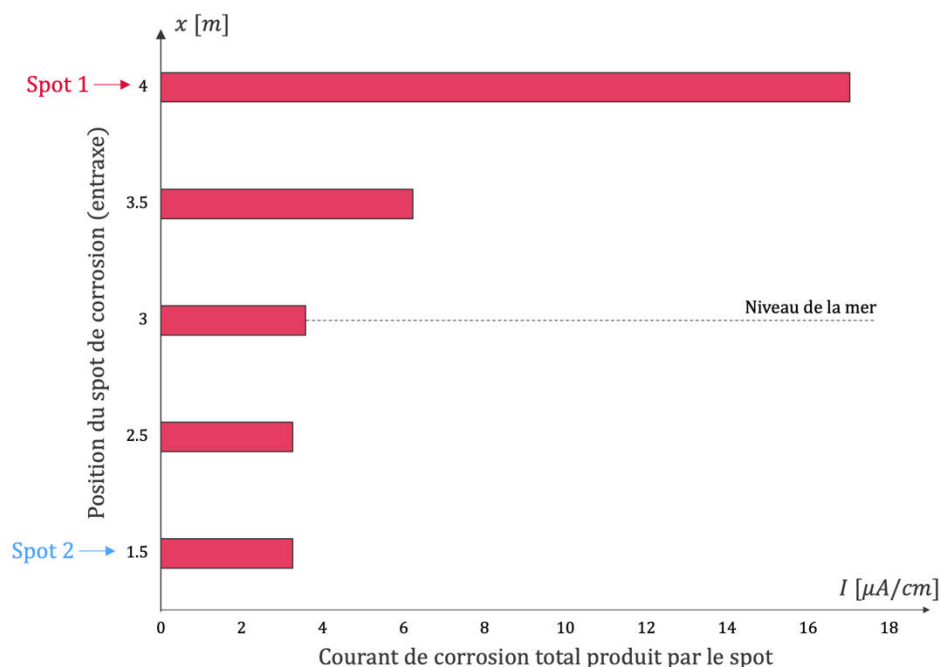


Figure II-38 Histogramme de distribution du courant de corrosion total produit par le site anodique en fonction de sa position dans l'ouvrage

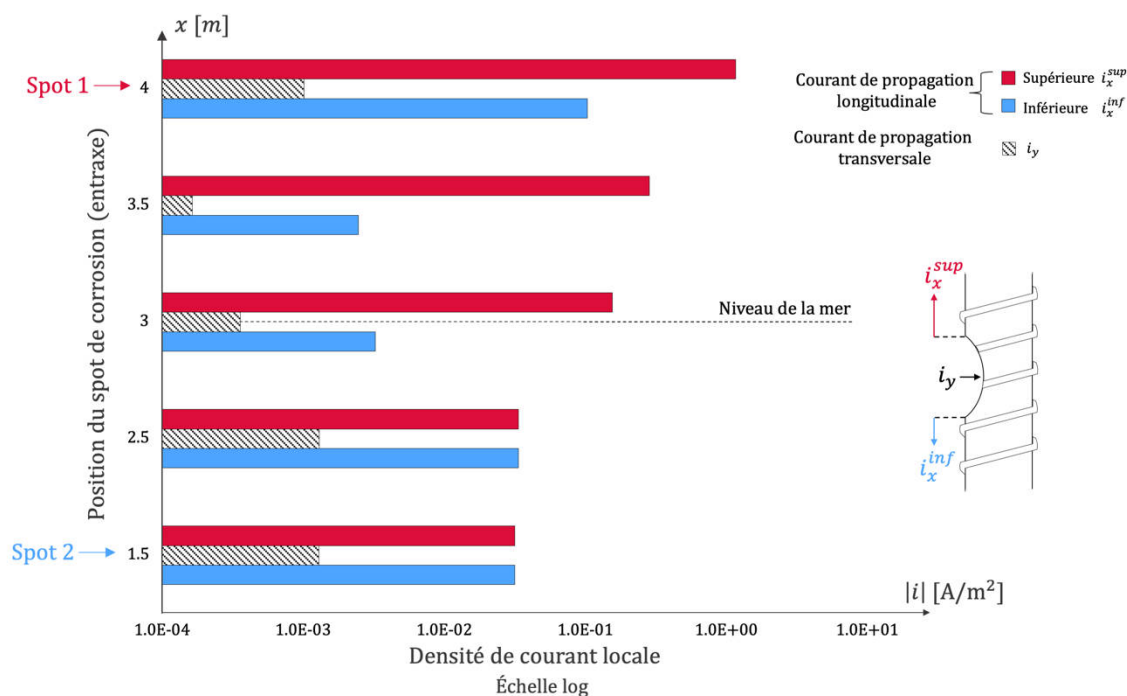


Figure II-39 Histogramme de distribution des courants de corrosion longitudinaux et transversaux produits par le site anodique en fonction de sa position dans l'ouvrage

En conclusion de cette troisième étude de cas numérique, on présente ci-après les champs de concentration en hydroxydes de fer II et III précipités en fonction de la position du site actif dans la hauteur de l'ouvrage (Figure II-40). On reprend ici les codes couleur utilisés dans la Figure II-23 relative au deuxième cas d'étude. En résumé, cette illustration graphique montre l'impact de la disponibilité en dioxygène dans l'environnement immédiat du site anodique sur la nature des oxydes précipités et leur

propension à l'endommagement du béton. En effet, on retrouve ici de façon visuelle les résultats discutés plus haut, à savoir :

- Une prédominance de la précipitation des hydroxydes de fer II peu expansifs lorsque le site actif est initié en zone immergée (XS2 au sens de la norme NF EN 206-1), situation favorable à une corrosion silencieuse de l'armature ;
- Des quantités significatives d'hydroxydes de fer III précipités, très expansifs lorsque le site actif est initié en partie aérienne de l'ouvrage (XS3), favorisant ainsi la fissuration en zone XS3 en accord avec les observations de terrain.

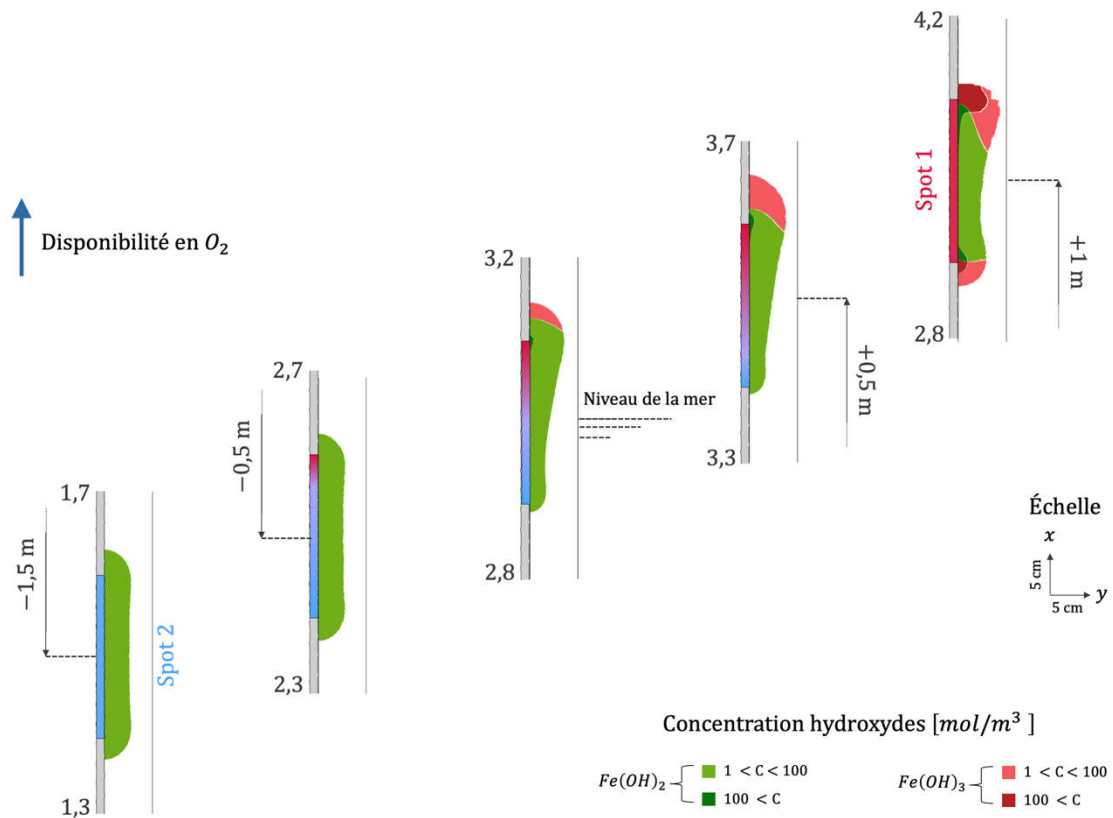


Figure II-40 Champs de concentration des hydroxydes de fer II et III précipités pour les cinq scénarios de corrosion étudiés

Diagnostic de corrosion assisté par ordinateur des ouvrages métalliques enterrés – Cas d'étude réel

III

Ce chapitre vise dans un premier temps à définir de façon synthétique les modes de fonctionnement respectifs d'un système de corrosion uniforme et d'un système de corrosion localisée de l'acier dans le sol. Les concepts théoriques de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique du processus de corrosion de l'acier ont été largement développés dans le cas du béton armé. Ces concepts généraux peuvent être transposés sous certaines conditions à l'étude de la corrosion des structures métalliques enterrées (pipeline, réservoir, palplanches...). De ce fait, on s'attache essentiellement à identifier les principales différences entre les milieux électrolytiques que constituent d'un côté le béton et de l'autre le sol afin d'utiliser aux mieux ces concepts généraux pour décrire la corrosion de l'acier dans le sol.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, un protocole de diagnostic de corrosion assisté par ordinateur (DCAO) est conçu et éprouvé sur des ouvrages métalliques enterrées (cas d'étude réel). Sa force réside dans le développement d'un jumeau numérique de la structure réelle, alimenté par de vrais paramètres de terrain obtenus au cours d'une campagne expérimentale (en laboratoire et sur site). Cette démarche innovante a notamment permis de mettre en évidence expérimentalement et numériquement un risque significatif de corrosion galvanique due à l'hétérogénéité de la structure géologique ainsi que l'existence d'une dissolution localisée induite par la circulation de courants vagabonds générés par un système de protection cathodique avoisinant.

III.1.État de l'art

Comme pour la corrosion des armatures dans le béton, la corrosion de l'acier dans le sol est un processus électrochimique résultant du couplage de 2 électrodes réversibles. Dans ce processus électrochimique la dissolution du métal (Eq. III-1) correspond à la réaction anodique qui fournit des électrons consommés par la réaction cathodique. On rappelle que dans la solution interstitielle basique du béton, la réaction cathodique correspond à la réduction du dioxygène dissous en ions hydroxydes (Eq. III-2).



Dans la solution porale du sol, la réaction cathodique ne correspond pas toujours à la réaction de réduction du dioxygène. En effet, sous réserve qu'il soit disponible en quantité suffisante à l'interface entre l'acier et le sol, le dioxygène ne participe au processus de corrosion de l'acier que dans les sols neutres ou alcalins. Dans le cas où le renouvellement en dioxygène n'est plus assuré à la surface du métal, la réaction cathodique est assurée par la réduction des oxonium en dihydrogène selon la réaction (Eq. III-3) :



De manière générale, la cinétique de cette réaction cathodique est beaucoup lente que celle de la réduction du dioxygène (Eq. III-2), à l'exception de conditions très acides où le pH est inférieur à 4 comme en fond de pique [94]. Cette réaction cathodique est généralement impliquée dans les strates de sol situées sous la nappe phréatique rendant la cinétique de diffusion du dioxygène particulièrement lente [95], [96].

La principale différence entre la corrosion de l'acier dans le béton et dans le sol réside donc dans la nature de la réaction cathodique qui dépend fortement de la concentration en dioxygène et du pH. L'aptitude du gaz à diffuser à travers le sol est fortement liée à la nature même du sol (minéralogie, porosité, granulométrie...) et à son degré de saturation.

Les produits de corrosion formés au cours du processus de corrosion sont de la même nature que ceux formés dans le béton. Cependant, à la différence du béton, la précipitation et le gonflement de ces complexes ne génèrent pas de problème mécanique pour la structure métallique enterrée. Au contraire, le dépôt d'une couche d'oxydes et d'hydroxydes à la surface du métal peut ralentir la cinétique de dissolution de l'acier en limitant le transfert des espèces impliquées dans les réactions de corrosion. Les problématiques liées à la dégradation des ouvrages enterrés sont donc exclusivement liées à la cinétique de dissolution du métal. La perte locale de l'épaisseur d'une paroi métallique (pipeline, palplanche...) conduit à une redistribution des contraintes dans la structure et une diminution de la ductilité du matériau (risque de ruine fragile).

En fonction de la proximité spatiale des réactions anodique et cathodique, on peut distinguer 2 types de corrosions de l'acier dans le sol : la corrosion uniforme et la corrosion localisée. Ces concepts théoriques ont été largement développés dans le chapitre 1.

La section III.1.1 dresse la liste des différents facteurs influençant la cinétique de corrosion uniforme de l'acier dans un sol homogène. Dans la section III.1.2, l'objectif est d'identifier les principaux mécanismes à l'origine d'une corrosion localisée d'une structure métallique. Un état de l'art des travaux en modélisation numérique de ces mécanismes est établi dans la section III.1.3.

III.1.1.Facteurs influençant la corrosion de l'acier dans le sol

Plusieurs variables sont connues pour avoir une influence notable sur la cinétique de corrosion de l'acier dans le sol. On peut par exemple citer le degré de saturation, le pH, la résistivité électrique, la présence d'espèces ioniques agressives, le degré d'aération du sol ou encore l'activité microbiologique [97]. Le diagramme de la Figure III-1 synthétise les interactions entre ces différentes variables qui peuvent catalyser ou annihiler la cinétique de dissolution de l'acier dans le sol.

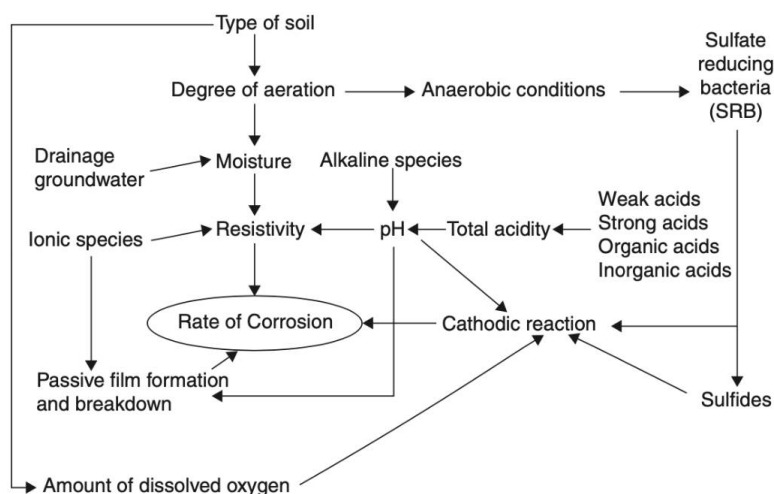


Figure III-1 Relation entre les différentes variables influençant la cinétique de corrosion de l'acier dans le sol ; pour une plus grande lisibilité du diagramme, la corrosion microbienne n'a été représentée qu'à travers de l'action des bactéries sulfato-réductrice [98]

III.1.1.1.Teneur en eau dans le sol

La corrosion aqueuse est toujours associée à la présence d'un électrolyte, en général constitué d'eau et d'espèces ioniques dissoutes. Dans le sol, l'électrolyte correspond à l'eau, riche en ions, contenue dans les pores du matériau. La cinétique de corrosion est donc naturellement influencée par la teneur en eau du sol [99].

L'influence de la teneur en eau sur la cinétique de corrosion de l'acier dépend du type de sol. Pour un sol donné, il existe une teneur en humidité optimale pour laquelle la cinétique de dissolution de l'acier est maximale [55]. Ce principe est qualitativement illustré par la Figure III-2.

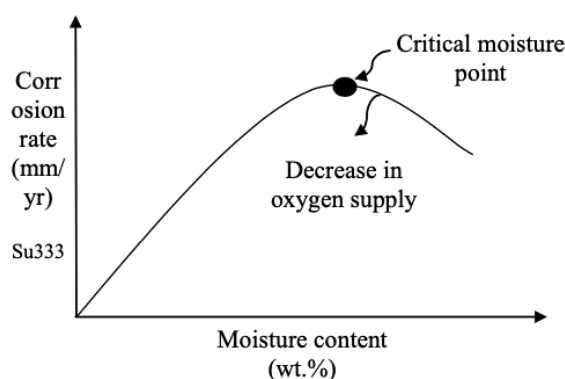


Figure III-2 Relation qualitative entre la teneur en eau du sol et la cinétique de corrosion de l'acier [55]

Le phénomène illustré sur la figure ci-dessus a été étudié au cours du premier chapitre dans le cas de la corrosion des armatures dans le béton. Il s'explique par les effets opposés de la teneur en eau sur le renouvellement en dioxygène et sur la résistivité électrique du matériau poreux. Un sol très humide facilite le transfert des ions à travers ses pores saturés mais complique la diffusion du dioxygène. A l'inverse, un sol très sec assure un renouvellement continu en dioxygène à l'interface acier-sol mais la discontinuité de la phase liquide rend le transport ionique difficile.

L'eau contenue dans un sol est présente sous différentes formes : l'eau de constitution, l'eau liée et l'eau libre. L'eau de constitution correspond aux molécules d'eau impliquées dans la constitution chimique des minéraux du sol. L'eau liée est directement fixée à la surface des grains de sol par les forces d'attraction moléculaires. L'eau liée ne peut pas se déplacer sous l'effet de la gravité et ne peut être extraite que par dessiccation du matériau ou sous très haute pression. Enfin l'eau libre occupe la porosité du sol et s'écoule librement dans le milieu sous l'action de la gravité (eau libre gravitationnelle) ou de la différence de pression (eau libre capillaire). A la différence des deux autres formes, cette eau est importante dans l'étude de la corrosion de l'acier dans le sol car elle constitue l'électrolyte dans lequel les porteurs de charges ioniques peuvent se déplacer et assurer ainsi le transfert du courant de corrosion entre les cellules anodiques et cathodiques.

La teneur en eau du sol peut varier significativement en profondeur selon le niveau de la nappe phréatique. Les fluctuations de la nappe phréatique dépendent de nombreux facteurs comme le type de sol, la saison ou encore les activités humaines. Les strates de sol situées en dessous de ce niveau sont alors totalement saturées en eau. Un flux d'eau capillaire peut également se déplacer de la nappe phréatique vers les strates supérieures, dans le sens contraire à la gravité. Ce flux d'eau dépend de la capacité de rétention du sol intimement lié à sa granulométrie (taille et distribution des pores). Il en est ainsi d'un sol argileux très fin qui retient beaucoup plus l'eau capillaire qu'un sol sableux à grosse granulométrie.

III.1.1.2.Degré d'aération du sol

Dans les sols neutres ou alcalins, la concentration en dioxygène a un effet majeur sur la vitesse de corrosion en raison de son implication dans la réaction cathodique. Le degré d'aération du sol fait référence à l'aptitude du dioxygène à diffuser au travers du sol ; il est directement lié aux propriétés physiques du sol (granulométrie, porosité...) et à sa teneur en eau [89], [100], [101]. Le renouvellement du dioxygène à l'interface acier-sol est plus rapide dans les sols secs à granulométrie grossière comme le sable que dans les sols fins gorgés d'eau comme l'argile.

De manière générale, la disponibilité en dioxygène est maximale à la surface et diminue avec la profondeur. La vitesse de renouvellement du dioxygène sera d'autant plus lente que la profondeur d'enfouissement de la structure métallique sera grande. Il faut également tenir compte de la pression exercée par les couches supérieures sur le sol sous-jacent ; la pression des terres tend à diminuer la porosité du sol en profondeur et donc à ralentir la progression du dioxygène. De plus, la cinétique de corrosion de l'acier est généralement plus rapide dans un sol remanié que dans le terrain naturel car les travaux d'excavation conduisent à une aération partielle du sol [102], [103].

Le dioxygène peut également être consommé par la respiration des micro-organismes impliqués dans la transformation de la matière organique en source de nutriments pour les plantes [104], [105]. Le

dioxygène est donc moins disponible pour la réaction cathodique dans un sol humifère, riche en matière organique.

La mesure du potentiel de l'acier dans le sol permet d'appréhender qualitativement le degré d'aération du sol [102], [106]. En effet, comme étudié dans le chapitre 1, la diminution de la disponibilité en dioxygène dissous conduit à une baisse du potentiel réversible E_{O_2} de l'électrode de dioxygène qui se rapproche donc du potentiel de l'électrode réversible de fer E_{Fe} . Le potentiel de corrosion de l'acier E_{corr} est très sensible à cette diminution du dioxygène dissous et chute alors vers des potentiels plus électronégatifs. Dans un sol argileux, la disponibilité en dioxygène étant plus faible que dans un sol sableux, le potentiel de corrosion de l'acier est naturellement plus électronégatif. La mesure in situ d'un potentiel très électronégatif peut également révéler une activité microbiologique anaérobie.

On alerte cependant le lecteur sur le fait que le potentiel de corrosion dépend d'autres facteurs précédemment étudiés comme le pH de la solution porale, la concentration en chlorures, ou encore la température.

III.1.1.3. Valeur de pH du sol

Le pH du sol varie généralement entre 5 et 8. Pour cette gamme usuelle, le pH n'est généralement pas considéré comme un paramètre majeur dans la cinétique de dissolution de l'acier [102], [106]. Les sols plus acides représentent évidemment un risque majeur pour la corrosion des structures métalliques enterrées.

En effet, sous certaines conditions de potentiel et de pH, l'acier peut se retrouver dans son domaine de corrosion (domaines de stabilité des ions ferriques et ferreux dans le Diagramme de Pourbaix). Dans les sols particulièrement acides comme la tourbe, les oxydes et hydroxydes métalliques ne sont pas thermodynamiquement stables et ne peuvent donc pas constituer une couche de passivation protectrice à la surface de l'acier qui aurait tendance à freiner la cinétique de corrosion. L'acidification du sol peut être favorisée par la décomposition de la matière organique (par exemple, des aiguilles des conifères), la pollution industrielle comme la fertilisation agricole, les pluies acides (pollution de l'air par le dioxyde de soufre) ou encore la lixiviation de minéraux solubles comme le calcaire [107].

A l'inverse, les sols basiques à forte teneur en alcalins (sodium, potassium, magnésium, calcium...) sont des milieux favorables à la formation de dépôts calcaires protecteurs sur les structures enterrées qui peuvent ralentir la cinétique de dissolution de l'acier [102], [108].

III.1.1.4. Résistivité électrique

La résistivité du sol est une propriété intrinsèque du matériau qui dépend de nombreux paramètres physiques et chimiques dont une liste non exhaustive pourrait comprendre la teneur en eau, la capacité de rétention du sol en eau, la porosité (granulométrie, degré de compactage), la température ambiante, la concentration en espèces ioniques (chlorures, sodium...)...De nombreux auteurs de la littérature scientifique ont étudié l'influence de ces paramètres sur la résistivité électrique du sol [102], [109].

La résistivité du sol peut être mesurée en laboratoire sur des échantillons de sol prélevés lors d'une excavation réalisée à proximité de la structure étudiée [109]. Elle peut également être évaluée

directement sur site par des techniques usuelles de géophysique, basées sur des électrodes impolarisables plantées dans le sol (méthodes Wenner, Schlumberger...). Ces méthodes présentent l'avantage d'être relativement rapides à mettre en œuvre et permettent une interprétation quasi immédiate du résultat. Cependant, elles reposent sur un ensemble d'hypothèses fortes qui limitent leur validité stricte à des structures géologiques relativement uniformes. A titre d'exemple, la méthode Wenner s'appuie sur l'hypothèse d'un milieu semi-infini et homogène, ce qui n'est pas le cas d'une structure géologique multicouche. Les épaisseurs et résistivités relatives à chaque couche ainsi que l'agencement spatial des strates ont une influence forte sur la distribution du courant de mesure, et de fait, sur la résistance apparente mesurée. Dans ce cas, il est préférable de mettre en œuvre une méthode de tomographie électrique basée sur l'analyse inverse des mesures de résistance apparente à l'aide d'un modèle numérique. La tomographie de résistivité électrique permet d'identifier la structure géologique du sol et de convertir les mesures de résistances apparentes en résistivités locales associées aux différentes couches et/ou inclusions de sol [110].

Comme illustré par le tableau ci-après [111], la résistivité électrique d'un milieu géologique a toujours été utilisée historiquement comme un indicateur de corrosivité vis-à-vis des métaux qui y sont plongés [98]. Ce type de tableau présente l'avantage d'être facile à utiliser pour évaluer rapidement l'agressivité d'un sol. Cependant, la cinétique de corrosion de l'acier dépend d'une multitude de paramètres qui ne peut pas être résumée par ce seul indicateur.

Soil Resistivity [$\Omega \cdot m$]	NACE	ASTM
100	Negligeable	Very mildly corrosive
50,1-100	Mildly corrosive	Mildly corrosive
20,1-50	Mildly corrosive	Moderately corrosive
10,1-20	Moderately corrosive	Severely corrosive
5,1-1-10	Corrosive	Extremely corrosive
0-5	Very corrosive	Extremely corrosive

Tableau III-1 Agressivité du sol en fonction de sa résistivité électrique selon l'American Society for Testing and Materials [21] et la National Association of Corrosion Engineers [20]

Dans la littérature scientifique, de nombreux chercheurs se sont employés à mettre en évidence une corrélation entre la vitesse de corrosion de l'acier et la résistivité du sol en contact [99], [112], [113]. Ils partent du postulat selon lequel la migration des porteurs de charges ioniques étant facilitée dans un milieu électrolytique conducteur, la cinétique de dissolution de l'acier est plus faible dans un sol résistif. Ce constat s'applique parfaitement à un système de corrosion localisée dans lequel les cellules anodiques et cathodiques sont séparées dans l'espace de sorte qu'il existe une résistance électrolytique entre elles. Par conséquent, les demi-cellules anodiques et cathodiques n'atteignent pas le même potentiel, ce qui entraîne un gradient de potentiel et un courant de corrosion galvanique dans le volume de sol. La résistivité de l'électrolyte joue alors un rôle clé dans l'équilibre du système de corrosion. Plus la résistivité est faible, moins le sol offre de résistance au transport du courant galvanique et plus la surface cathodique mobilisée autour d'une cellule anodique est grande. Un sol de faible résistivité comme un sol argileux fortement saturé sollicite alors la réaction cathodique sur une plus grande distance, produisant nécessairement un fort courant de corrosion.

Cependant, la résistivité du sol n'est pas le seul paramètre qui pilote la cinétique de corrosion de l'acier d'une structure enterrée. En effet, un sol argileux sous la nappe phréatique présente une forte conductivité électrique facilitant la migration des porteurs de charges ioniques mais sa forte teneur en

eau rend également la diffusion du dioxygène plus lente. Dans ce cas, la vitesse de renouvellement en dioxygène est le paramètre prédominant de l'équilibre du système de corrosion localisée. La résistivité du sol n'a alors aucune influence sur la cinétique de dissolution des cellules anodiques et le risque de corrosion est considéré à tort comme étant élevé. La corrélation entre le risque de corrosion et la résistivité du sol doit donc être établie avec prudence.

Il est également important de rappeler au lecteur que le postulat à la base de ces études scientifiques ne s'applique pas à la corrosion uniforme de l'acier dans un milieu homogène [107]. S'agissant de ce mécanisme de corrosion, les cellules anodiques et cathodiques sont immédiatement adjacentes le long de la structure enterrée ; chaque électron produit par la dissolution de l'acier est consommé localement par réduction du dioxygène (conditions aérobies) ou des ions oxonium (conditions anaérobies) impliquant alors une chute ohmique négligeable entre les zones anodiques et cathodiques. La résistivité du sol n'a alors aucune influence directe sur la cinétique de dissolution de l'acier. En effet, celle-ci dépend uniquement du comportement électrochimique de l'acier au contact du sol. Ce comportement intrinsèque dépend de nombreux facteurs liés au milieu électrolytique (pH, concentration en chlorures, température...) qui ont également une influence notable sur la résistivité électrique du matériau [109] pouvant de ce fait expliquer cette confusion. Dans ce cas, il existe un lien de corrélation entre résistivité électrique et cinétique de corrosion, mais pas de lien de causalité. A titre d'exemple, un sol en zone côtière, riche en chlorures, présente à la fois une forte corrosivité pour une structure métallique (effet catalytique des chlorures sur la réaction anodique) et une forte conductivité électrique (effet des chlorures sur le transport du courant ionique [114]). Pour autant, cette corrélation apparente entre l'agressivité du sol et sa résistivité ne résulte pas d'un lien de causalité si la corrosion est uniforme. En résumé, le lien de causalité entre résistivité électrique et cinétique de corrosion n'existe que dans le cas d'une corrosion localisée pour laquelle les propriétés électriques du sol conditionnent l'intensité du courant de corrosion galvanique.

L'évaluation de la résistivité du sol (en laboratoire ou sur site) est une mesure pertinente dans le cadre d'un diagnostic des ouvrages enterrés soumis à la corrosion sous réserve qu'elle ne soit pas décorrélée des autres mesures (potentiel d'oxydoréduction, résistance de polarisation, concentration en chlorures...) ; elle doit alors s'inscrire dans une approche multicritère du diagnostic de corrosion de l'acier dans le sol.

III.1.1.5. Espèces ioniques agressives

Le sol peut contenir de nombreuses espèces ioniques agressives qui influencent la cinétique de corrosion de l'acier. Les ions chlorures et les ions sulfates ont été clairement identifiés comme les principaux agents agressifs impliqués dans les mécanismes de corrosion de l'acier dans le sol.

Les ions chlorures agissent comme une pompe à cations et catalysent de ce fait la réaction d'oxydation du fer. Les chlorures influencent la formation des produits de corrosion et peuvent même participer directement aux réactions de corrosion. De faibles niveaux de chlorures dans les sols en contact avec une structure métallique ont tendance à engendrer une corrosion généralisée de l'acier (perte d'épaisseur relativement uniforme) alors que des niveaux élevés induisent une plus grande probabilité de corrosion localisée. Cependant, il n'existe pas de limite claire et évidente en terme de concentration en chlorures, eu égard à ces deux mécanismes de corrosion [115]. Le mécanisme de corrosion par piqures (pitting corrosion) conduit généralement à une acidification en fond de piqure (formation d'acide chlorhydrique) et à un recyclage des ions chlorures qui se retrouvent alors de nouveau disponibles pour les réactions de corrosion. Dans ces conditions, les oxydes et hydroxydes de fer qui se sont déposés à la surface de l'acier

au cours du processus de corrosion ne sont plus thermodynamiquement stables (cf. Diagramme de Pourbaix) et la dissolution de l'acier se poursuit selon des cinétiques rapides. Des études expérimentales en laboratoire ont montré que la vitesse de corrosion de l'acier (pour une même nuance) était directement corrélée à la teneur en chlorures du sol [115].

De plus, on rappelle que la présence d'ions chlorure tend à diminuer la résistivité du sol amplifiant de ce fait la cinétique de dissolution des cellules anodiques dans un système corrosion localisée. Les chlorures peuvent se trouver naturellement dans les sols par la présence d'eaux souterraines saumâtres et de fonds marins géologiques historiques ou provenir de sources externes telles que les sels de déglacage appliqués sur les routes.

Les ions sulfates sont généralement considérés comme plus bénins que les chlorures dans leur action directe sur la cinétique de corrosion de l'acier dans le sol. Cependant, la présence de sulfates constitue également un risque majeur pour les ouvrages métalliques. En effet, ces ions constituent les nutriments principaux des bactéries sulfato-réductrices (SRB) qui transforment les ions sulfates en sulfures hautement corrosifs dans des conditions anaérobies [102]. Les ions sulfates peuvent se trouver naturellement dans des sols riches en gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou en anhydrite (CaSO_4) ; c'est le cas, par exemple, du bassin parisien. Ils peuvent également provenir de sources externes ; on peut par exemple mentionner l'utilisation intensive d'engrais contenant du soufre ou encore les pluies acides générées par la pollution de l'atmosphère par l'industrie.

III.1.2. Corrosion localisée des structures métalliques enterrées

Pour compléter l'analyse précédente, cette partie vise à identifier les principaux mécanismes à l'origine d'une corrosion localisée d'une structure métallique. La corrosion localisée correspond à la séparation spatiale des cellules anodiques et cathodiques. Ce mode de corrosion est associé à un champ de potentiel non uniforme dans le volume de sol (i.e. existence d'un gradient de potentiel à l'échelle macroscopique) et à la formation d'un courant de corrosion galvanique ; la perte locale de matière sur les zones anodiques conduit à un accroissement du niveau de contrainte, on parle alors de "corrosion sous contraintes", associé à une moindre ductilité pouvant entraîner à terme la ruine fragile de l'ouvrage métallique [116]. Dans le cas des pipelines, la dissolution locale et complète de la paroi externe d'une conduite provoque la fuite du liquide transporté dont les conséquences peuvent être dramatiques (pollution des sols, explosion...).

III.1.2.1. Aération différentielle

Le mécanisme de corrosion par aération différentielle résulte de la variation de la concentration en dioxygène dissous à la surface d'une structure métallique. En effet, on rappelle que concentration en dioxygène influence directement le comportement électrochimique de l'acier dans le sol ; le potentiel de corrosion E_{corr} est d'autant plus électronégatif que la disponibilité en dioxygène est faible. Une variation de concentration entraîne de ce fait une hétérogénéité du comportement électrochimique de l'acier et un couplage galvanique entre les régions de la structure en contact avec un sol pauvre en dioxygène (cellules anodiques) et celles situées dans un sol plus aéré (cellules cathodiques).

La Figure III-3 et III-4 des cas concrets couramment rencontrés résultant d'une aération différentielle du sol en contact avec un ouvrage métallique [108].

Tout d'abord, une variation de la concentration en dioxygène peut s'expliquer par une hétérogénéité de la structure géologique du sol ; pour une même profondeur, le dioxygène est moins disponible dans un

sol argileux que dans un sol sableux. L'acier d'une structure métallique en contact avec des inclusions d'argile est alors le siège de la réaction anodique qui fournit des électrons aux cellules cathodiques adjacentes dans le sol sableux.

De plus, une corrosion localisée par aération différentielle peut également survenir dans un sol uniforme en termes de granulométrie, mais dont la teneur en eau est hétérogène. Une partie de la structure peut par exemple se retrouver sous la nappe phréatique rendant l'approvisionnement en dioxygène difficile ; cette zone constitue alors l'anode du système de corrosion localisée et protège la partie supérieure de l'ouvrage située au-dessus de la nappe phréatique et polarisée cathodiquement [117].

Enfin, les cellules d'aération différentielle peuvent être induites par le mode de construction de l'ouvrage. On peut citer l'exemple des pipelines qui sont couramment posés au fond de l'excavation, directement au contact du terrain naturel. La partie basse de la conduite est alors enfouie dans un sol dense peu perméable au dioxygène alors que le reste de la structure est généralement recouverte d'un remblai bien plus aéré et riche en dioxygène. La surface inférieure du pipeline subit alors une dissolution préférentielle de l'acier [102].

Ce mécanisme de corrosion est bien connu mais étonnamment peu étudié par la communauté scientifique. La raison principale vient de la difficulté à mesurer la concentration en dioxygène dissous dans les sols. Par conséquent, l'effet de la concentration en dioxygène sur la cinétique de corrosion de l'acier dans le sol doit s'effectuer par le biais de mesures indirectes comme le potentiel Red/Ox fortement corrélé à la disponibilité en dioxygène et doit nécessairement s'appuyer sur des outils numériques 3D adaptés à la réalité phénoménologique de ce mécanisme de corrosion localisée.

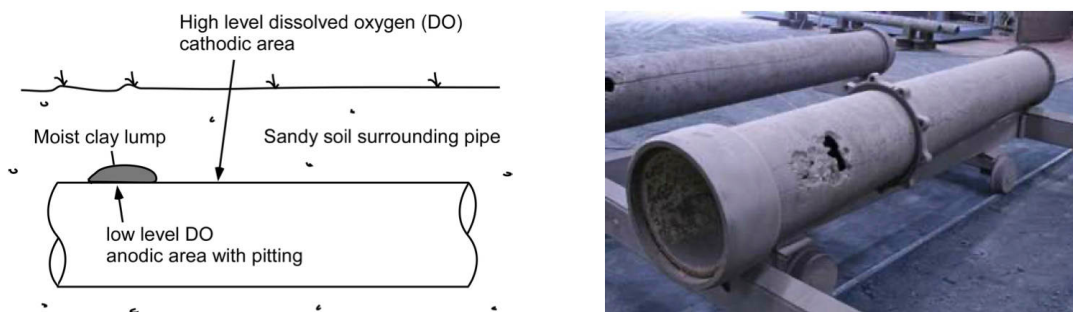


Figure III-3 Schéma de principe de la corrosion galvanique induite par la structure hétérogène du sol en contact avec l'acier (à gauche) et Photographie d'une conduite corrodée localement par cette hétérogénéité géologique (à droite) [108]

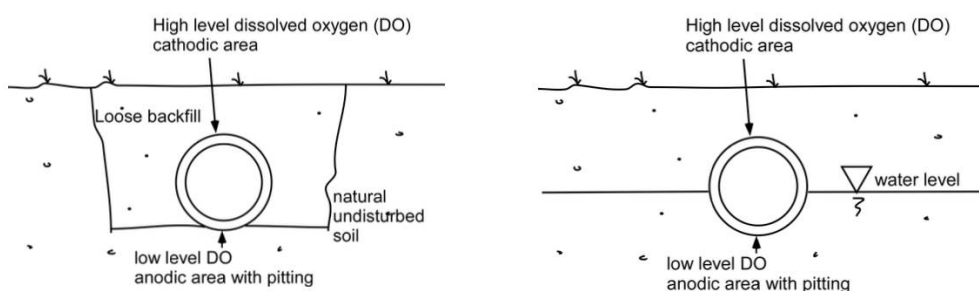


Figure III-4 Schéma de principe de la corrosion par aération différentielle entre le remblai meuble et le terrain naturel (à gauche) ou entre les parties de la canalisation situées au-dessus et au-dessous de la nappe phréatique (à droite) [108]

III.1.2.2. Structure géologique hétérogène

De nombreux auteurs ont mesuré en laboratoire le comportement électrochimique d'un métal dans le sol afin d'étudier notamment l'agressivité d'un matériau géologique donné [115], [118], [119]. Cependant, très peu d'auteurs ont étudié les possibilités de couplage galvanique entre zones d'un même ouvrage enterré dans une structure géologique hétérogène induisant des variations locales du comportement électrochimique de l'acier. En effet, l'acier au contact d'une couche ou inclusion de sol particulière peut présenter un potentiel de corrosion plus électronégatif que le reste de l'ouvrage en contact avec un ou des matériaux géologiques différents. Il s'ensuit alors une polarisation mutuelle entre ces parties de la structure, la zone de plus faible potentiel étant polarisée anodiquement (i.e. dissolution accélérée par couplage galvanique) et l'autre cathodiquement (i.e. dissolution naturelle ralentie par prévention ou protection cathodique). Un gradient de potentiel s'établit alors dans le volume de sol et un courant galvanique est échangé entre ces cellules anodiques et cathodiques.

Outre la concentration en dioxygène dissous à l'origine du mécanisme de corrosion par aération différentielle, de nombreux paramètres propres à chaque strate de sol peuvent influencer le comportement électrochimique de l'acier en contact. Le pH de la solution interstitielle du sol peut par exemple fortement influencer le potentiel de corrosion de l'acier. L'analyse théorique, développée dans le chapitre 1, a montré qu'une acidification du milieu conduit à une augmentation du potentiel de corrosion de l'acier E_{corr} .

Ce mécanisme de corrosion localisée peut alors se manifester dans une structure métallique qui traverse plusieurs couches de sols de pH différents. L'acier de l'ouvrage dans un sol humifère, riche en matière organique, présentera un potentiel de corrosion moins électronégatif que l'acier dans un sol calcaire plus alcalin et constituera alors la cathode du système de corrosion galvanique.

III.1.2.3. Courants vagabonds

Les mécanismes de corrosion précédemment étudiés ont pour origine une hétérogénéité du comportement électrochimique de l'acier induit par un milieu électrolytique hétérogène. Ainsi, une variation spatiale des propriétés physico-chimiques du sol (concentration en dioxygène, pH...) peut affecter le comportement électrochimique de l'acier plongé dans le sol. Il s'établit alors un gradient de potentiel dans le volume de sol et des lignes de courant galvanique sont échangées entre les cellules anodiques et cathodiques.

A l'inverse, les courants vagabonds proviennent d'une source extérieure à la structure métallique enterrée et peuvent circuler dans un sol parfaitement homogène. Par exemple, les courants électriques générés par une source de courant peuvent s'écarter du chemin électrique initialement prévu et traverser une structure métallique enterrée qui ne fait pas partie de l'installation électrique d'origine ; ces courants ont été qualifiés par la profession de "courants vagabonds" (stray current).

En effet, une structure métallique constituant un milieu bien moins résistif que le sol environnant, elle représente un chemin électrique préférentiel pour un courant vagabond qui se propage sous forme électronique dans la structure en provoquant l'oxydation de l'acier à sa sortie. Les structures concernées peuvent être des conduites non protégées ou insuffisamment mais également des ouvrages moins étendus comme des réservoirs industriels (eau, oxygène...) ou encore des rideaux de palplanches. Les courants vagabonds peuvent provenir d'un système de traction électrifié, d'un système de protection

cathodique ou encore de la mise à la terre d'une source de courant continu (groupe électrogène, transformateur...).

La circulation d'un courant vagabond dans un ouvrage métallique induit une polarisation cathodique de l'acier à l'entrée dans la structure et une polarisation anodique à sa sortie. La réduction du dioxygène (milieu aérobie) ou des ions oxonium (milieu anaérobie) est favorisée au niveau des cellules cathodiques et la dissolution de l'acier est catalysée sur les cellules anodiques. La circulation de courant vagabond dans une structure métallique peut ainsi déclencher la corrosion de l'acier aux exutoires de courant ou peut même accélérer un processus de corrosion préexistant [120].

Même si le mécanisme de corrosion par courants vagabonds est différent des précédents, sa conséquence est similaire avec une perte d'épaisseur localisée pouvant engendrer la rupture fragile de la structure métallique. Cependant, la cinétique de corrosion par courant vagabond peut, le cas échéant, être plus élevée que celle causée par d'autres facteurs environnementaux (aération différentielle, structure géologique hétérogène...)

Bien qu'elle ne s'accompagne pas d'une perte d'épaisseur, l'entrée de courant vagabond dans la structure peut également engendrer sa dégradation prématurée [121]. En effet, en l'absence de dioxygène dissous (sol anoxique) ou en cas de sur-polarisation cathodique, une production d'hydrogène est générée au niveau des entrées de courant. L'hydrogène peut facilement être absorbé dans le réseau métallique cristallin et engendrer une fissuration fragile de l'acier sous contrainte.

Pour un ouvrage métallique revêtu comme un pipeline, la dégradation très localisée du revêtement conduit généralement à décollement de ce dernier induit par le dégagement gazeux issu de la réduction des ions oxonium ; le sol environnant envahit alors l'espace vide entre la conduite et le revêtement entraînant une augmentation de la surface d'acier en contact avec l'électrolyte. Cette surface d'acier mise à nu est alors susceptible de se corroder si la polarisation cathodique induite par le passage du courant vagabond devient négligeable ou si la source de ce courant externe vient à s'arrêter. Une corrosion par aération différentielle est alors susceptible de se produire entre les extrémités du décollement, pauvre en dioxygène, et le centre du défaut initial proche du milieu extérieur, plus riche en dioxygène.

Pour une structure en béton armé enterrée, le dégagement d'hydrogène peut engendrer des pressions locales sur la matrice cimentaire entraînant sa fissuration ; les agents agressifs du sol (chlorures, acide carbonique...) peuvent alors diffuser plus facilement à travers l'enrobage fissuré et dépassiver localement les armatures.

Bien que ce mécanisme de corrosion soit largement impliqué dans la dégradation des structures métalliques enterrées, la profession a tendance à occulter ce phénomène en raison de sa complexité [122]. En effet, un diagnostic de corrosion pertinent doit tenir compte de l'ouvrage métallique ainsi que de son interaction avec une source de courant qui peut propager un courant vagabond à plusieurs kilomètres des points d'injection ou de collecte. Les courants vagabonds peuvent être générés par toutes sources de courant continu en contact avec le sol. Cependant, les systèmes d'électrification ferroviaire ainsi que les installations de protection cathodique constituent les sources principales de courant vagabonds et sont de ce fait plus amplement détaillés dans la suite de cette section.

▪ Systèmes d'électrification ferroviaire

Dès la fin du XIX^e siècle, l'émergence de la traction électrique comme moyen de propulsion des trains de marchandises et de voyageurs a conduit à l'apparition de la corrosion par courant vagabond [123]. Ce mécanisme de corrosion a été constaté pour la première fois en 1887 aux États-Unis ; des conduites métalliques enterrées avaient été fortement dégradées par les courants vagabonds générés par le système d'électrification du tramway de Brooklyn [124]. Le développement intensif de l'industrie pétrolière et gazière dans la première moitié du XX^e siècle a naturellement entraîné une multiplication des dégradations des pipelines enterrés provoquées par les courants vagabonds d'origine ferroviaire [125]. Avec une urbanisation intensive et globalisé du monde, ces systèmes de transports électrifiés (ferroviaire ou métro) deviennent les principaux moyens de circulation en raison de la vitesse plus rapide et de la plus grande capacité de déplacement des passagers pour soulager la pression du trafic [122]. Aujourd'hui plus encore qu'hier, la corrosion par courants vagabonds constitue ainsi une problématique centrale de la surveillance et de la maintenance des structures métalliques enterrées.

Dans les systèmes de traction électrifiés, le courant généré par une sous-station circule le long des caténaires (fil conducteur aérien en au-dessus du train) et le captage du courant s'effectue par les pantographes (bras articulé en contact avec les caténaires) pour alimenter le moteur électrique du train. Ce courant retourne à la sous-station par les rails de roulement, le tout constituant un circuit électrique fermé. Bien que des dispositions constructives soient systématiquement prises pour éviter les fuites de courant, une partie de ce courant de retour va inévitablement s'échapper des rails et circuler dans le sol. En effet, ces fuites de courant s'expliquent par une conductivité relativement limitée des rails de roulement (résistance longitudinale entre 40 et 80 mΩ/km) entraînant une chute de tension le long des rails et une isolation électrique déficiente par la dégradation locale des joints prévus à cet effet [126]. Les courants qui fuient d'un défaut d'isolation circulent dans le sol avant de revenir dans les rails par un autre défaut ou alors directement par la borne négative de la sous-station ; une structure métallique enterrée à proximité de ces défauts peut potentiellement capter une partie de ces courants vagabonds qui engendreront une corrosion localisée à leur sortie.

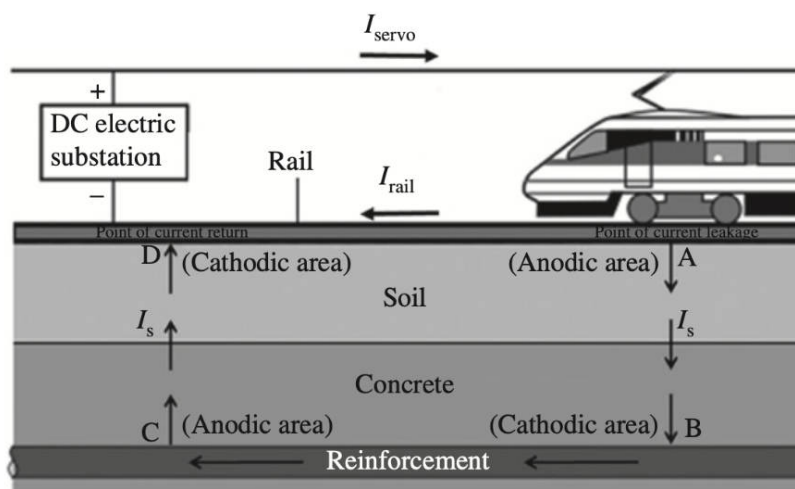


Figure III-5 Schéma de principe de la corrosion par courants vagabonds générés par le système d'électrification d'un train à traction électrique [122]

■ Installations de protection cathodique

La protection cathodique des conduites métalliques enterrées est largement répandue pour prévenir le risque de corrosion localisée au droit des défauts de revêtement. Elle est même rendue obligatoire pour les pipelines transportant des hydrocarbures (pétrole et gaz) ou des produits chimiques (arrêté du 4 août 2006).

Le courant de protection peut résulter du couplage galvanique naturel entre des anodes sacrificielles (zinc, aluminium ou magnésium) et la structure à protéger, qui présentent un potentiel plus élevé ; les anodes galvaniques, moins nobles que l'acier à protéger, fournissent des électrons par dissolution du métal. Il peut également être imposé par l'intermédiaire d'un générateur de courant continu qui catalyse la réaction d'oxydation de l'eau à la surface d'anodes inertes (titane recouvert d'oxydes de métaux mixtes ou alliage fer/silicium) et délivre les électrons collectés à la structure métallique.

Cependant, quel que soit le système de protection cathodique utilisé, le courant continu protégeant la canalisation peut être à l'origine de courants vagabonds et entraîner indirectement la corrosion d'une autre structure enterrée avoisinante, intercalée entre le défaut à traiter sur la canalisation protégée et le réseau d'anodes [111]. En effet, le sol étant un milieu électriquement résistant, toute structure métallique (palplanches par exemple), située sur le trajet électrique entre le déversoir (système anodique) et le défaut et facilitant le transport du courant de protection, sera traversée par une partie du courant de protection.

L'entrée du courant vagabond correspond aux zones de la structure les plus proches du déversoir et les sorties de courant correspondent aux zones les plus proches du défaut de revêtement de la canalisation. Les zones d'entrée sont de fait protégées cathodiquement alors que les zones de sortie de courant subissent une corrosion accélérée.

Si la structure concernée est également sous protection cathodique, l'existence de courants vagabonds réduit l'efficacité de cette protection électrochimique, car le courant censé protéger la structure est amoindri au niveau des sorties de courant [127]. Il y a donc une interaction complexe entre les systèmes de protection cathodique et les autres structures métalliques voisines.

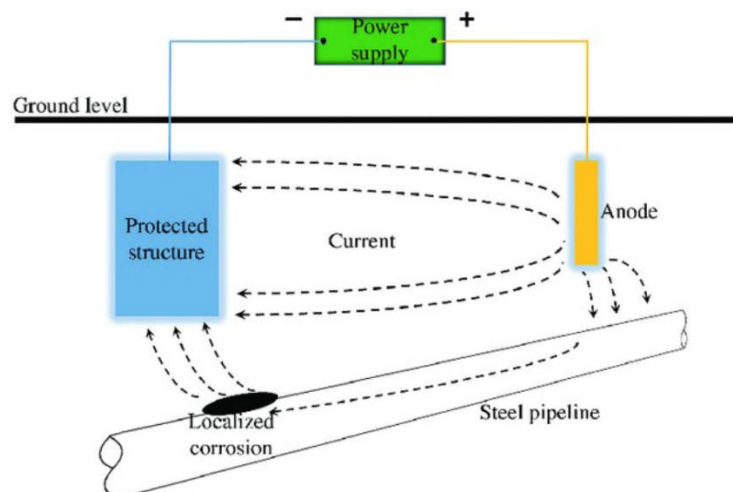


Figure III-6 Schéma de principe de la corrosion par courants vagabonds générés par une installation de protection cathodique [122]

Alors que les courants vagabonds induits par une protection cathodique externe sont des courants continus (DC), la corrosion peut également être initiée ou accélérée sous l'influence d'un courant alternatif (AC). Cet autre mécanisme de corrosion résulte notamment de tensions alternatives induites dans les pipelines enterrés à proximité de lignes électriques à haute tension. La corrosion sous courant alternatif engendre une corrosion localisée de l'acier sous un défaut de revêtement ; elle se manifeste par un dépôt métallique sphéroïdal recouvrant une pique hémisphérique peu profonde ; ce faciès de corrosion s'explique par la succession des phases de polarisation anodiques et cathodiques imposée par la sollicitation alternative [128]. Les dégradations induites par ces interférences alternatives sont cependant beaucoup moins dangereuses et fréquentes que celles causées par les courants vagabonds continus. Certains auteurs ont énoncé qu'une sollicitation alternative entraînait une cinétique de corrosion 100 fois plus faible qu'un courant continu à intensité équivalente [129].

III.1.2.4. Corrosion microbienne

Les coûts économiques engendrés par la corrosion microbienne des métaux ont été estimés à 20% du coût global de la corrosion de l'ensemble des structures métalliques, soit près de 1% du PIB des pays industrialisés [130]. Le coût de remplacement des conduites de gaz dégradées par la corrosion microbienne au Royaume-Uni a récemment été estimé à 250 millions de livres sterling par an. Il est cependant nécessaire de manipuler ces chiffres avec prudence car il est difficile d'appréhender la part réellement imputable à la corrosion microbienne, ce mécanisme étant généralement couplé à d'autres mécanismes de corrosion dans un ouvrage enterré.

Les bactéries sont généralement des organismes unicellulaires de petite taille avec des longueurs caractéristiques inférieures à la dizaine de microns. Elles peuvent vivre et se développer dans un large éventail d'habitats présentant des propriétés très différentes en termes de pH, de température, ou de disponibilité en dioxygène. Les bactéries peuvent exister dans plusieurs états métaboliques différents. En effet, lorsque les bactéries respirent activement et consomment les nutriments du milieu, elles sont en phase de croissance. A l'inverse, les bactéries présentes dans un milieu sans s'y développer en raison de conditions défavorables, sont au repos. De plus, certaines souches de bactéries engendrent des spores qui peuvent survivre à des environnements hostiles (température extrême, absence de nutriments ou d'humidité...) et se régénérer lorsque les conditions redeviennent propices à leur croissance.

La corrosion de l'acier par les bactéries a été largement observée dans la littérature scientifique depuis des dizaines d'années mais de nombreuses interrogations restent encore aujourd'hui sans réponse. De nombreux auteurs témoignent d'une capacité surprenante des bactéries à coloniser les surfaces métalliques, formant sous certaines conditions un biofilm plus ou moins étendu qui catalyse la cinétique de dissolution de l'acier. Le métabolisme microbien modifie localement la chimie de l'interface métal-biofilm (pH, concentration en dioxygène, espèces organiques et inorganiques) en maintenant l'acier dans son domaine de corrosion. Le faciès de corrosion microbienne est directement lié à la morphologie de ce biofilm qui dépend fortement de l'électrolyte. Dans l'eau de mer, les bactéries colonisent les ouvrages immergés en formant un film mince et homogène sur une grande majorité de la surface métallique entraînant une corrosion relativement uniforme. A l'inverse, dans le sol, les biofilms se développent à la surface des ouvrages enterrés sous la forme de dépôts biologiques discrets pouvant atteindre plusieurs centimètres carrés. Le développement bactérien a tendance à créer des conditions de surface non uniforme entre l'acier recouvert de biofilm et le reste de la structure métallique qui n'a pas encore été colonisé. Ce mécanisme de croissance des bactéries dans les sols conduit à une dissolution préférentielle de l'acier sous les dépôts biologiques constituant les cellules anodiques du système de **corrosion localisée** [131].

Il est intéressant de préciser que dans certaines conditions, notamment pour des sols anoxiques riches en matière organique, les bactéries peuvent modifier la chimie de masse de l'électrolyte et n'ont donc pas besoin de constituer un biofilm à la surface de l'acier pour affecter sa cinétique de corrosion [131]. La Figure III-7 présente un exemple de corrosion microbienne sous un défaut de revêtement d'un gazoduc enterré dans un sol marécageux (photographie A). Les bactéries colonisent la surface de l'acier sur le défaut en formant des dépôts biologiques discrets sur la canalisation. Les chiffres indiqués sur la photo B correspondent à la profondeur (en mm) associée à chaque piqure après nettoyage des produits de corrosion (sulfure de fer). Les échelles, respectivement 20 cm pour la photographie B et 2 cm pour la C, ont été reportées afin d'apprécier la taille des piquures. On remarque que le faciès de corrosion microbienne dans le sol est bien localisé avec une dissolution préférentielle de l'acier sous les biofilms.

Un large panel de micro-organismes sont impliqués dans la corrosion de l'acier (doux ou réputé inoxydable) des structures métalliques enterrées. Les principales souches de bactéries sont les bactéries sulfato-réductrices [132], les bactéries sulfo-oxydantes [133], les bactéries ferro-oxydantes et ferri-réductrices [134], les bactéries oxydant le manganèse [135] ou encore les bactéries sécrétant des acides organiques et des exopolymères [133], [136]. Ces organismes peuvent coexister dans des biofilms naturels qui se développent à la surface du métal, formant ainsi des communautés synergiques capables d'affecter les processus électrochimiques par un métabolisme coopératif [137]. On peut citer l'exemple des bactéries sulfato-réductrices (BSRs) et sulfo-oxydantes qui sont souvent associées dans le processus de corrosion de l'acier en puisant leur énergie du cycle du soufre ; en effet, les bactéries sulfo-oxydantes transforment le sulfure de fer ou le soufre élémentaire en sulfates qui sont alors réduits en sulfure d'hydrogène par les BSRs dans les niches anoxiques sous le biofilm.

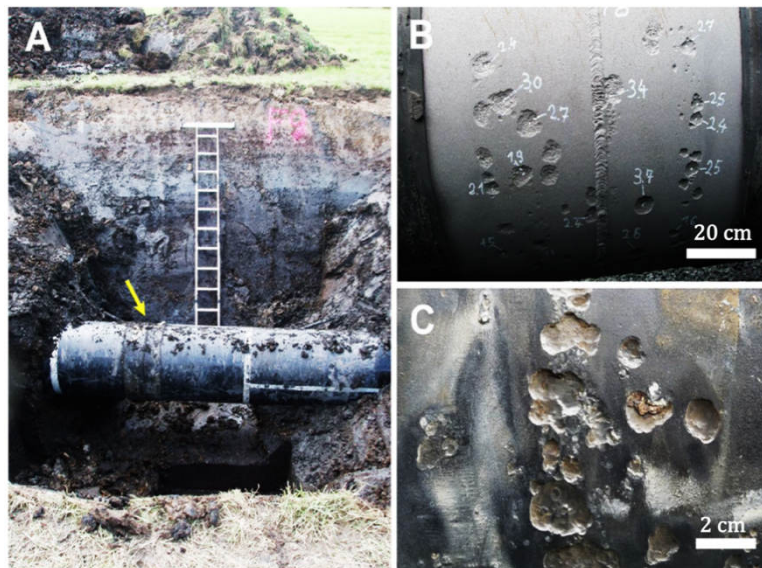


Figure III-7 Corrosion microbienne sous un défaut de revêtement d'un gazoduc enterré par les bactéries sulfato-réductrices [138]

Ces différentes souches de bactéries se distinguent les unes des autres notamment par leur tolérance au dioxygène dissous dans le sol (organismes aérobies, anaérobies ou microaérophiles), leur métabolisme (réactions chimiques et nutriments nécessaires à la reproduction et à la croissance) et enfin leur action plus ou moins directe sur la cinétique de corrosion de l'acier (implication dans les réactions d'oxydo-réduction et nature des espèces corrosives produites). Les bactéries sulfato-réductrices (BSRs)

sont par exemple des bactéries anaérobies qui se développent dans les milieux anoxiques alors que les bactéries sulfo-oxydantes, comme les *Thiobacillus*, sont des bactéries aérobies qui prolifèrent dans les réseaux d'assainissement.

Les mécanismes de corrosion de l'acier par les bactéries sont bien plus complexes que ceux se déroulant dans un environnement abiotique. Il n'existe pas de consensus sur les mécanismes exacts impliqués dans la corrosion microbienne de l'acier mais la communauté scientifique s'accorde sur les phénomènes suivants [102] :

- Dépolarisation cathodique induite par la consommation locale de l'hydrogène dissous par certaines bactéries ; l'hydrogène n'est alors plus disponible au niveau des cellules cathodiques pour assurer la réaction cathodique en l'absence de dioxygène.
- Formation de cellules de corrosion sous les dépôts biologiques discrets composés des différentes colonies de bactéries. Ces biofilms, constitués principalement d'eau liée à des polymères extracellulaires, peuvent croître rapidement en piégeant des espèces organiques et inorganiques.
- Attaque acide sous les dépôts biologiques qui accélère la cinétique de dissolution de l'acier. Les acides produits par le métabolisme bactérien sont principalement des acides gras à chaîne courte (AGCC).
- Corrosion par aération différentielle entre l'acier recouvert des dépôts biologiques et le reste de la structure métallique en contact avec un sol plus riche en dioxygène ; les biofilms constituent en effet une barrière à la diffusion du dioxygène qui s'appauvrit dans les piqûres de corrosion.
- Développement des bactéries anaérobies comme les BSRs dans ces niches anoxiques. La cinétique de dissolution est accélérée par le métabolisme bactérien avec une acidification locale due à la formation de sulfure d'hydrogène.

Les bactéries réductrices de sulfates sont considérées comme la principale souche bactérienne impliquée dans la corrosion microbienne de l'acier dans le sol [132]. Ces bactéries ne sont actives que dans des environnements pauvres en dioxygène comme dans des strates de sol sous la nappe phréatique ou dans des niches anoxiques sous les dépôts biologiques ou les produits de corrosion de l'acier. Cependant, ces organismes anaérobies peuvent survivre et passer à un état métabolique de repos dans des sols et des eaux aérés, jusqu'à ce qu'ils se trouvent dans un environnement plus pauvre en dioxygène, idéal pour soutenir leur métabolisme de croissance [102].

Ces bactéries tirent leur énergie de la réduction des sulfates présents naturellement dans le sol et des nutriments (acides organiques simples et hydrogène moléculaire résultant de la décomposition de la matière organique). Ce métabolisme microbien génère des sulfures d'hydrogène qui réagissent avec les cations métalliques pour former des sulfures de fer en fond de piqûre [132].

La Figure III-7 illustre la morphologie typique d'une corrosion localisée par cette souche de bactéries évoluant en milieu anaérobie. Le sol marécageux de la tranchée est riche en matière organique et en sulfate permettant d'alimenter le métabolisme des BSRs. Ces bactéries se développent et produisent du sulfure d'hydrogène hautement corrosif conduisant à une dissolution préférentielle de l'acier sous les biofilms. Ce type de sol est naturellement considéré par la profession comme un sol agressif vis à vis du risque de corrosion bactérienne des structures enterrées même si l'action directe du sol sur la cinétique de corrosion de l'acier est négligeable [138].

III.1.3. Modélisation numérique de la corrosion de l'acier dans le sol

La littérature est relativement pauvre en ce qui concerne la modélisation numérique des mécanismes de corrosion impliqués dans la dégradation des structures métalliques enterrées. Le sol est considéré à tort comme un milieu électrolytique homogène à l'instar de l'eau ; la perte d'épaisseur de l'acier est alors estimée de façon globale sur l'ensemble de la surface en contact avec le sol et ce calcul ne nécessite pas d'approche numérique poussée. Or, il a été montré dans la partie précédente que de nombreux mécanismes élémentaires de corrosion pouvaient conduire à une corrosion localisée de l'acier.

Bien que ces mécanismes diffèrent entre eux (concentration en dioxygène, source de courant externe, micro-organismes...), la corrosion de l'acier s'accompagne systématiquement d'une perte de matière locale au niveau des cellules anodiques. Ces différents types de corrosion agissent le plus souvent de concert dans une structure réelle. La modélisation de l'interaction entre ces mécanismes est particulièrement complexe car les phénomènes électrochimiques sous-jacents sont fortement non-linéaires et les cinétiques de corrosion propres à chaque mécanisme ne peuvent donc pas simplement être additionnées. Le recours à des outils de simulation numérique s'avère ainsi utile pour identifier les zones de la structure présentant les risques les plus élevés et évaluer les cinétiques de corrosion associées.

La chapitre 1 a montré que la corrosion localisée de l'acier dans le béton était un problème tridimensionnel non réductible à un problème 1D équivalent du fait de la spatialité des phénomènes physiques associés (transfert de charge, transfert diffusif...) et des spécificités de la structure en béton armé (géométrie, densité d'aciers, disponibilité en O_2 , champ de résistivité...). La caractérisation d'un système de corrosion localisée nécessite donc une modélisation appropriée, traduite dans un code de simulation numérique 3D.

Cette approche est parfaitement transposable à la corrosion de l'acier dans le sol à cause du caractère localisé de la corrosion résultant de la séparation spatiale des cellules anodiques et cathodiques sur la structure métallique. La modélisation numérique des phénomènes électriques dans le volume et électrochimiques aux interfaces a été largement développé dans le premier chapitre.

Dans la littérature scientifique, même si peu d'auteurs ont travaillé sur la corrosion de l'acier induite par une aération différentielle ou une hétérogénéité de la structure géologique, certains d'entre eux ont modélisé l'effet des paramètres physico-chimiques (teneur en eau, porosité, température...) du sol et l'influence du renouvellement en dioxygène sur la performance d'une installation cathodique [139].

La corrosion par courant vagabond reste le mécanisme de corrosion le plus étudié par la communauté scientifique car les désordres engendrés sur les structures métalliques enterrées sont souvent bien plus graves que ceux associés aux autres mécanismes. C'est ainsi que les différentes sources de courants vagabonds ont été simulées dans les études numériques suivantes : installation de protection cathodique d'un pipeline [140] ou encore système d'électrification d'un métro [141] et d'un train à grande vitesse [142].

La corrosion de l'acier par courant vagabond est un phénomène dépendant de nombreux paramètres influents [140]. En considérant l'exemple d'une installation de protection cathodique, les éléments suivants peuvent influencer la cinétique de corrosion de l'acier : 1) la géométrie du système anodique (groundbed or deep well anodes) et le courant de protection délivrée ; 2) la géométrie de la structure et sa position relative par rapport au système anodique et aux défauts de l'ouvrage protégé cathodiquement ;

3) le comportement électrochimique de l'acier dans le sol dépendant de sa composition, de la concentration en espèces agressives ou encore de la nuance de l'acier ; 4) l'agencement et la résistivité électrique des différentes couches de sol constituant le milieu électrolytique...

Les outils de simulation numérique permettent d'étudier les problématiques électrochimiques dans des structures complexes avec des géométries singulières comme un réservoir enterrée [143], un réseau de pipelines [144] ou un viaduc en béton armé [142]. Les méthodes numériques utilisées pour la modélisation 3D des phénomènes de corrosion de l'acier dans le sol comprennent notamment la méthode des éléments finis (FEM) [145] et la méthode des éléments de frontière (BEM) [146].

Ces auteurs ont montré au travers de ces différents cas d'étude que la modélisation numérique pouvait s'avérer particulièrement pertinente dans le diagnostic de la corrosion de l'acier dans le sol. La réalisation d'un jumeau numérique de la structure enterrée permet d'identifier par exemple les zones corrodées et d'estimer les cinétiques de corrosion locales. Ce type d'outil innovant s'inscrit parfaitement dans un programme de surveillance d'un ouvrage soumis aux courants vagabonds ou plus généralement à la corrosion afin d'anticiper au mieux les opérations de maintenance futures.

III.2. Diagnostic de corrosion assisté par ordinateur de 2 ouvrages métalliques enterrés constitués de rideaux de palplanches : cas d'étude réel

L'étude expérimentale et numérique présentée ci-après a été menée dans le cadre d'un diagnostic de corrosion réalisé sur deux ponts autoroutiers dont les culées sont constituées par des rideaux de palplanches battus dans le terrain naturel (Figure III-8). Pour des raisons de confidentialité, aucune information de nature à identifier ces ouvrages n'est donnée dans ce chapitre. Une corrosion active de ces parois métalliques peut conduire à une rupture susceptible d'entraîner une défaillance majeure des appuis des tabliers et par voie de conséquence la ruine totale ou partielle des ouvrages en question. La corrosion induit en effet une diminution locale ou globale de l'épaisseur des palplanches et de fait, un accroissement du niveau de contrainte, conjugué à une diminution de la ductilité du matériau. Une rupture fragile devient alors possible, après un temps d'exposition suffisamment long à la corrosion.

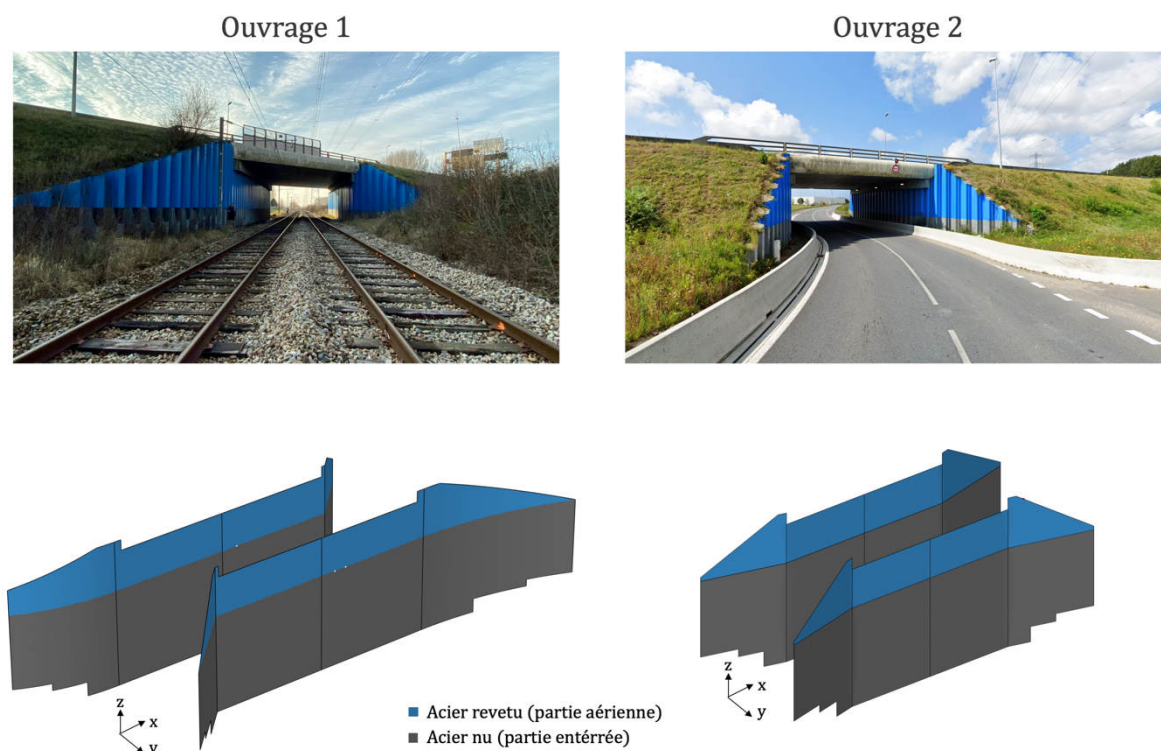


Figure III-8 Photographies des ouvrages diagnostiqués et modèles géométriques 3D des rideaux de palplanches soumis aux différents mécanismes de corrosion de l'acier dans le sol

Ces structures de soutènement sont soumises à différentes causes potentielles de corrosion :

- Une corrosion uniforme induite par l'agressivité naturelle des sols en contact direct avec l'acier ;
- Une éventuelle corrosion galvanique induite par l'hétérogénéité du milieu géologique (aération différentielle, sol multicouches...) ;
- Une éventuelle corrosion d'origine microbienne (non étudiée dans la suite du chapitre) ;
- Une éventuelle corrosion par courant vagabond.

La principale différence entre les deux structures réside dans le fait que l'ouvrage 2 est situé à proximité immédiate d'une conduite de fluides pétrochimiques sous protection cathodique. Le courant de

protection fourni par le déversoir (situé à 1km au Nord-Est de l'ouvrage) aux éventuels défauts de revêtement de la conduite peut en effet circuler à travers les rideaux de palplanches et amplifier la cinétique de dissolution locale de l'acier à sa sortie. La conduite de 70 cm de diamètre est enterrée à 2,8 m de profondeur. Elle est parallèle au rideau Nord de l'ouvrage 2 et distante de seulement 1,35 m des palplanches. Elle est couverte d'un revêtement de Type C constitué d'un émail à base de brai de houille et d'un renfort en fibres de verre [147]. La protection cathodique est réalisée par courant imposé au moyen d'un champ d'anodes fer-silicium positionnées verticalement ; l'intensité délivrée par le poste de soutirage est de 30A.

L'autre ouvrage (ouvrage 1) traverse deux voies ferrées secondaires dont le trafic implique essentiellement des motrices diesel ; un système d'électrification ferroviaire est présent sur l'une des deux voies, mais les passages de motrices à traction électrique sont très rares, rendant le risque de courant vagabond négligeable sur les culées métalliques de l'ouvrage 1. Il est à noter en effet que les possibles courants vagabonds induits par le système d'électrification ferroviaire ne sont effectifs que lors des passages des trains à proximité immédiate de l'ouvrage.

L'étude de cas comparative décrite ici se révèle ainsi particulièrement intéressante puisqu'elle permet d'estimer la cinétique de corrosion de l'acier dans le sol en l'absence (ouvrage 1) et en présence (ouvrage 2) de courants vagabonds.

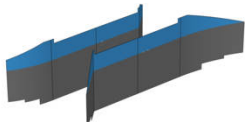
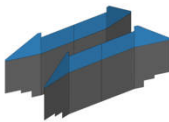
Mécanismes de Corrosion	Ouvrage 1 	Ouvrage 2 
Corrosion uniforme (agressivité sol)	Risque	Risque
Corrosion galvanique (hétérogénéité du sol, aération différentielle...)	Risque	Risque
Corrosion par courant vagabond	Négligeable	Risque
Corrosion microbienne	Non étudiée	Non étudiée

Tableau III-2 Modes de corrosion possibles et étudiés pour chaque ouvrage

Les différents modes de corrosion de l'acier peuvent également se produire de façon concomitante rendant le problème extrêmement complexe. Dans ce genre de cas, l'absence de généricité et l'interaction des phénomènes en jeu font qu'il n'existe pas de protocole normatif pour évaluer rigoureusement le risque de corrosion de ces ouvrages.

De plus, les désordres éventuels ne sont pas observables car la corrosion est localisée en profondeur, rendant le diagnostic problématique. Un protocole de diagnostic pertinent requiert donc de procéder à une investigation en profondeur sur l'état électrochimique de l'acier des palplanches au moyen de forages verticaux. Cependant, de par l'étendue même des ouvrages, il est impossible d'accéder à l'ensemble du champ de potentiel sur la surface d'acier enterrée et cette investigation in situ en forages est nécessairement très partielle. Face à cet obstacle, le bénéfice de la modélisation et de la simulation numérique apparaît naturellement.

Les deux ouvrages ont des géométries similaires et sont distants d'environ 150 m l'un de l'autre. Les géométries respectives des rideaux de palplanches de chaque ouvrage sont détaillées dans les figures suivantes (Figure III-9 et Figure III-10).

Les culées de ces ponts sont constituées de palplanches en acier E360 de type Larssen L4S qui présentent une épaisseur nominale initiale de 15,5mm. Les rideaux métalliques sont revêtus d'une peinture anticorrosion sur les parties à l'air libre (en bleue sur les modèles numériques), alors que des prélèvements d'acier montrent une absence de revêtement sur la face opposée, en contact avec le remblai autoroutier. Des produits de corrosion sont clairement observables sur les prélèvements du côté du remblai, mais les mesures au pied à coulisse révèlent des épaisseurs résiduelles très proches de la valeur nominale initiale, attestant d'une cinétique de corrosion faible. Des mesures d'épaisseurs complémentaires réalisées in situ à l'aide d'un dispositif ultrasonore ont confirmé cet état de corrosion superficielle de l'acier en partie aérienne du côté du remblai autoroutier (face non revêtue) ; sur une trentaine de mesures ultrasonores réalisées, la variabilité observée de l'épaisseur s'inscrit dans les tolérances de fabrication ($\pm 6\%$ de la dimension nominale selon norme NF EN 12248-2 [148]).

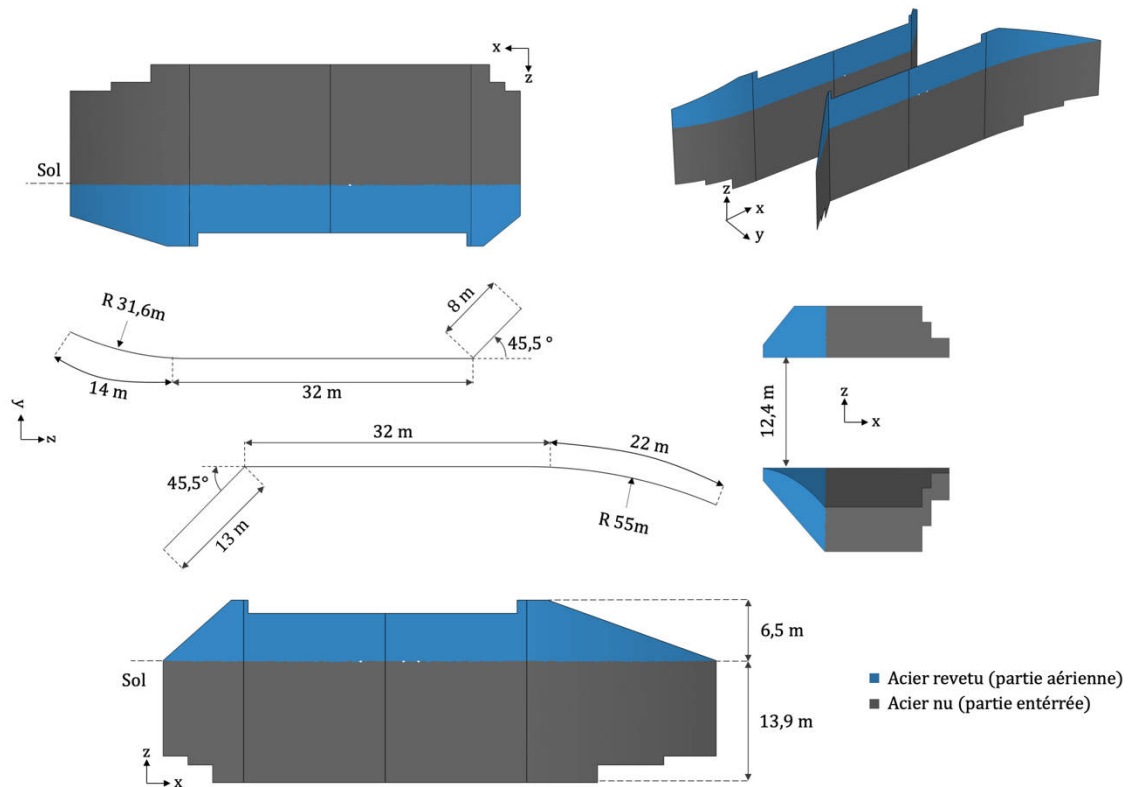


Figure III-9 Modèle géométrique 3D des rideaux de palplanches de l'ouvrage 1

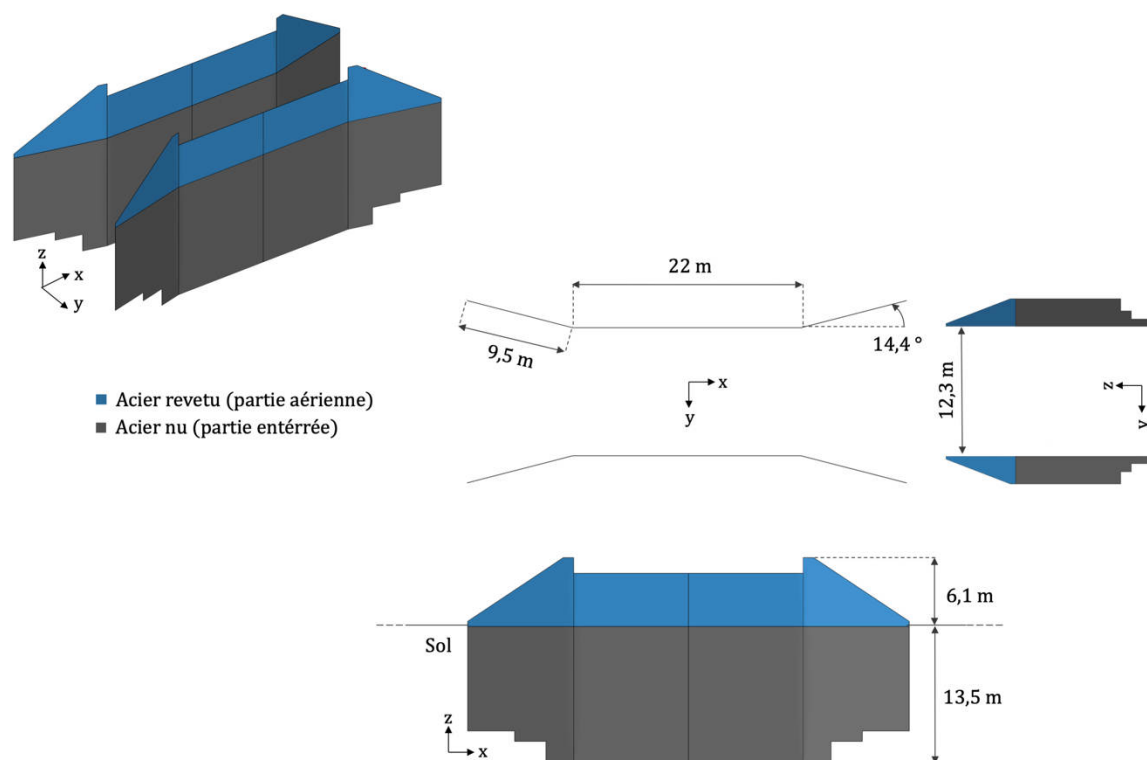


Figure III-10 Modèle géométrique 3D des rideaux de palplanches de l'ouvrage 2

Dans l'hypothèse (non vérifiable) où les palplanches auraient été initialement revêtues d'une peinture similaire sur toute la surface enterrée de l'acier, le procédé de battage des palplanches dans le terrain naturel aurait inévitablement conduit à une forte dégradation de ce revêtement. Les développements exposés dans ce rapport se basent donc sur l'hypothèse d'une absence de revêtement à l'interface sol-structure. L'acier des palplanches qui se retrouve en contact direct avec les sols en présence est alors soumis aux différents mécanismes de corrosion (uniforme, galvanique ou courants vagabond) qui seront exposés dans les prochaines parties. La suite de cette étude se focalisera exclusivement sur la cinétique de corrosion de l'acier dans la partie enterrée de l'ouvrage (en gris sur les modèles numériques).

III.2.1. Mise en évidence des différents mécanismes de corrosion

Une analyse préliminaire de la nature des ouvrages et de leur configuration environnementale a permis d'identifier trois mécanismes de corrosion potentiels des palplanches pouvant conduire à une défaillance structurelle :

- Corrosion uniforme due à l'agressivité naturelle des sols en présence,
- Corrosion galvanique due à l'hétérogénéité des sols,
- Corrosion par courants vagabond de l'ouvrage 2 due à la présence d'une canalisation sous protection cathodique à proximité immédiate.

Un autre mécanisme de corrosion de l'acier par des systèmes bactériens en zone anaérobie pourrait éventuellement se manifester dans ce type d'ouvrage ; ce mode de corrosion ne sera cependant pas étudié.

III.2.1.1. Mesure du profil de potentiel des palplanches en profondeur

Dans un premier temps, il est nécessaire de valider ou de rejeter les hypothèses formulées précédemment pour les deux ouvrages étudiés. La mesure du potentiel des palplanches en profondeur doit permettre de mettre en évidence ces mécanismes de corrosion. En effet, la corrosion galvanique de l'acier dans un électrolyte résistif est révélée par un gradient de potentiel dans le volume du sol : les sites des réactions anodiques et cathodiques sont dissociés dans l'espace ; les électrons générés par la dissolution du fer au niveau de l'anode sont consommés par la réduction du dioxygène (milieu aérobie) ou des ions oxonium (milieu anaérobie et acide) au niveau des sites cathodiques. Un gradient de potentiel peut également résulter de la circulation d'un courant vagabond dans la structure métallique. La réaction cathodique est favorisée sur les zones d'entrée du courant vagabond dans la structure (polarisation cathodique) alors que la dissolution du fer est accélérée sur les zones de sortie (polarisation anodique). À l'inverse, un champ de potentiel uniforme dans le volume permet d'infirmer les hypothèses de corrosion galvanique et de courant vagabond. Les rideaux de palplanches se corrodent alors de manière uniforme ; la cinétique de corrosion de l'acier est uniquement due à l'agressivité du sol au contact des palplanches et peut être évaluée expérimentalement par un essai de polarisation en laboratoire (section III.2.2).

La mesure de potentiel devant s'opérer en profondeur, deux forages verticaux de 14 m de profondeur et de 20 cm de diamètre ont été réalisés au plus près des deux ouvrages étudiés compte tenu de l'encombrement de l'engin de forage. Ces deux forages sont situés à environ 1,5 m des rideaux de palplanches et leur localisations respectives sont indiquées sur la Figure III-11 (en rouge).

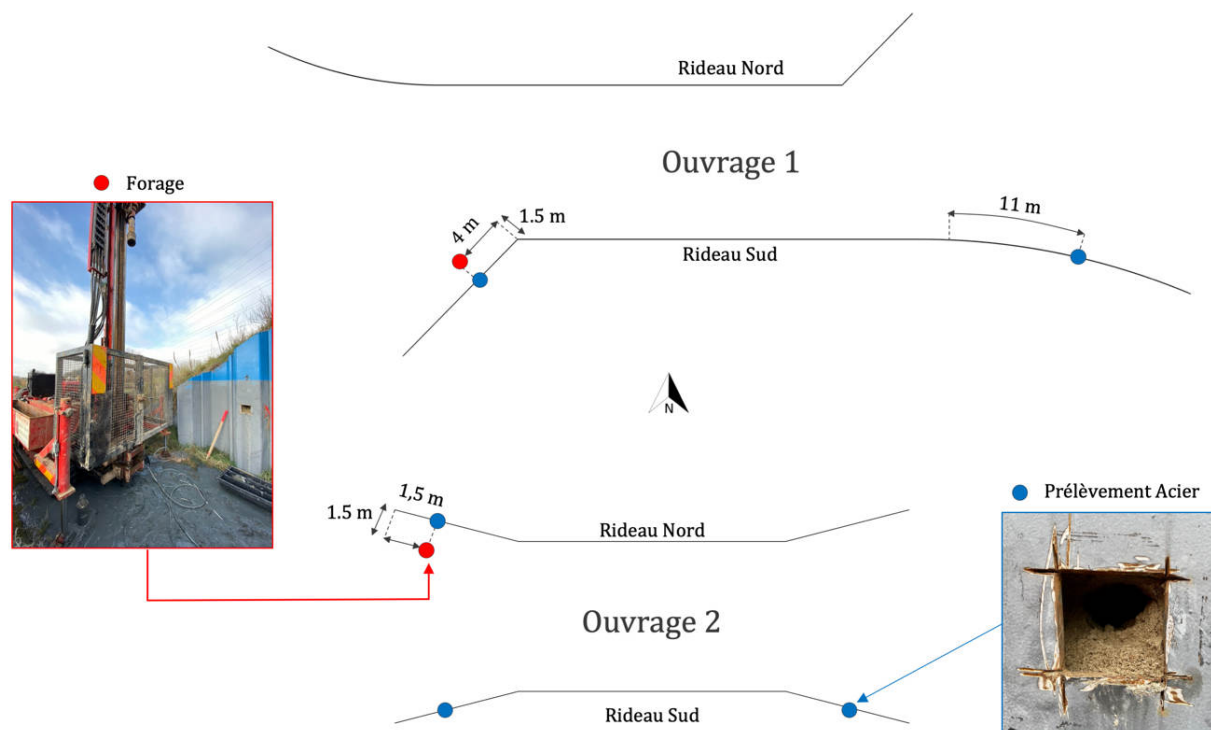


Figure III-11 Localisation des forages (en rouge) et des prélèvements d'acier (en bleu)

Les photographies présentées en Figure III-12 illustrent le procédé de mesure du profil de potentiel en profondeur à l'avancée du forage. Une électrode de référence $Cu - CuSO_4$ est fixée à l'extrémité d'une perche semi-rigide de 15 m. A chaque pas d'avancement du percement (mètre par mètre), une pompe est utilisée afin de purger l'eau de forage. L'électrode de référence est alors descendue en fond de forage

et la mesure de potentiel est réalisée. Le sol extrait fait également l'objet de prélèvements pour analyse future en laboratoire et reconstitution de la structure géologique locale. La connexion électrique avec le rideau métallique est réalisée au moyen d'une cheville inox fixée dans l'aile d'une palplanche. La continuité électrique du rideau de palplanches a également été vérifiée en s'assurant que la résistance ohmique entre deux chevilles, vissées d'un bout à l'autre de l'ouvrage, était négligeable. De manière analogue, il a également été montré que les rideaux Sud et Nord étaient électriquement continus. Ce résultat est important pour l'étude de la corrosion par courant vagabond ; en effet, le courant capté par un rideau peut ressortir par l'autre rideau pour polariser le défaut de la canalisation sous protection.



Figure III-12 Électrode de référence $\text{Cu} - \text{CuSO}_4$ montée sur perche semi-rigide (à gauche) et mesure de potentiel en fond de forage (à droite)

La Figure III-13 présente les profils de potentiel en profondeur de l'acier des palplanches mesurés lors des forages réalisés au niveau de l'ouvrage 1 (en bleu) et de l'ouvrage 2 (en rouge). Malgré des valeurs de potentiel similaires en surface (autour de $-600 \text{ mV}/\text{Cu} - \text{CuSO}_4$) et à grande profondeur (autour de $-680 \text{ mV}/\text{Cu} - \text{CuSO}_4$), on observe une différence très marquée entre ces deux profils. Le profil de l'ouvrage 2 présente une augmentation forte du potentiel de près de 250 mV jusqu'à environ 3 m de profondeur, puis une décroissance progressive pour tendre vers des valeurs conformes à celles du profil de l'ouvrage 1 au-delà de 10 m de profondeur. On notera que le pic du profil de potentiel de l'ouvrage 2 (autour de $-370 \text{ mV}/\text{Cu} - \text{CuSO}_4$) correspond exactement à la profondeur de la canalisation enterrée sous protection cathodique. Du point de vue électrochimique, une telle augmentation de potentiel peut parfaitement s'apparenter à une zone de polarisation anodique de l'acier (dissolution) cohérente avec une sortie de courant vagabond du rideau de palplanches vers la canalisation enterrée avoisinante.

A l'inverse, le profil de l'ouvrage 1 se caractérise par une diminution du potentiel jusqu'à une profondeur de l'ordre de 4 m, avec un potentiel minimal de $-700 \text{ mV}/\text{Cu} - \text{CuSO}_4$, puis une légère remontée d'une vingtaine de millivolts et une stabilisation au-delà de 6 m autour de $-680 \text{ mV}/\text{Cu} - \text{CuSO}_4$. Ce gradient de potentiel témoigne d'une hétérogénéité du comportement électrochimique de l'acier au contact des sols en présence. Une structure géologique stratifiée (plusieurs couches de sols de natures différentes) pourrait potentiellement expliquer ce comportement singulier et doit être confirmée par une analyse des prélèvements de sol effectués lors des forages. Les ouvrages étant proches l'un de l'autre, on peut naturellement penser que le comportement électrochimique des palplanches constituant les culées de l'ouvrage 2 est également affecté par la structure géologique hétérogène.

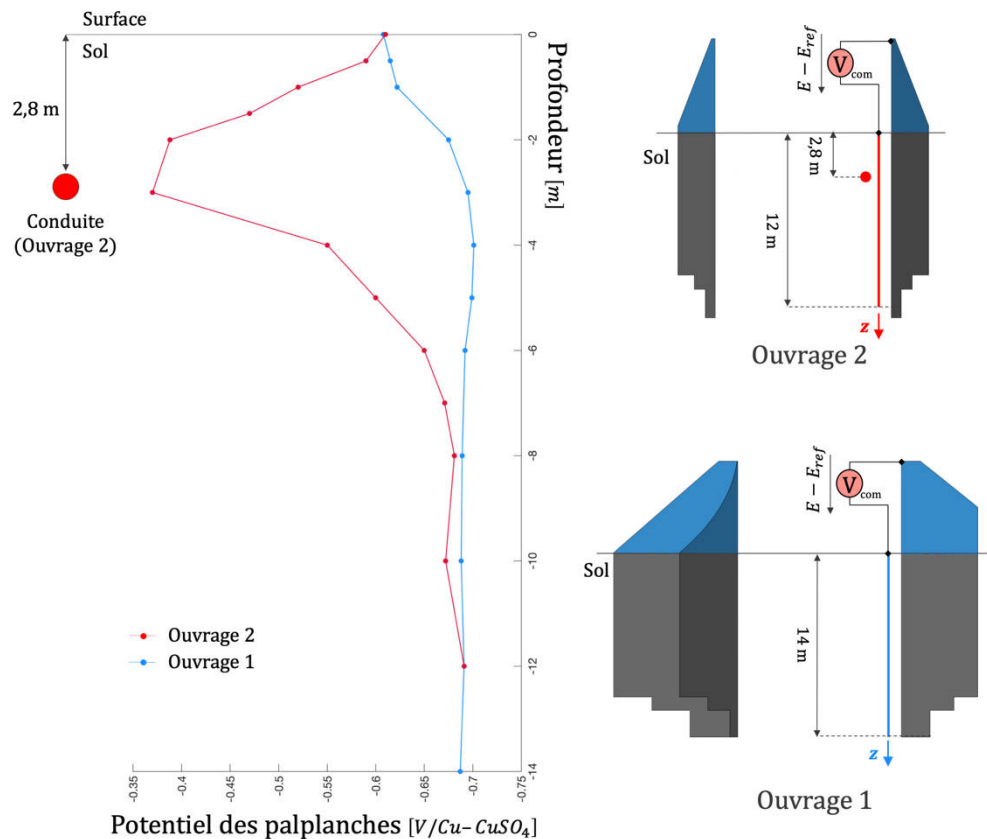


Figure III-13 Profils expérimentaux de potentiel des palplanches mesurés en forages pour l'ouvrage 1 (en bleu) et 2 (en rouge)

La comparaison des profils de potentiel de l'acier en profondeur a permis de confirmer que les mécanismes impliqués dans la corrosion des rideaux de palplanches étaient différents pour les deux ouvrages. En effet, l'ouvrage 1 est soumis exclusivement à l'agressivité intrinsèque de chaque strate géologique, combinée à la corrosion galvanique due à l'hétérogénéité du terrain naturel. En ce qui concerne l'ouvrage 2, il est nécessaire d'adjoindre à ces deux mécanismes de corrosion l'influence du courant de protection de la canalisation qui circule possiblement dans l'ouvrage 2 et accélère les cinétiques de dissolution locales de l'acier. Ces différents mécanismes de corrosion sont développés plus précisément dans les prochaines parties.

III.2.1.2. Identification de la structure géologique du sol

Les prélèvements de sol en forages ont révélé une structure géologique à 3 couches en cohérence avec les données du BRGM relatives à la structure lithologique du sous-sol dans le secteur géographique des ouvrages :

- Une couche de surface sableuse d'environ 2 mètres d'épaisseur ;
- Une couche limoneuse (silt mou) d'environ 3 mètres d'épaisseur ;
- Une couche de sable fin profonde au-delà de 5m de profondeur et jusqu'en fond de forage (-14 m).

Cette structure est parfaitement identique pour les deux ouvrages du fait de leur proximité géographique (environ 200 m). La Figure III-14 illustre la structure géologique du sol au contact des palplanches et présente des photographies de prélèvement pour chaque couche de sol identifiée.

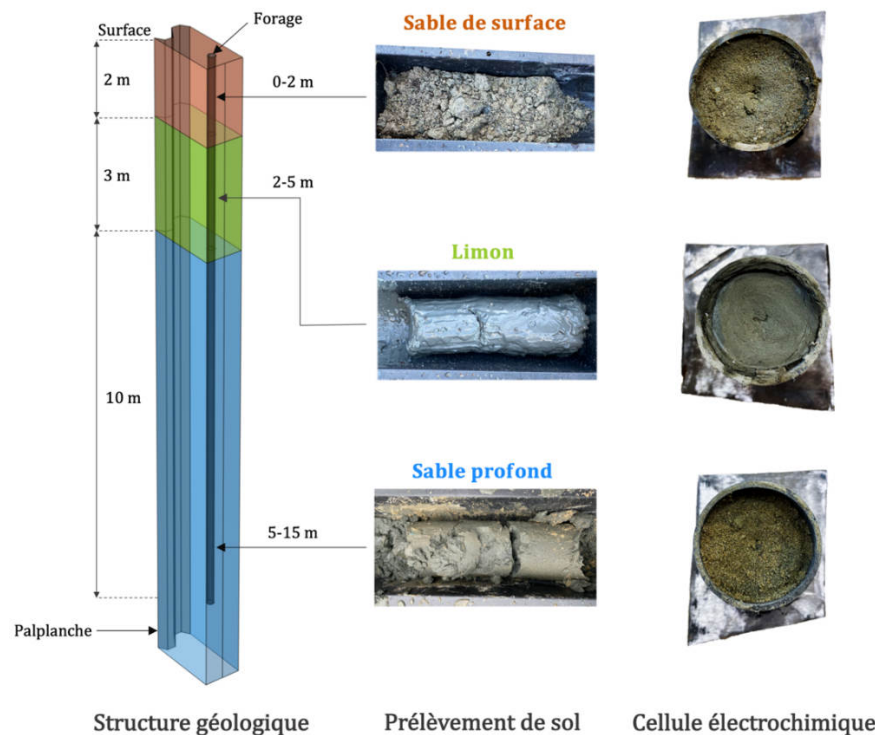


Figure III-14 Illustration de la structure géologique du sol au contact des palplanches, photographies des prélèvements et des cellules électrochimiques utilisées en laboratoire

On peut naturellement penser que le comportement électrochimique de l'acier au contact de ces différentes couches de sol évolue en fonction de la profondeur des palplanches et explique de ce fait la création d'un couplage galvanique mis en évidence par les profils de potentiels. Cette analyse qualitative doit être complétée par une étude numérique quantitative de la cinétique de dissolution de l'acier induite par ce couplage galvanique.

Cette cinétique dépend notamment du comportement électrochimique de l'acier des palplanches dans chaque strate de sol (courbe de polarisation) ainsi que des propriétés de transfert électrique du milieu électrolytique (champ de résistivité électrique).

Ces derniers paramètres peuvent être mesurés en laboratoire par un essai de polarisation de l'acier au contact des différents sols prélevés. Il est alors nécessaire d'utiliser la bonne nuance d'acier pour se rapprocher du comportement électrochimique réel des palplanches dans le terrain naturel. A cet effet, cinq prélèvements d'acier ont été réalisés dans des zones non critiques vis-à-vis de la stabilité mécanique de l'ouvrage (en partie aérienne des rideaux). Les zones de prélèvements sont matérialisées sur la Figure III-11 (points bleus). Les prélèvements d'acier représentent des surfaces d'environ $10 \times 10 \text{ cm}^2$ (Figure III-15).

Les cellules électrochimiques présentées dans la Figure III-14 sont constituées d'échantillons de sol et d'acier prélevés in situ et sont dédiées aux mesures de comportements électrochimiques en laboratoire. Ces essais seront détaillés de manière exhaustive dans la prochaine partie de ce document.



Figure III-15 Photographie d'une zone de prélèvement d'acier en partie aérienne des palplanches et état de surface des prélèvements côté remblai (corrosion superficielle uniforme sur la face en contact avec le remblai)

III.2.2. Corrosion uniforme de l'acier dans le sol (ouvrages 1 et 2)

Les échantillons de sol et de structure prélevés in situ ont été utilisés en laboratoire pour mesurer les comportements électrochimiques de l'acier des palplanches dans les différentes couches géologiques en présence sur le site des ouvrages 1 et 2. Ces essais ont permis de mesurer l'agressivité propre à chaque couche géologique (corrosion uniforme de l'acier). Les courbes de polarisation ainsi obtenues constituent des données d'entrée nécessaires à l'étude numérique d'un scénario de corrosion galvanique. Ces essais ont également permis de mesurer concomitamment les résistivités électriques des différentes strates géologiques.

III.2.2.1. Mesure du comportement électrochimique d'un métal au contact d'un électrolyte par un essai de polarisation potentiostatique en échelons

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 métal-électrolyte sous l'effet d'une polarisation imposée :

$$i = f(E) \quad \text{Eq. III-4}$$

Avec i la densité de courant nette apparente à l'interface métal-électrolyte [A/m^2] et E le potentiel imposé au métal [V/Ref]. Parmi d'autres techniques électrochimiques classiques, la relation non linéaire $f: E \rightarrow i$ peut être mesurée expérimentalement par le biais d'un essai potentiostatique dans une cellule de mesure à trois électrodes : Électrode de travail (WE), Contre-Électrode ou électrode auxiliaire (CE) et Électrode de référence (RE). La figure suivante illustre le principe de mesure d'une courbe de polarisation à l'aide d'essais potentiostatiques.

Schéma de principe d'un essai potentiostatique à 3 électrodes

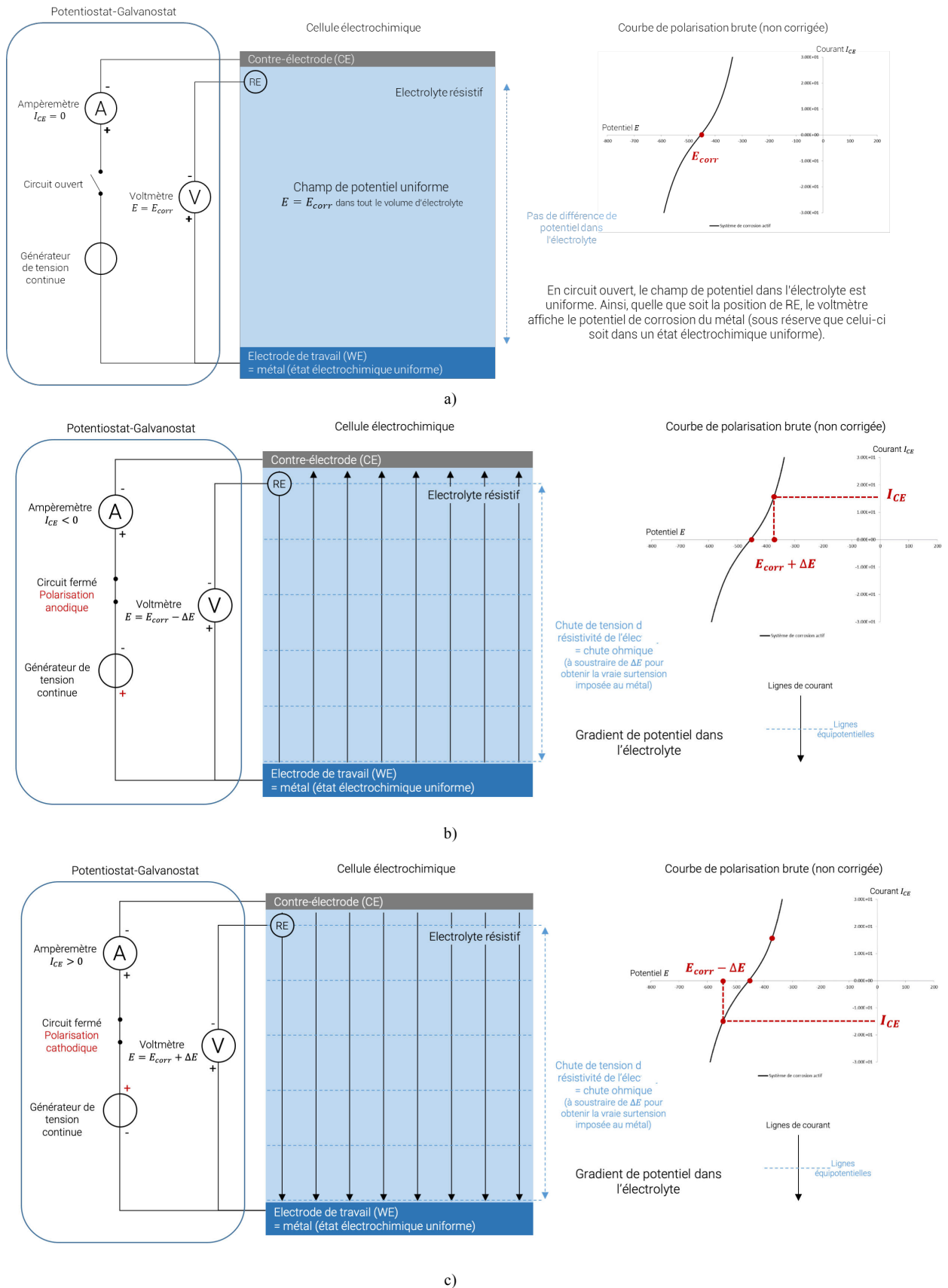


Figure III-16 Schéma de principe de la construction d'une courbe de polarisation au moyen d'essais potentiostatiques

Dans les cas courants de mesure du comportement électrochimique de l'acier au contact du béton ou d'un sol, l'électrode de référence RE est souvent positionnée à une distance significative du métal, généralement proche de la contre-électrode, tel qu'illustré dans la figure ci-dessus. Dans un premier temps, on procède à une mesure de potentiel en circuit-ouvert (i.e. pas de courant échangé entre CE et WE) et on extrait le potentiel de corrosion du métal (vs l'électrode de référence choisie) dans l'environnement électrolytique utilisé pour l'essai (Figure 16 - a). Ici, la position de l'électrode de référence ne pose pas de problème puisqu'en l'absence de courant circulant dans l'électrolyte, le champ de potentiel y est uniforme et égal au potentiel de corrosion E_{corr} (sous réserve que l'état électrochimique du métal soit effectivement uniforme).

Dans un second temps, on ferme le circuit entre CE et WE et on ajuste le générateur de tension continue dans le but d'imposer une surtension choisie ΔE par rapport au potentiel de corrosion, consigne contrôlée à l'aide de RE. L'ampèremètre positionné en série dans le circuit CE-WE collecte la réponse temporelle en courant $I_{CE}(t)$ à cette surtension imposée. Du fait du comportement capacitif de l'interface métal-électrolyte, il est nécessaire d'attendre la stabilisation du courant avant de collecter sa valeur. En répétant l'essai pour plusieurs valeurs de surtension imposées positives et négatives (Figure 16-b et 16-c), il est possible de construire les branches anodique et cathodique de la courbe de polarisation brute $I_{CE}(t) = f(E)$. En pratique, ces opérations sont réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat à l'aide de routines préimplantées paramétrables ou directement programmées par l'opérateur.

Dans le cas où le circuit est fermé (i.e. courant circulant dans l'électrolyte entre CE et WE), la position de la contre-électrode n'est cependant pas neutre car les électrolytes usuels rencontrés en génie civil se caractérisent par une résistivité électrique non négligeable. Ainsi, la circulation du courant de mesure dans l'électrolyte s'accompagne d'un gradient de potentiel significatif dans le volume dont il convient de tenir compte pour évaluer la surtension réelle subie par le métal. En effet, la surtension globale imposée ΔE , contrôlée par RE, se décompose de la façon suivante :

$$\Delta E = \Delta E_e + \eta$$

Où :

- ΔE_e est un terme dit de chute ohmique (de tension), due à la résistivité de l'électrolyte et proportionnel à la distance entre RE et WE ;
- η est la polarisation, soit la surtension effective subie par l'acier par rapport à son potentiel de corrosion.

Le terme de chute ohmique ΔE_e est égal au produit du courant de mesure asymptotique $I_{CE}(t = \infty)$ par la résistance électrolytique R_e de la cellule électrochimique :

$$\Delta E_e = R_e \cdot I_{CE}$$

Expérimentalement, et essentiellement en laboratoire, il est parfois possible de minimiser le terme de chute ohmique pour maîtriser directement la polarisation imposée à l'acier. Pour cela, il est nécessaire d'adapter la cellule électrochimique dans le but de rapprocher autant que possible l'électrode de référence RE de l'électrode de travail WE (Figure III-17).

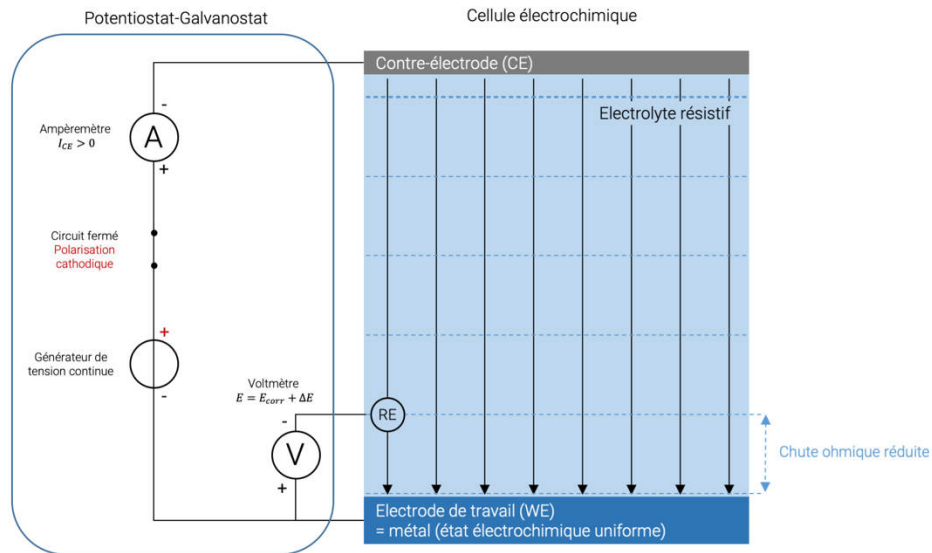


Figure III-18 Exemple de configuration permettant de réduire le terme de chute ohmique

Dans la plupart des cas, il est cependant nécessaire d'estimer la résistance électrolytique R_e afin de tracer la courbe de polarisation réelle de l'acier ou du métal testé, i.e. courbe corrigée des effets de chute ohmique. De par le calcul de la résistance R_e , le processus de correction de chute ohmique présente de plus l'avantage de donner accès à la résistivité électrique de l'électrolyte par le biais d'un facteur géométrique propre à la cellule électrochimique. Les développements ci-après détaillent l'ensemble de ces opérations.

Pour interpréter la réponse temporelle en courant et dissocier les effets ohmiques (dus au béton ou au sol), les effets électrochimiques (associés au transfert de charge à l'interface métal-électrolyte) et les effets capacitifs essentiellement localisés au niveau de l'interface métal-électrolyte, un schéma électrique équivalent est nécessaire pour modéliser les phénomènes à l'œuvre dans la cellule électrochimique entre les deux électrodes CE et WE.

Usuellement, pour des raisons de simplicité, un schéma électrique 1D connu sous le nom de **circuit de Randles** [149] est utilisé. Ce circuit équivalent est explicité dans la Figure III-19 ci-dessous. Il est important de souligner ici que ce circuit ne peut modéliser que des phénomènes de transport électriques s'apparentant à des problèmes physiques unidimensionnels. Aussi, son utilisation dans le cadre d'un processus de correction de chute ohmique n'est valide qu'à la condition que la cellule électrochimique de mesure favorise autant que faire se peut la génération de lignes de courant unidirectionnelles ou parfaitement radiales, de façon à obtenir une polarisation uniforme de la surface du métal testé. Dans le cas d'une géométrie de cellule et de lignes de courant non maîtrisées, induisant des états de polarisation hétérogènes du métal, la modélisation de Randles ne permet pas de rendre compte de façon satisfaisante des effets ohmiques à l'œuvre dans un électrolyte résistif.

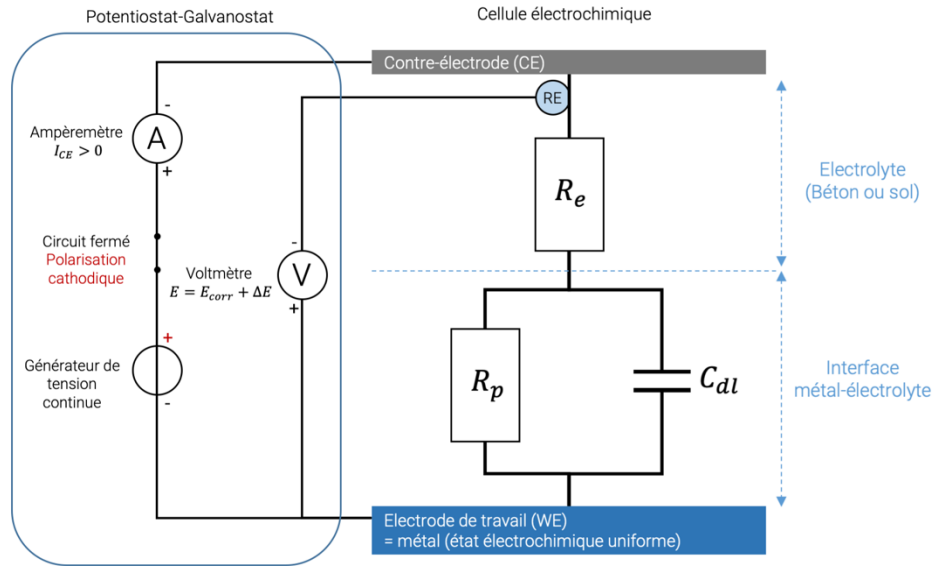


Figure III-19 Cellule électrochimique modélisée par le circuit électrique de Randles (1974)

L'interface métal-électrolyte peut être modélisée en première approximation comme la superposition de 2 couches minces, l'une chargée positivement et l'autre négativement. Son comportement électrique est alors assimilé à celui d'un condensateur de capacité C_{dl} (double layer) en parallèle avec une résistance de polarisation R_p , traduisant la résistance au transfert de charge électrique à l'interface. Cette résistance traduit la capacité de l'électrode à se polariser sous l'effet d'une sollicitation extérieure (corrosion galvanique, protection cathodique...). La capacité d'interface C_{dl} joue quant à elle un rôle prédominant dans la réponse transitoire du métal. Une résistance supplémentaire R_e est placée en série de ce montage pour rendre compte de la résistivité non négligeable de l'électrolyte entre cette interface et la contre-électrode, correspondant ici à peu de choses près à la position de l'électrode de référence. Dans le cas où RE serait placée par exemple à mi-distance entre CE et WE, la résistance d'électrolyte R_e correspondrait à la résistance opposée au transport électrique par le volume compris entre RE et WE.

La loi d'Ohm permet d'exprimer le courant de contre-électrode $I_{CE}(t)$ traversant le circuit à partir de la surtension globale appliquée ΔE et de la résistance apparente $R_a(t)$:

$$I_{CE}(t) = \frac{\Delta E}{R_a(t)} \quad \text{Eq. III-5}$$

Lors de la fermeture du circuit ($t = 0$), le comportement initial de l'interface est purement capacitif et non électrochimique. En effet, à l'instant initial, le courant passe uniquement à travers le condensateur et la résistance apparente globale du circuit se limite à la résistance de l'électrolyte R_e . De fait, la réponse instantanée en courant $I_{CE}(0)$ permet de mesurer immédiatement la résistance ohmique de l'électrolyte :

$$R_a(0) = R_e \quad \text{Eq. III-6}$$

Avec

$$R_e = \frac{\Delta E}{I_{CE}(0)} \quad \text{Eq. III-7}$$

Au fur et à mesure de la charge du condensateur, la résistance apparente $R_a(t)$ augmente (phase transitoire) jusqu'à atteindre une valeur maximale et stable, caractéristique du comportement asymptotique du système. En effet, lorsque le régime permanent est atteint, le condensateur est complètement chargé et le courant passe donc à travers la résistance de polarisation en série avec la résistance électrolytique. La résistance apparente augmente donc progressivement au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur maximale correspondant à la somme de la résistance ohmique R_e et de la résistance de polarisation R_p :

$$I_{CE}(\infty) = \frac{\Delta E}{R_e + R_p} \quad \text{Eq. III-8}$$

Avec

$$R_a(\infty) = R_e + R_p \quad \text{Eq. III-9}$$

La réponse transitoire théorique du circuit de Randles à un saut de potentiel ΔE traduit le comportement exponentiel caractéristique observée sur la réponse en courant lors d'un essai potentiostatique :

$$I_{CE}(t) = \frac{\Delta E}{(R_e + R_p) - R_p e^{\frac{-t}{R_p C_{dl}}}} \quad \text{Eq. III-10}$$

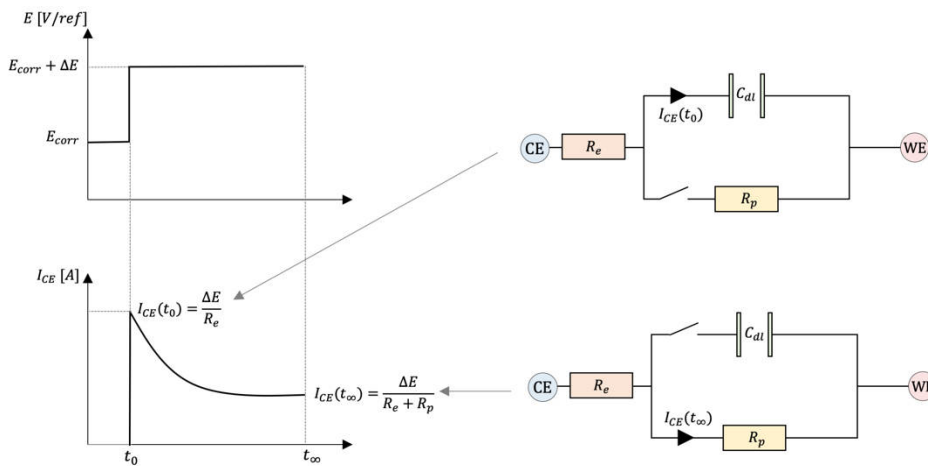


Figure III-20 Réponse transitoire à un saut de potentiel selon le modèle 1D de Randles

L'objectif général visé ici est de déterminer le comportement électrochimique de l'électrode de travail en régime permanent. En fonction du niveau de polarisation appliqué, le temps nécessaire pour atteindre ce régime permanent peut être assez long. La construction de la courbe de polarisation nécessitant plusieurs valeurs de polarisation, le processus expérimental à base d'échelons potentiostatiques simples peut nécessiter plusieurs heures, voire une journée selon les cas. L'inconvénient majeur résultant de longues phases de polarisation réside dans la modification même des conditions électrolytiques de par les espèces formées à l'interface.

Afin d'assurer une bonne estimation des réponses asymptotiques dans un laps de temps limité, Laurens et al [49] ont défini un protocole d'essai de polarisation par échelons potentiostatiques ascendants et descendants permettant de réduire considérablement la durée globale de l'essai. Ce protocole est basé sur l'encadrement de la valeur du courant asymptotique (Figure III-21).

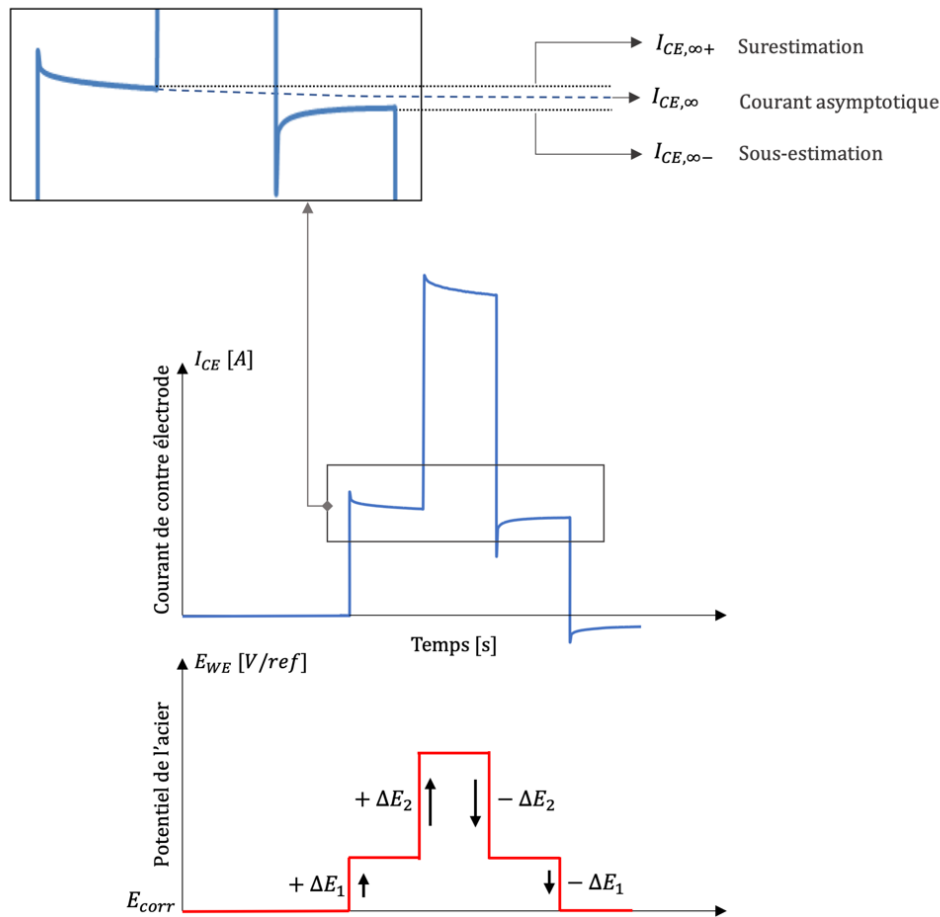


Figure III-21 Schéma de principe du protocole d'essai de polarisation par échelons potentiostatique ascendants et descendants

Considérons par exemple un échelon potentiostatique anodique, noté échelon 1 et correspondant à $E_{corr} + \Delta E_1$. La réponse temporelle en courant $I_{CE}(t)$ se caractérise par un pic positif instantané et diminue au fur et à mesure que le condensateur se charge vers la valeur asymptotique associée à l'échelon 1. Si cet échelon est interrompu avant la stabilisation, la valeur du courant asymptotique mesurée est surestimée et notée $I_{CE,\infty+}$. On applique ensuite un échelon anodique supérieur en imposant un accroissement $+\Delta E_2$ par rapport à l'échelon 1. Après quelques minutes, on revient sur l'échelon 1 en imposant la consigne $-\Delta E_2$. Ici, la réponse temporelle se caractérise par un pic négatif et une augmentation du courant vers la valeur asymptotique relative à l'échelon 1. La valeur asymptotique mesurée avant d'avoir atteint le régime permanent est cette fois sous-estimée et notée $I_{CE,\infty-}$. Pour estimer la vraie réponse asymptotique $I_{CE,\infty}$ relative à l'échelon 1, il suffit alors de calculer la moyenne des valeurs surestimée et sous-estimée obtenues sur des durées très limitées. L'exploration d'une gamme de polarisation étendue est réalisée en reproduisant ce protocole sur un grand nombre d'échelons ascendants et descendants.

$$I_{CE,\infty} = \frac{I_{CE,\infty+} + I_{CE,\infty-}}{2} \quad \text{Eq. III-11}$$

Comme évoqué plus haut, du fait du gradient de potentiel dans la cellule électrochimique, le potentiel mesuré au niveau de l'électrode de référence ne reflète pas le niveau de polarisation réel de l'électrode

de travail. Il est donc nécessaire de corriger la valeur mesurée par RE en retranchant les effets ohmiques afin de déterminer le comportement électrochimique intrinsèque du métal au contact de l'électrolyte. D'après la loi d'additivité des tensions appliquée au circuit de Randles, le potentiel E_{WE} à la surface de l'électrode de travail est calculé à partir du potentiel mesuré avec l'électrode de référence E , du courant de contre électrode asymptotique $I_{CE,\infty}$ et de la résistance ohmique R_e préalablement évaluée selon (Eq. III-7) :

$$E_{WE} = E - R_e I_{CE,\infty} \quad \text{Eq. III-12}$$

Afin de simplifier la lecture de la suite du document, on notera E la valeur du potentiel corrigé (et non E_{WE}). La fonction $f: E \rightarrow i$ mesurée expérimentalement est ensuite modélisée par la relation théorique de Butler-Volmer, explicitée dans les chapitres précédents, à l'échelle du système mixte $Fe - O_2$, autrement dit du système de corrosion.

$$i = i_{corr} \left(\exp \left(\frac{\ln(10) (E - E_{corr})}{\beta_a} \right) - \exp \left(- \frac{\ln(10) (E - E_{corr})}{\beta_c} \right) \right) \quad \text{Eq. III-13}$$

Où

- i_{corr} est la densité de courant de corrosion uniforme à l'équilibre ($E = E_{corr}$) [A/m^2]
- E_{corr} est le potentiel de corrosion uniforme à l'équilibre [V]
- β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique associées aux réactions de d'oxydation du métal et de réduction [V/dec]

La détermination des 4 paramètres de Butler-Volmer ne peut se faire qu'à partir d'une courbe de polarisation corrigée des effets ohmiques. Le modèle théorique de Butler-Volmer est ajusté à la courbe expérimentale par minimisation de l'erreur e entre simulation et expérience, exprimée comme la somme quadratique suivante :

$$e = \sum_{i=1}^n \left(I_{CE,i} - S_{WE} \cdot i_{corr} \left(\exp \left(\frac{\ln(10) (E_i - E_{corr})}{\beta_a} \right) - \exp \left(- \frac{\ln(10) (E_{corr} - E_i)}{\beta_c} \right) \right) \right)^2 \quad \text{Eq. III-14}$$

Avec :

$$i_{corr}, E_{corr}, \beta_a, \beta_c \text{ tel que } \frac{\partial e}{\partial i_{corr}} = \frac{\partial e}{\partial E_{corr}} = \frac{\partial e}{\partial \beta_a} = \frac{\partial e}{\partial \beta_c} = 0$$

Où :

- S_{WE} est la surface de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte [m^2]
- E_i est le potentiel de l'électrode de travail relatif à l'échelon i corrigé des effets ohmiques selon (Eq. III-12) [V]
- $I_{CE,i}$ est le courant de contre-électrode asymptotique relatif à l'échelon i calculé selon (Eq. III-11) [A]
- n est le nombre de paliers de polarisation imposés.

Comme évoqué plus haut, la réponse instantanée de la cellule électrochimique permet de calculer la résistance électrolytique R_e . Outre son utilité en matière de correction de chute ohmique, cette résistance

permet de surcroît de caractériser les propriétés de transfert électrique de l'électrolyte (béton ou sol). La résistivité du milieu électrolytique ρ s'exprime en effet à partir de la résistance ohmique R_e selon la relation suivante Eq. III-15 :

$$\rho = k \cdot R_e \quad \text{Eq. III-15}$$

Où k est le facteur géométrique de la cellule électrochimique [m].

Ce facteur géométrique s'exprime facilement pour des géométries simples dans lesquelles la distribution du courant est unidimensionnelle :

$$\rho = \frac{S \cdot R_e}{L} \quad \text{Eq. III-16}$$

Soit :

$$k = \frac{S}{L} \quad \text{Eq. III-17}$$

Où S est la section de la cellule électrochimique traversée par le courant [m^2] et L est sa longueur [m].

A l'inverse, le facteur géométrique n'a pas d'expression analytique pour des géométries plus compliquées. Un modèle numérique primaire de la distribution du courant dans la cellule électrochimique devient alors nécessaire pour évaluer la relation entre la résistance ohmique mesurée et la résistivité intrinsèque du matériau.

III.2.2.2. Comportement électrochimique de l'acier dans l'environnement géologique local et champ de résistivité électrique

▪ Dispositif expérimental

À partir du protocole expérimental explicité dans la partie précédente, le comportement électrochimique de l'acier des palplanches au contact des trois sols identifiés a été mesuré en laboratoire. Les spécimens d'acier ont préalablement été décapés par brossage afin d'ôter la couche de peinture, normalement inexistante en partie enterrée. Un tube de PVC (7 cm de hauteur et 5 cm de diamètre) est ensuite collé à la surface du spécimen d'acier, puis rempli par un type de sol prélevé (Figure III-22). On note que les échantillons de sol ont été conservés dans des sacs étanches afin d'être le plus représentatif des conditions de saturation du sol considéré. Cependant, le processus de prélèvement modifie inévitablement l'indice des vides du sol. En laboratoire, les échantillons de sol ont été compactés manuellement pour reproduire au mieux les conditions réelles du sol soumis au poids de couches supérieures.

Dans le circuit électrochimique à trois électrodes, la contre-électrode doit être de la même dimension que l'électrode de travail (acier des palplanches) afin d'assurer une distribution unidimensionnelle du courant dans la cellule. A cet effet, un disque en zinc de 5 cm de diamètre est donc placé sur la face supérieure du cylindre au contact du sol. Les lignes de courant qui traversent le volume de sol sont alors supposées perpendiculaires à la fois à l'échantillon d'acier et à la contre-électrode en zinc alors que les équipotentielles sont parallèles à ces deux électrodes.

La contre-électrode métallique a été percée en son centre pour positionner une électrode $Ag - AgCl$ au contact de l'électrolyte. Le potentiel de l'acier mesuré au moyen de l'électrode de référence en surface

doit être corrigé de la résistance ohmique du sol, calculée selon la méthode décrite dans la partie III.2.2.1. Le montage expérimental de l'essai et les connexions électriques entre le potentiostat utilisé (marque Biologic) et les trois électrodes de la cellule électrochimique sont illustrées en Figure III-23.

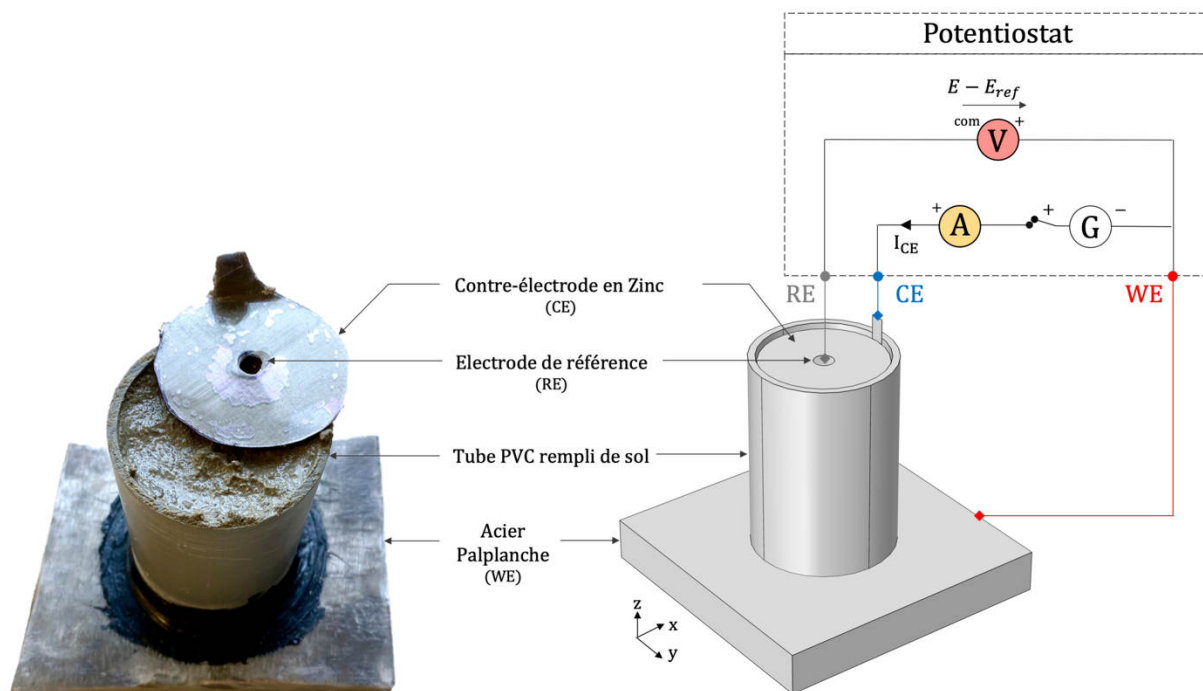


Figure III-22 Photographie de la cellule électrochimique et schéma de principe du montage expérimental pour la mesure du comportement électrochimique de l'acier composant les palplanches dans les différents milieux géologiques en présence

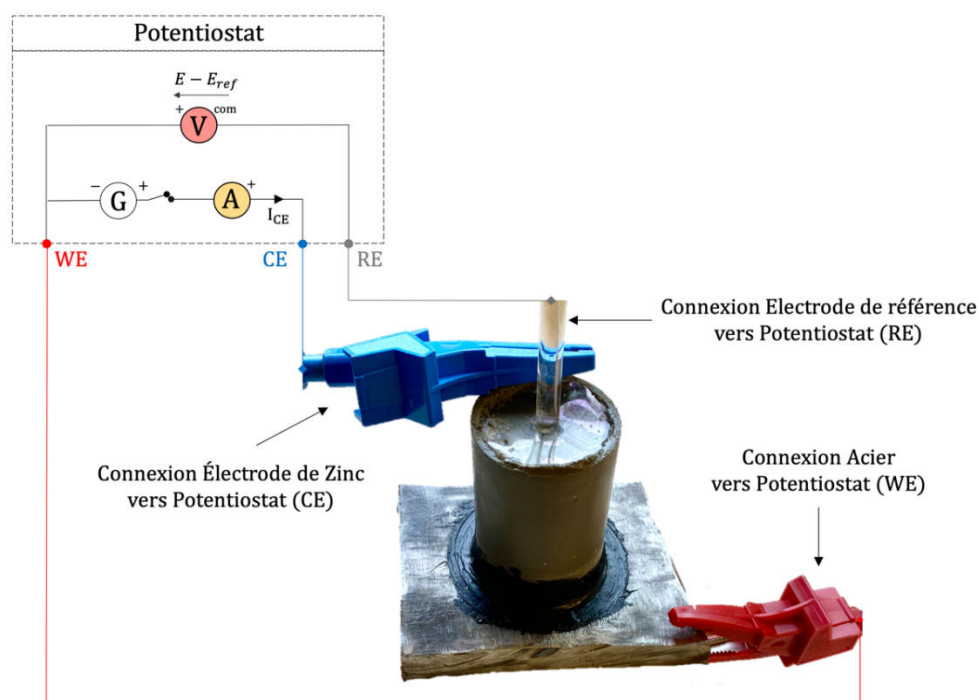


Figure III-23 Montage expérimental pour la mesure des comportements électrochimiques de l'acier des palplanches dans les différents milieux géologiques en présence

▪ Résistivité électrique du sol

Pour chaque échantillon de sol, on quantifie systématiquement la résistance électrique R_e opposée au passage du courant de polarisation dans le but de corriger les mesures de potentiel des effets ohmiques. La géométrie cylindrique de la cellule électrochimique permet de convertir simplement cette résistance électrique en résistivité (ρ) puisque le facteur géométrique est ici parfaitement défini :

$$\rho = R_e \frac{\pi D^2}{4 h} \quad \text{Eq.III-18}$$

Où D est le diamètre de la cellule de mesure cylindrique (5 cm) et h sa hauteur (7 cm)

Les mesures de résistivité électrique réalisées en laboratoire sur la base des prélèvements révèlent les résultats présentés dans le Tableau III-3. Une résistivité moyenne a été calculée pour les trois strates géologiques étudiées.

Couche géologique	Résistivité ρ [$\Omega \cdot m$]
Sable de surface	90
Limon	69
Sable profond	30

Tableau III-3 Résistivités électriques propres aux différentes strates géologiques mesurées en laboratoire

Outre ces essais de laboratoire, un profil de résistivité électrique apparente du sol en profondeur a été mesuré in situ à l'aide de la méthode Wenner (méthode à 4 pointes) à proximité de l'ouvrage 1 avec un résistivimètre portable Omega (Figure III-25). Cet essai a été réalisé afin de recouper les informations électriques mesurées en laboratoire sur les échantillons de sol.

Dans la configuration Wenner, quatre électrodes alignées sont espacées de manière équidistante [150]. Le courant est injecté entre les deux électrodes externes et la différence de potentiel est mesurée par les électrodes internes. Le principe de cette mesure in-situ est explicité en Figure III-24. La distribution qualitative des lignes de courant (en rouge) et des équipotentielles (en noir) dans le volume de sol résulte d'un calcul numérique (distribution primaire). Des piquets en acier inoxydables de 1 cm de diamètre ont été utilisés comme électrodes ; ces piquets sont enfoncés de 15 cm dans le terrain naturel pour assurer le contact électrolytique entre le sol et l'électrode métallique.

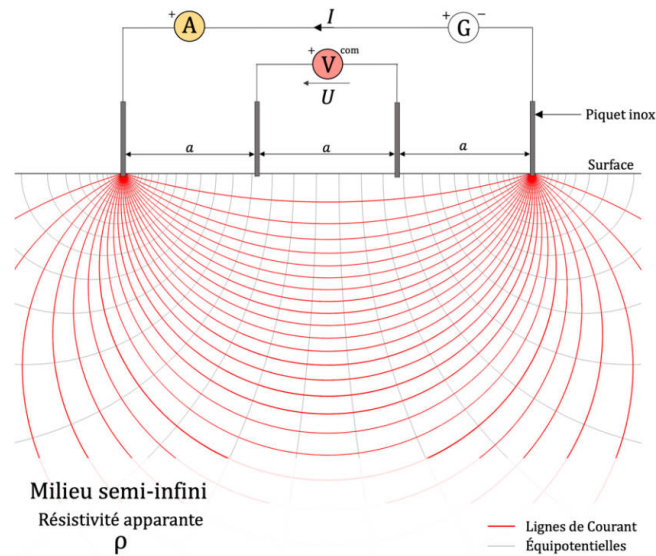


Figure III-24 Principe de la mesure in-situ de résistivité apparente du sol par méthode Wenner

La résistivité apparente ρ_{app} s'exprime comme le produit de la résistance électrique apparente (rapport entre la tension mesurée U sur le courant injecté I) par un facteur géométrique k_w selon l'équation Eq. III-19. En considérant un milieu électrique homogène, ce facteur géométrique ne dépend que de la distance a entre deux électrodes consécutives (Eq. III-20).

$$\rho_{app} = \frac{U}{I} k_w \quad \text{Eq. III-19}$$

Avec, pour la méthode Wenner :

$$k_w = 2 \pi a \quad \text{Eq. III-20}$$

Où

- U est la tension mesurée entre les deux électrodes internes [V]
- I est le courant circulant entre les deux électrodes externes [A]
- a est l'espacement entre les électrodes [m]

On note ici que le facteur géométrique relatif à la méthode Wenner ($k_w = 2\pi a$) résulte d'une solution théorique des équations de Maxwell basée sur l'hypothèse d'un milieu électrique semi-infini et homogène. A ce titre, la méthode Wenner n'est pas apte à restituer strictement les différentes strates résistives et on parle alors de résistivité apparente. En présence de strates résistives différentes, la méthode Wenner produit un profil de résistivité variable et lissé (i.e. pas de saut net de résistivité), mixant les résistivités des différentes couches traversées. Cette méthode est donc utilisée ici à des fins de confrontation qualitative et semi-quantitatives avec les mesures de laboratoire.

Les géophysiciens considèrent habituellement que la profondeur investiguée par la méthode Wenner est de l'ordre de l'espacement a des électrodes. En écartant ces électrodes, la profondeur d'investigation des lignes de courant augmente permettant alors d'estimer grossièrement la résistivité apparente des couches géologiques plus profondes. La Figure III-25 représente le profil en profondeur de résistivité apparente estimé à partir des mesures in-situ selon le protocole Wenner. Les mesures de résistivité en

laboratoire (en trait pointillé) sont bien corrélées aux mesures réalisées in situ selon la méthode Wenner, le profil de résistivité apparente variant de $90 \Omega.m$ en surface à environ $20 \Omega.m$ à 12 m de profondeur. Ces mesures de résistivités apparaissent donc robustes et sont utilisées dans les travaux de simulation numérique présentés ci-après.

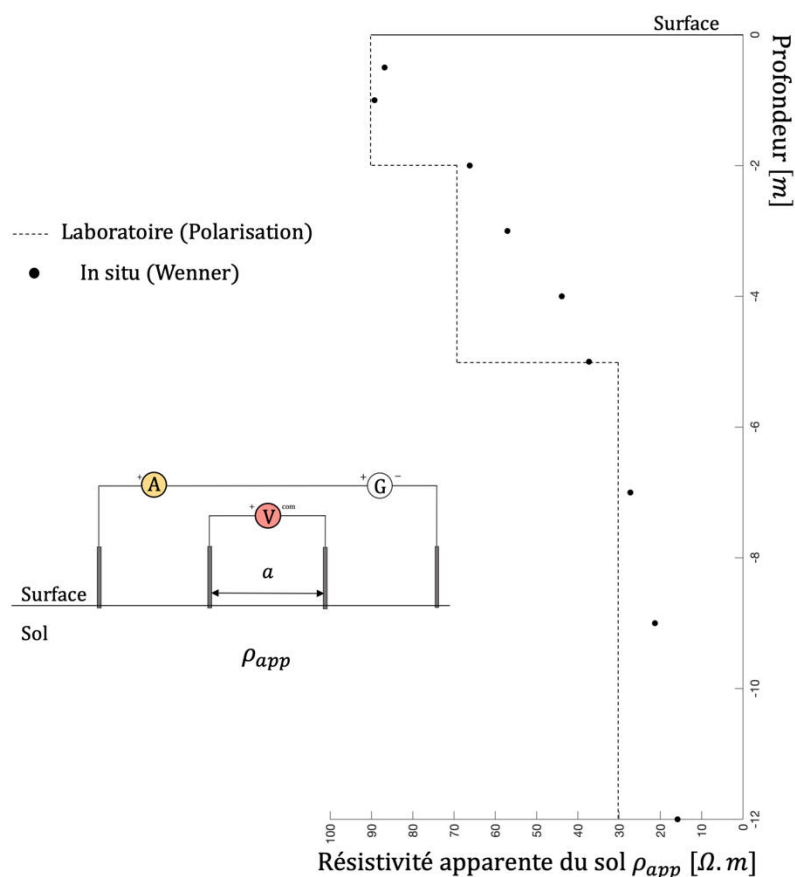


Figure III-25 Profil de résistivité apparente obtenu à partir des mesures in situ (méthode Wenner)

III.2.3. Corrosivité intrinsèque des sols en présence

Le comportement électrochimique de l'acier des palplanches au contact des trois strates de sol a été déterminé expérimentalement par un essai potentiostatique, explicité dans la partie III.2.2.1. Le potentiel de corrosion E_{corr} de l'acier dans le sol est préalablement mesuré en l'absence de polarisation pendant 120 secondes. Les courbes de polarisation sont obtenues en appliquant une plage de polarisation allant de -300mV à $+300\text{mV}$ par rapport au potentiel d'équilibre E_{corr} .

La sollicitation potentiostatique imposée à l'électrode de travail est explicitée en Figure III-26. L'acier des palplanches est polarisé par la contre-électrode avec des niveaux de polarisation croissants puis décroissants dans les sens anodique et cathodique. La durée de chaque échelon a été fixée à 180 secondes. Les polarisations maximale et minimale n'ont pas été utilisées dans la construction de la courbe de polarisation de l'acier car il n'y a pas de d'échelon de polarisation inverse associée, permettant de calculer la moyenne asymptotique. Un exemple des courants mesurés au cours de l'essai de polarisation pour les 3 sols en présence est illustré en Figure III-26 ; on notera bien que les données brutes collectées n'ont pas été corrigées de la chute ohmique qui diffère d'un sol à l'autre et peuvent donc être difficilement comparables en l'état.

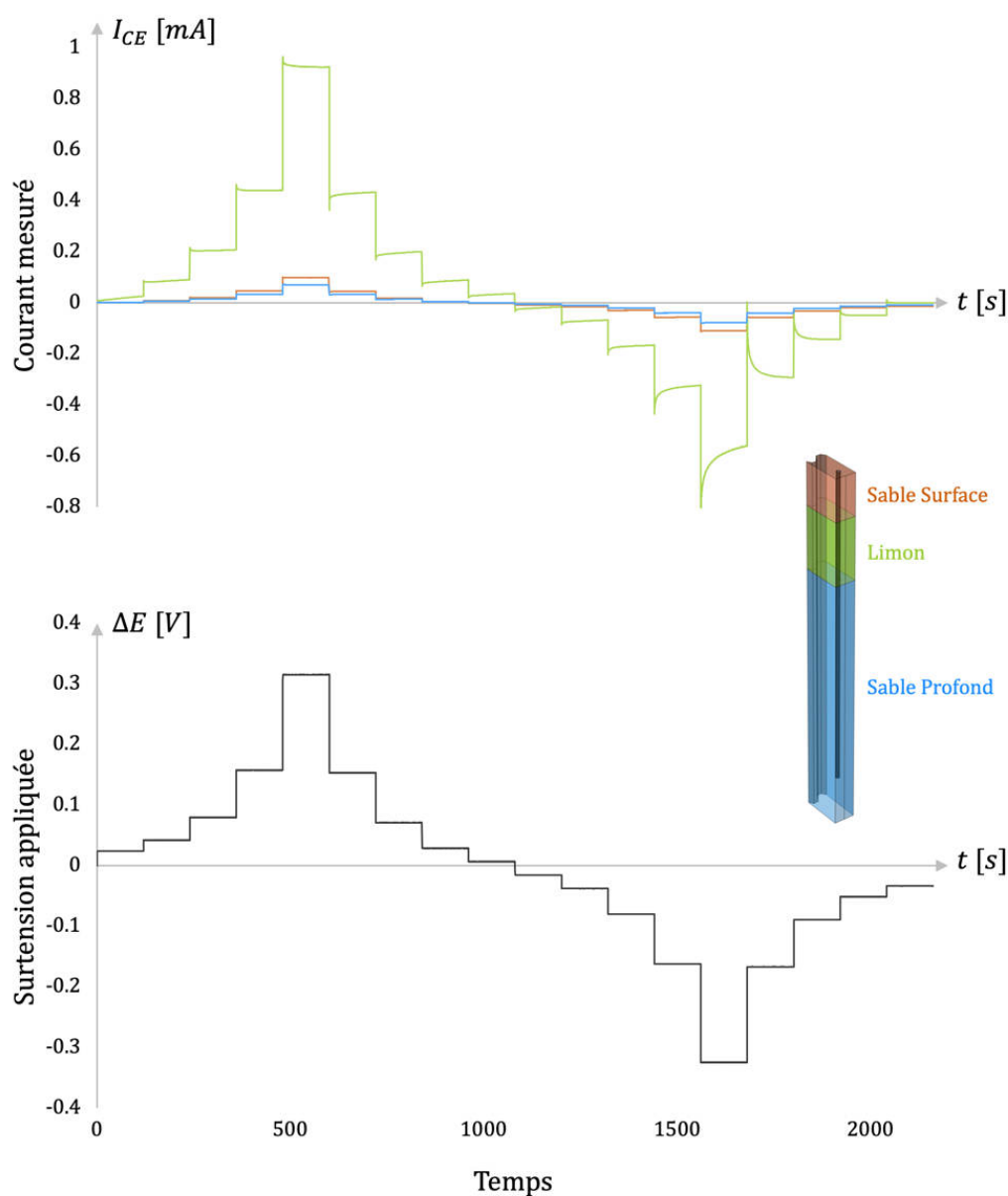


Figure III-26 Exemple de résultats bruts collectés correspondant aux courants mesurés au cours de l'essai de polarisation potentiostatique pour les 3 sols en présence

La Figure III-27 représente les courbes de polarisation de l'acier au contact des trois strates de sol : sable de surface (marron), limon (vert) et sable profond (bleu). La densité de courant produite au niveau de l'acier est tracée en fonction du potentiel du métal par rapport à l'électrode de référence $Ag - AgCl$. Chaque point représente une valeur de densité de courant asymptotique (i.e. en régime permanent) mesurée pour une surtension appliquée et corrigée de la résistance ohmique du sol. Le modèle de Butler-Volmer (trait plein) est ensuite ajusté aux résultats expérimentaux et les paramètres électrochimiques associés à ce modèle sont consignés dans le Tableau III-4.

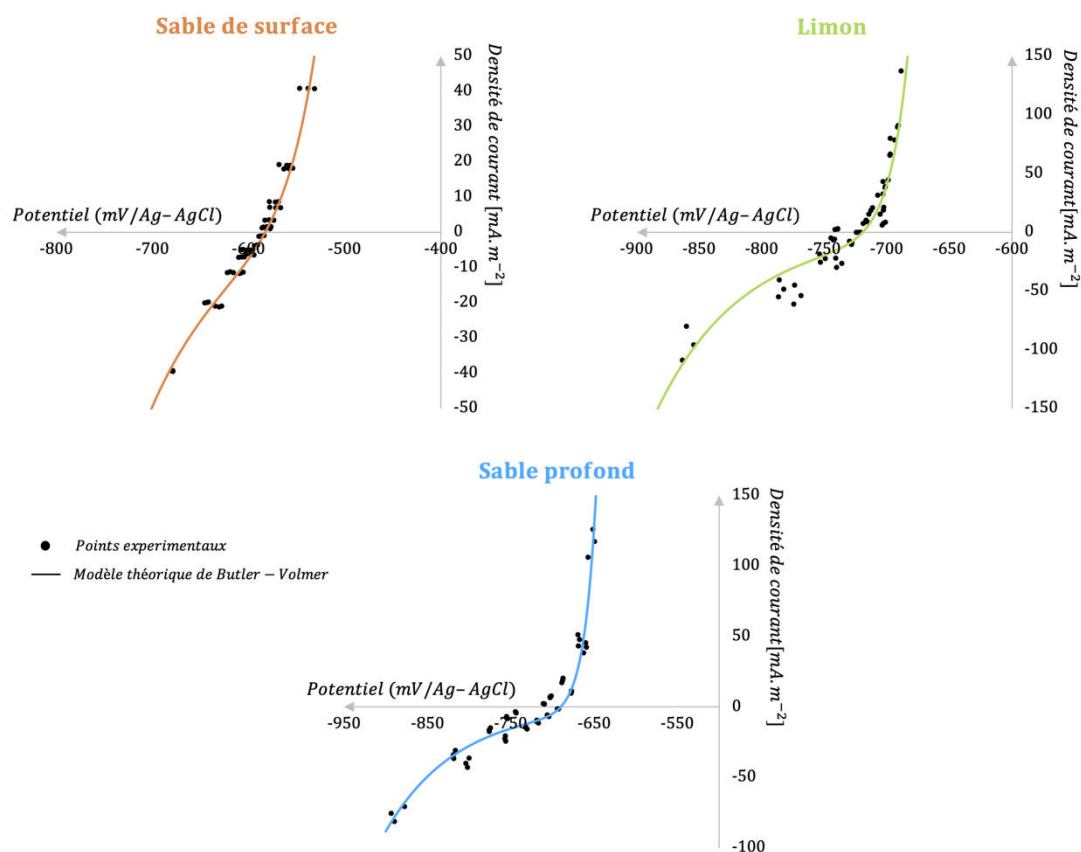


Figure III-27 Courbes de polarisation de l'acier des palplanches au contact des 3 strates de sol identifiées et ajustement du modèle théorique de Butler-Volmer (trait plein)

Type de sol	β_a [mV/dec]	β_c [mV/dec]	i_{corr} [mA/m ²]	E_{corr} [mV]
Sable de surface	74	185	11,5	-583
Limon	32	157	13,6	-720
Sable profond	40	198	7,7	-690

Tableau III-4 Paramètres cinétiques du modèle de Butler-Volmer associés aux comportements électrochimiques de l'acier dans les trois couches de sols

La densité de courant de corrosion permet de statuer sur l'agressivité propre à chaque couche géologique prise indépendamment des autres. La vitesse de corrosion v_{corr} (exprimée en perte d'épaisseur par unité de temps) peut être calculée à partir de la densité de courant de corrosion en appliquant la loi de Faraday selon l'équation suivante (Eq.III-21) :

$$v_{corr} = \frac{i_{corr} M_{Fe}}{2 F \rho_{Fe}} \quad \text{Eq.III-21}$$

Où

- i_{corr} est la densité de courant de corrosion mesuré expérimentalement [A/cm²]
- M_{Fe} est la masse molaire du fer [= 55.845 g/mol]
- ρ_{Fe} est la masse volumique du fer [= 7.874 g/cm³]
- F est la constante de Faraday [= 96485 C/mol]

Le tableau 4 présente les vitesses de corrosion par face et les pertes d'épaisseurs Δe des palplanches dans chaque strate géologique, en l'absence d'interactions galvaniques. La vitesse est donc définie ici pour une surface métallique au contact d'une seule couche géologique. Les conclusions présentées ci-après correspondent à un premier scénario de diagnostic (le plus simple) pouvant être qualifié de corrosion uniforme (effet seul d'un milieu géologique sur l'acier). Dans le cadre des palplanches, le phénomène de dissolution associé à ce type de corrosion affecte les deux faces au contact du sol. Ainsi, la perte d'épaisseur annuelle Δe (exprimée en mm/an), colonne de droite du tableau, considère la consommation du métal sur ses deux faces (Eq.III-22).

$$\Delta e = 2 \cdot v_{corr} \quad \text{Eq.III-22}$$

Type de sol	v_{corr} [mm/an]	Δe [mm/an]
Sable de surface	0,013	0,026
Limon	0,016	0,032
Sable profond	0,009	0,018

Tableau III-5 Vitesses de corrosion et pertes d'épaisseur des palplanches dans les trois milieux géologiques en présence, considérés séparément, en conditions de corrosion uniforme.

Ces valeurs mesurées de vitesse de corrosion sont cohérentes avec les données sur la corrosivité des sols extraites de la norme NF EN 1993-5 (Eurocode 3 – Calcul des structures en acier – Partie 5 : pieux et palplanches) [151]. Considérée individuellement, chaque couche géologique présente une faible agressivité puisque dans le cas le plus défavorable (Limon), la corrosion consomme 1 mm d'acier en 30 ans, soit environ 7 % de l'épaisseur.

	25 ans	50 ans	75 ans	100 ans
Sols ou remblais peu corrosifs	0,25	0,6	0,7	0,8
Sols ou remblais moyennement corrosifs	1,00	1,60	2,00	2,50
Sols ou remblais fortement corrosifs	2,50	4,00	5,00	6,00

Tableau III-6 Diminution totale d'épaisseur suivant la durée d'exposition (en mm) [151]

Cette faible agressivité du sol a été confirmée par l'analyse en laboratoire de l'eau de la nappe prélevée dans le forage. Sur le plan pratique, le prélèvement d'eau de la nappe en forage n'est pas trivial dans la mesure où l'opération de forage nécessite d'injecter de grandes quantités d'eau prélevée dans un bassin de rétention avoisinant les deux ouvrages. Il est alors difficile de distinguer l'eau de la nappe de l'eau de forage.

Pour une profondeur de forage donnée, stabilisée par tubage métallique, on introduit un dispositif de pompage en fond de forage. Dans un premier temps, l'eau pompée, collectée dans un réservoir de surface et donc observable, correspond exclusivement à de l'eau de forage clairement identifiable à sa forte turbidité. Lorsque l'eau de forage est totalement vidangée, deux cas de figure peuvent se présenter :

- Un arrêt de l'écoulement en sortie de pompe : ce cas signifie que le forage reste vide et ainsi que la nappe phréatique n'est pas atteinte ;
- Une transition progressive d'un écoulement d'eau trouble vers un écoulement d'eau claire en sortie de pompe : ici, l'eau de forage purgée est remplacée progressivement par l'eau de la nappe (claire) et l'écoulement se poursuit.

Cette transition entre écoulements d'eau trouble et d'eau claire a été observée à partir de 12 m de profondeur pour les deux ouvrages et l'eau collectée est alors identifiée sans ambiguïté comme provenant de la nappe phréatique. Deux prélèvements ont été effectués à 12 m et 14 m de profondeur (fond de forage). Une mesure du pH et un dosage des ions chlorures ont été conduits sur ces prélèvements d'eau de la nappe et les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous (Tableau III-7).

Profondeur de prélèvement	$[Cl^-]$	pH
	$[g/L]$	$[-]$
12 m	0,0476	8,05
14 m	0,0707	8,14

Tableau III-7 Teneur en chlorures et pH des prélèvements d'eau de la nappe phréatique

Le pH de la solution porale du sol en contact avec l'acier des palplanches donne une indication sur la nature de la réaction cathodique impliquée dans le processus de corrosion. La légère basicité de la nappe phréatique permet d'énoncer que la réaction cathodique est vraisemblablement due à la réduction du dioxygène, sous réserve que ce dernier soit disponible en quantité suffisante dans la solution porale du sol.

D'autre part, les ions chlorure agissent comme une pompe à cations en générant des lacunes cationiques dans le film d'oxydes formé à la surface de l'acier. La faible concentration en ions chlorure de la nappe phréatique (près de 1000 fois moins que l'eau de mer) est donc bien le signe d'une faible corrosivité des sols en présence.

Les valeurs de vitesse de corrosion mesurées et discutées ci-dessus s'entendent ici dans des cas simples où la structure métallique n'est en contact qu'avec un seul milieu géologique (corrosion uniforme). Dans le cas des ouvrages étudiés, les structures sont en contact avec trois milieux, définissant ainsi autant de zones différentes à l'interface sol-structure.

La Figure III-28 permet de comparer sur le même graphique les courbes de polarisation de l'acier selon les différents milieux géologiques illustrant de ce fait la forte disparité du comportement électrochimique de l'acier sur la hauteur des palplanches.

On remarque que le potentiel de corrosion de l'acier est sensiblement différent en fonction de la couche de sol considéré ; le potentiel est en effet plus électronégatif dans la strate de limon ($-720\text{ mV}/Ag - AgCl$) que dans les couches de sables adjacentes ($-583\text{ mV}/Ag - AgCl$) pour la couche de sable supérieure et $-690\text{ mV}/Ag - AgCl$ pour la couche inférieure). Les conditions de couplage galvanique interzones sont alors réunies et peuvent produire localement des augmentations très significatives de la densité de courant de corrosion (et corrélativement de perte d'épaisseur) par rapport à un scénario de corrosion uniforme dans un milieu géologique homogène. De manière qualitative, l'acier dans la couche

limoneuse joue le rôle d'anode et génère des électrons qui sont consommées par réduction du dioxygène à l'interface acier-sable dans les couches adjacentes. Cependant, l'estimation quantitative de ces courants de corrosion galvanique est plus difficile à appréhender car elle nécessite de simuler numériquement la structure dans son environnement géologique hétérogène. De fait, ce problème est souvent négligé dans les approches classiques de diagnostic corrosion alors qu'il constitue assurément l'un des principaux facteurs de risque. La suite de ce mémoire présente ainsi la démarche de simulation numérique de la corrosion galvanique des rideaux de palplanches dans leur environnement géologique hétérogène.

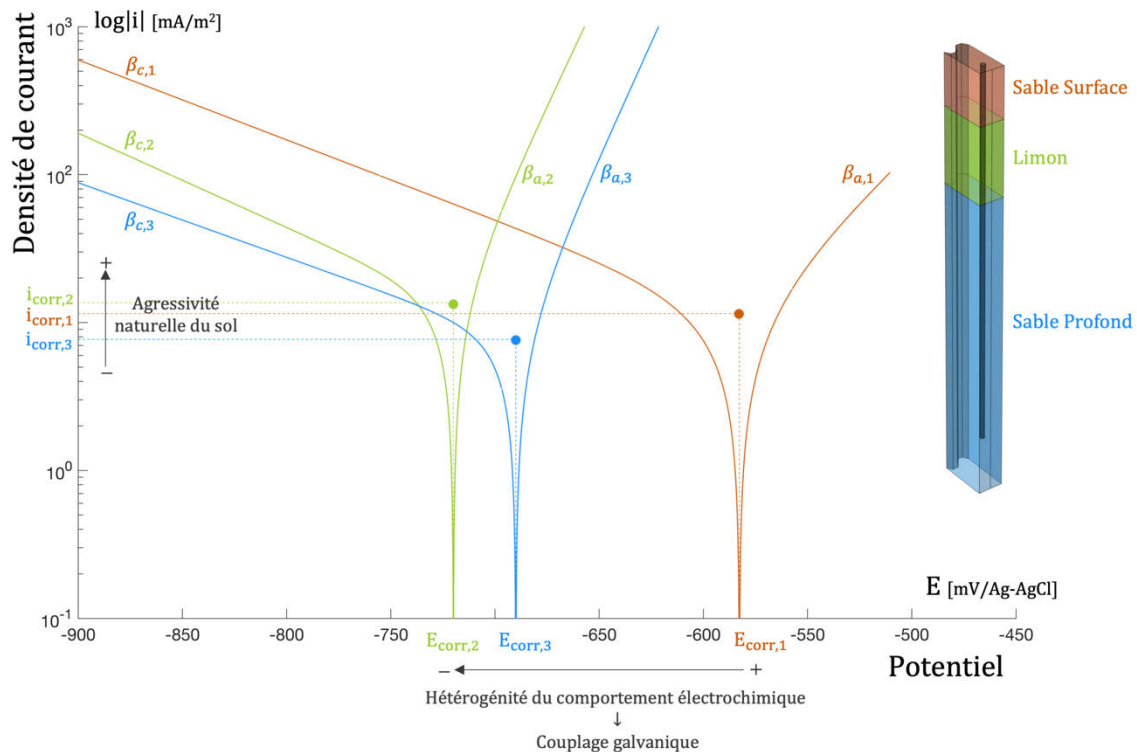


Figure III-28 Comparaison du comportement électrochimique de l'acier dans les différentes strates de sol et mise en évidence de la disparité du comportement de l'acier le long des palplanches.

L'analyse des autres paramètres cinétiques révèle une plus grande susceptibilité de l'acier à se polariser anodiquement dans la couche limoneuse. En effet, sa courbe de polarisation présente un coefficient de Tafel anodique β_a plus faible et une densité de courant de corrosion plus élevée. La résistance de transfert de charge associée à l'oxydation du fer est alors plus faible, ce qui conduit à une augmentation de la capacité de l'acier à fournir un courant galvanique protégeant l'acier des couches sableuses limitrophes.

De plus, les coefficients de Tafel β_c et β_a sont essentiellement liés à la nature des réactions cathodique et anodique impliquées dans le processus de corrosion. On notera que ces paramètres dépendent également de la température que l'on peut considérer à peu près constante sur 15 m de profondeur. Le coefficient de Tafel cathodique β_c est sensiblement identique dans les deux couches sableuses (écart relatif de 6,5%) ce qui confirme que les espèces impliquées dans la réaction cathodique sont les mêmes (certainement le dioxygène dissous).

Le coefficient de Tafel anodique β_a de l'acier dans la couche de limon est plus faible que les coefficients associés aux courbes de l'acier dans les couches de sable supérieure et inférieure (écart relatif respectivement de 130% et 25%). La réaction d'oxydation du fer est donc catalysée dans la couche limoneuse.

III.2.4. Corrosion galvanique de l'acier induite par l'hétérogénéité du sol

Afin d'étudier le comportement de la structure dans son environnement géologique hétérogène et en l'absence de courant vagabond, on procède à la simulation numérique des couplages galvaniques à l'œuvre sur l'ouvrage 1 sur la base des propriétés électrochimiques de l'acier et des résistivités électriques mesurées pendant la phase expérimentale (partie III.2.2).

III.2.4.1. Modèle numérique

Dans le volume de sol, la loi d'Ohm locale (Eq. III-23) et la conservation du courant (Eq. III-24) gouvernent les phénomènes de diffusion électriques (distribution du courant et du potentiel) :

$$\mathbf{i} = -\frac{1}{\rho_k} \nabla E \quad \text{Eq. III-23}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad \text{Eq. III-24}$$

Où $\mathbf{i}$ est le vecteur de densité de courant locale [A/m^2], E le champ de potentiel [V] et ρ_k la résistivité électrique [$\Omega \cdot m$] de la couche k de sol considéré.

Le champ de résistivité électrique est déduit de la reconstruction de la structure géologique à l'aide des prélèvements en forage et des mesures de résistivité des sols réalisées en laboratoire et confirmées par l'essai Wenner in-situ. On note que l'hypothèse principale est une structure géologique en trois couches horizontales de résistivités différentes, induisant une variabilité uniquement verticale des propriétés électriques. La possible variation transversale de résistivité n'est pas prise en compte selon l'hypothèse conservatrice de sédimentation à l'origine des strates géologiques.

Dans le cadre de cette étude la distribution du courant galvanique dans le volume de sol est modélisée selon une approche secondaire et les conditions aux limites à appliquer à la surface de l'acier des palplanches répondent à la formulation de Butler-Volmer en électrode mixte pour chaque couche. Les réactions électrochimiques sont considérées comme non limitées par la diffusion des espèces réactives aux interfaces ; les phénomènes de transfert diffusifs impliqués dans le processus de corrosion (cations métalliques, dioxygène...) ne sont donc pas modélisés.

La densité de courant normal à l'interface acier-sol $i_{n,k}$ s'exprime alors selon l'équation suivante (Eq. III-25) :

$$i_{n,k} = i_{corr,k} \left(\exp \left(\frac{\ln(10) (E - E_{corr,k})}{\beta_{a,k}} \right) - \exp \left(- \frac{\ln(10) (E - E_{corr,k})}{\beta_{c,k}} \right) \right) \quad \text{Eq. III-25}$$

Où l'indice k fait référence à la couche de sol considérée (1 pour la couche de sable de surface, 2 pour la strate limoneuse et 3 pour la couche de sable inférieure). Les quatre paramètres électrochimiques

associés au modèle de Butler-Volmer ont été déterminés expérimentalement, couche par couche, et présentés dans la partie précédente (Tableau III-4).

Dans le but de réduire la taille du modèle numérique et compte tenu de l'hypothèse d'invariance transversale, le rideau métallique constituant la culée de pont peut être substitué par une unique palplanche battue dans les trois strates géologiques en présence. Une palplanche en acier de type Larssen L4S, telle que celles utilisées dans les ouvrages, a donc été générée sur 17 m de profondeur ; la partie aérienne de la structure n'a pas été représentée dans ce modèle. La géométrie du modèle numérique est décrite en Figure III-29.

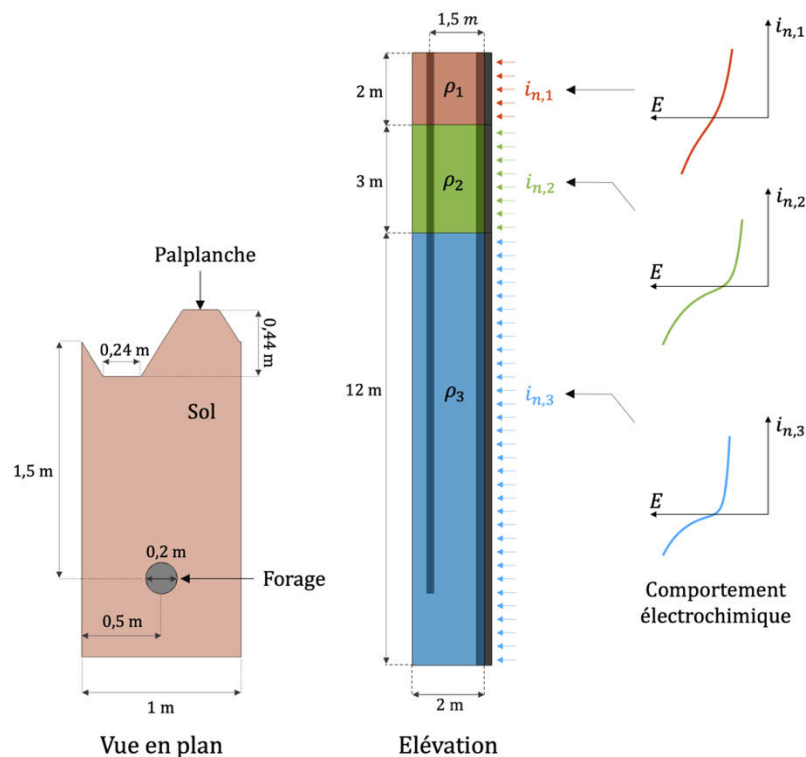


Figure III-29 Géométrie du modèle (coupe et élévation) utilisée pour la simulation numérique du couplage galvanique induit par l'hétérogénéité du sol

Le milieu électrique est composé de trois strates de sols de résistivités différentes qui épousent parfaitement la forme de la palplanche. On considère une bande de sol de 2m de large. Le volume de sol a été extrudé d'un cylindre de 10 cm de rayon pour représenter le forage dans lequel le potentiel de l'acier a été mesuré tous les mètres. Le forage est positionné à une distance de 1,5m de l'entraxe de la palplanche et sa profondeur est variable entre 1m et 14m en fonction de la mesure effectuée. La surface du cylindre modélisant le forage est associée à une condition d'isolation électrique. Dans le cadre de cette étude numérique, le potentiel de l'acier à la profondeur considérée est collecté sur la base inférieure du cylindre (fond de forage).

La palplanche étant considérée comme un conducteur électrique parfait, seule l'interface entre l'acier et le sol a été modélisée. Les courbes de polarisation de l'acier dans les différentes couches de sols ont été appliquées comme conditions de Neumann sur les surfaces considérées ; ces conditions aux limites sont explicitées dans la Figure III-29.

Toutes les autres frontières du domaine de calcul sont associées à des conditions d'isolation électrique. Les simulations numériques ont été réalisées en régime stationnaire de transport électrique.

III.2.4.2. Validation du modèle numérique (ouvrage 1)

On s'intéresse dans un premier temps à l'ouvrage 1, non soumis au risque de corrosion par courant vagabond. Sur la base des informations extraites de l'ensemble des prélèvements, le calcul par éléments finis 3D révèle un profil simulé de potentiel (trait rouge) en cohérence avec le profil expérimental collecté in situ dans le forage de l'ouvrage 1 (Figure III-30 à gauche). Le principe de la mesure de potentiel sur site, illustrée à droite dans la Figure III-30, a été reproduit dans la simulation numérique. Une simulation est réalisée pour chaque pas d'avancement du forage. Le potentiel simulé en fond de forage est ensuite collecté par post-traitement des résultats de simulation.

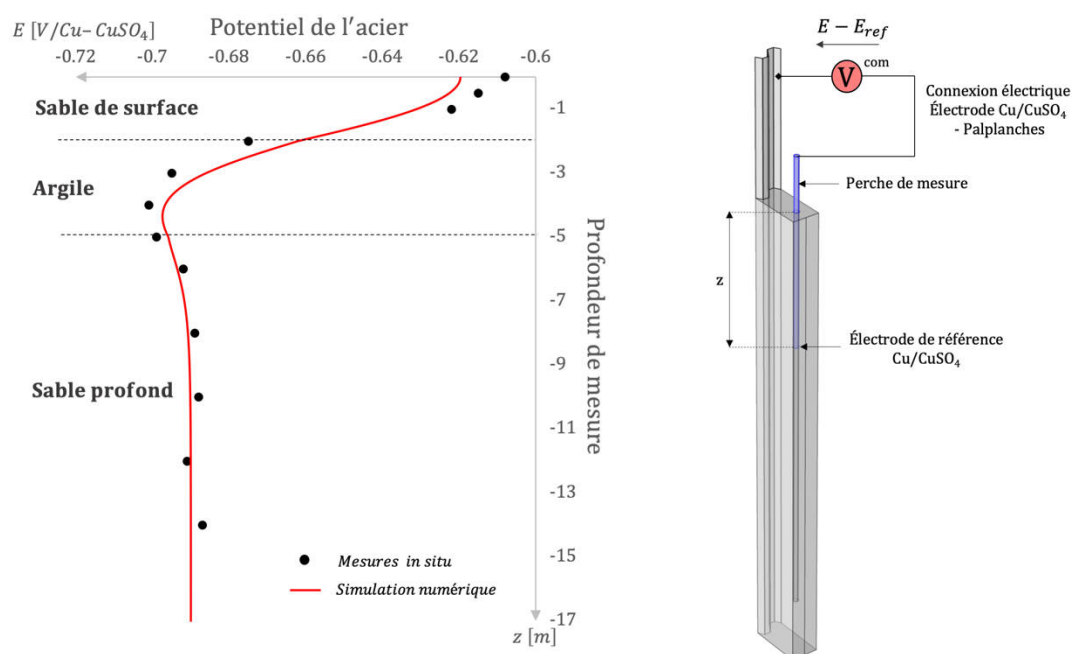


Figure III-30 Simulation numérique du profil de potentiel dans le forage de l'ouvrage 1 (en rouge) et validation de l'existence d'un couplage galvanique dû à la structure hétérogène du sol en profondeur

Cette concordance modèle-expérience valide la robustesse de l'approche de simulation numérique de l'ouvrage dans son environnement. Une fois l'approche de simulation de l'ouvrage validée, le post-traitement des données de simulation numérique permet d'accéder à l'ensemble des données relatives au système de corrosion modélisé (distribution spatiale et intensités locales des courants de corrosion, champ de potentiel) et d'exploiter ces résultats numériques pour quantifier de façon approchée mais rigoureuse la réalité du terrain. Ainsi, la Figure III-31 à gauche montre les lignes de courant de corrosion galvanique échangées entre les deux zones sableuses (en surface et en profondeur) et la zone limoneuse. L'épaisseur de ces lignes est proportionnelle à la norme du vecteur de densité de courant de corrosion local. Il apparaît alors que les zones de corrosion les plus critiques sont constituées par les interfaces entre les couches géologiques. Ce résultat est parfaitement connu d'un point de vue qualitatif, mais la simulation numérique apporte ici une explication doublée d'une estimation quantitative indispensable à l'établissement d'un diagnostic de corrosion utile. La Figure III-31 à droite illustre simplement le champ de potentiel en profondeur.

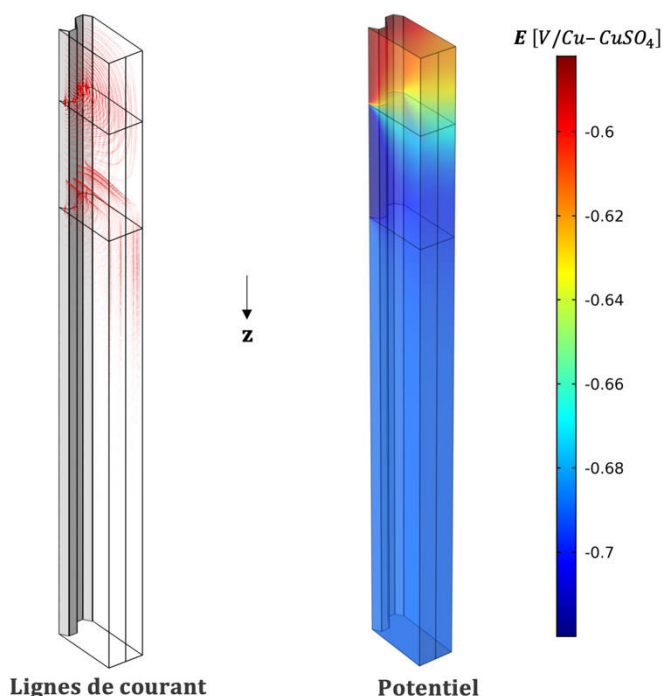


Figure III-31 Illustration des résultats de simulation : lignes de courant de corrosion galvanique échangé entre les couches sableuses et la couche limoneuse (à gauche) et champ de potentiel (à droite)

III.2.4.3.Évaluation numérique de la cinétique de dissolution de l'acier par couplage galvanique

Le post-traitement des données de simulation permet également d'estimer la distribution de la densité de courant en profondeur le long d'une palplanche. La densité de courant locale en valeur absolue (échelle logarithmique) a été tracée en fonction de la profondeur dans la Figure III-32 ; on distingue le courant anodique traduisant l'oxydation du fer (en rouge clair) du courant cathodique associé à la réduction du dioxygène (en bleu). L'acier de la couche limoneuse se polarise anodiquement (augmentation du potentiel par rapport à son potentiel d'équilibre) et fournit des électrons à l'acier des couches sableuses qui se polarise cathodiquement (diminution du potentiel). Cependant, on notera que cette polarisation n'est pas uniforme du fait de la résistivité non nulle du milieu de propagation. Comme attendu au regard de la distribution des lignes de courant (Figure III-31 – gauche), la polarisation de l'acier est maximale aux interfaces entre la zone limoneuse et les 2 zones sableuses limitrophes.

La cinétique de corrosion est ainsi maximale aux interfaces entre les states géologiques. On note ici en particulier une zone de dissolution très forte à l'interface entre le sable de surface et la couche limoneuse avec une densité de courant anodique de 107 mA/m^2 à -2 m de profondeur. Ce caractère très localisé du pic de courant de corrosion s'explique par une transition entre les deux milieux géologiques modélisée de façon franche (les deux milieux sont séparés par une surface nette dans la simulation numérique). Dans la réalité, cette transition est plus floue, ce qui se traduirait par un pic plus évasé et d'intensité légèrement plus faible. La simulation apparaît donc ici comme conservatrice puisqu'une transition nette entre les milieux géologiques surestime le courant de corrosion. Cependant, tenir compte de cette transition progressive ne permettrait pas de réduire significativement l'effet de couplage galvanique entre ces zones, ni l'intensité du courant de corrosion échangé.

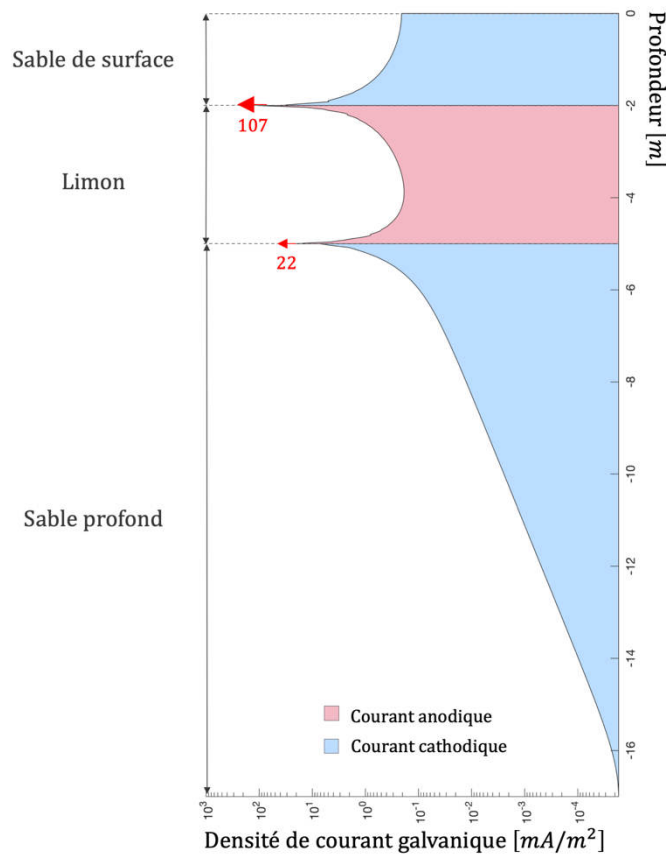


Figure III-32 Distribution simulée des courants galvaniques produits à l'interface sol-palplanche : un courant positif (anodique) traduit une dissolution de l'acier (couche limoneuse)

La Figure III-33 convertit les densités de courant en vitesses de corrosion locales obtenues par simulation numérique en pertes d'épaisseur d'acier à partir de l'équation (Eq.III-22). On retrouve naturellement la zone de corrosion critique entre la couche de surface et la couche limoneuse due aux effets de couplages galvanique induits par l'hétérogénéité du sol.

On précise ici que la densité de courant totale i_T utilisée dans le calcul de la perte d'épaisseur combine les composantes de courant de macrocellule (couplage galvanique) et de microcellule (corrosion uniforme) selon l'équation (Eq. III-26) :

$$i_T = i_M + i_m \quad \text{Eq. III-26}$$

Où i_M est la densité de courant de macrocellule [mA/m^2], explicitée dans la Figure III-32, et i_m est la densité de courant locale de microcellule résiduelle [mA/m^2].

La composante de microcellule dépend du niveau de polarisation de l'acier et s'exprime selon l'équation (Eq. III-27)

$$i_m = i_{corr} \exp\left(\frac{-\ln(10)(E - E_{corr})}{\beta_c}\right) \quad \text{Eq. III-27}$$

Où E est le potentiel de l'acier sous polarisation calculé numériquement [V]

La cinétique de microcellule est alors maximale en l'absence de polarisation extérieure, égale à la densité de courant de corrosion i_{corr} et devient négligeable pour de fortes surtensions.

La prise en compte des deux mécanismes de corrosion explique l'allure obtenu dans le profil de perte d'épaisseur. La composante de microcellule vient accentuer la dissolution de l'acier dans la couche de limon. A l'inverse, dans les couches sableuses, l'acier subit une polarisation cathodique induite par le couplage galvanique et maximale près de la couche limoneuse ; cette composante de courant cathodique de macrocellule est négative et s'oppose à la composante de microcellule liée à l'agressivité intrinsèque des sols sableux, ce qui se traduit par les baisses significatives de vitesses de corrosion près de la couche limoneuse. En effet, au voisinage de la couche limoneuse, la polarisation cathodique est la plus forte et l'acier se corrode à des vitesses très lentes sur quelques centimètres. La densité de courant de corrosion est respectivement 10 fois et 3 fois plus faible que la densité de corrosion à l'équilibre i_{corr} de l'acier dans les couches de sable supérieure et inférieure. Ces zones interfaciales des couches sableuses sont donc protégées cathodiquement par la corrosion de l'acier dans la couche limoneuse.

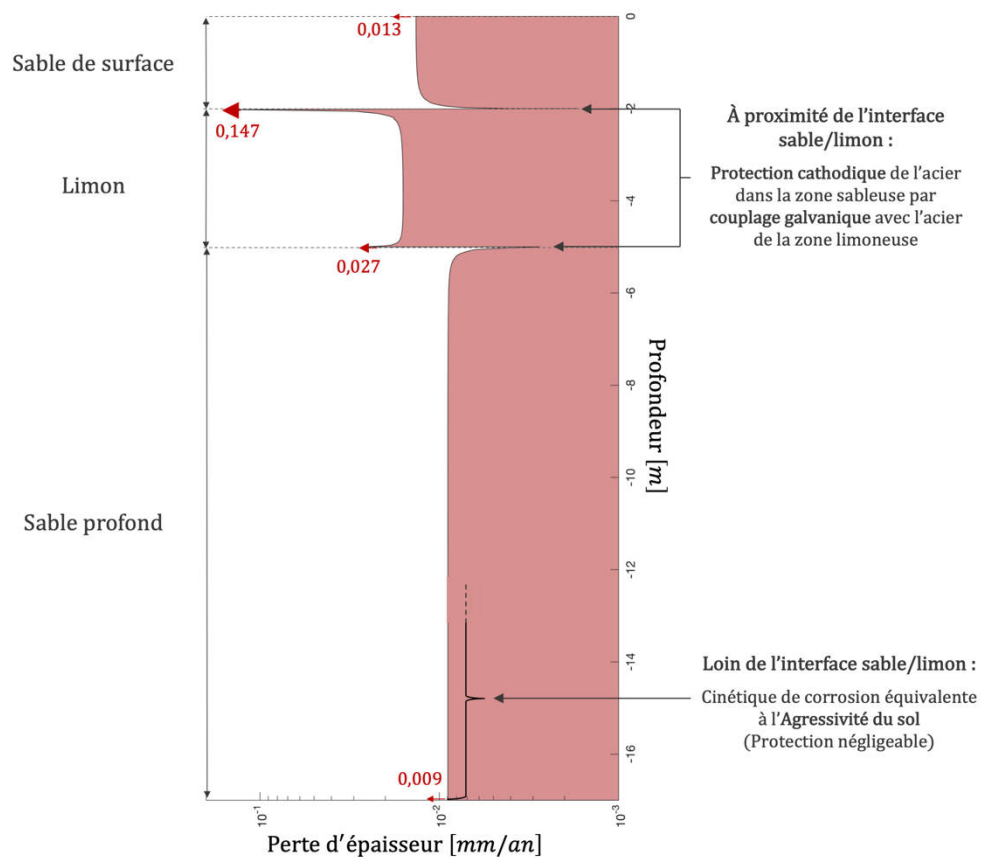


Figure III-33 Distribution des pertes d'épaisseur déduites des simulations numériques : l'acier est consommé de façon préférentielle dans la couche limoneuse près des interfaces avec les couches sableuses. L'interface Sable de surface / Limon constitue une zone critique où la vitesse de dissolution est maximale.

Plus on s'éloigne de l'interface sable-limon et moins l'acier est polarisé cathodiquement ; la composante de macrocellule diminue augmentant la cinétique de corrosion totale. Les extrémités du rideau de palplanches sont peu impliquées dans le processus de couplage galvanique et se corrodent alors à des

vitesse de corrosion proches de leur état d'équilibre en l'absence de couplage galvanique (respectivement $0,013 \text{ mm/an}$ pour le sable de surface et $0,009 \text{ mm/an}$ pour le sable profond).

On note que la vitesse de corrosion locale à l'interface entre sable de surface et limon atteint $0,15 \text{ mm/an}$. Cette structure géologique étant présente au niveau des 2 faces opposées des palplanches, la perte d'épaisseur est donc évaluée au double de cette valeur, soit à $0,3 \text{ mm/an}$ sur une zone très localisée à environ 2 m de profondeur. A cette vitesse, le millimètre de perte d'épaisseur est atteint en moins de 4 ans seulement. Après 20 ans, la perte d'épaisseur est ainsi évaluée à 6 mm, soit environ 40 % de l'épaisseur initiale (15,5 mm).

De plus, la structure géologique s'étend assurément sur toute la longueur du rideau de palplanche. Il est donc probable que ce phénomène se répète tout au long du rideau, produisant ainsi un faciès de corrosion linéique de forte intensité à environ 2m de profondeur. Ce phénomène, hautement probable au regard des essais et des simulations, s'apparente à un découpage progressif du rideau le long d'une ligne horizontale située à environ 2 m de profondeur. Il s'agit certainement ici du pire des scénarios au regard de la tenue mécanique à moyen terme de ces ouvrages.

En conclusion, cette approche numérique du diagnostic corrosion a permis d'évaluer quantitativement une cinétique de dissolution de l'acier due à la structure hétérogène du sol en profondeur. Cette composante de macrocellule est souvent négligée dans le diagnostic des ouvrages enterrés qui se limitent uniquement à l'évaluation de l'agressivité propre à chaque sol en présence. Or, il a été montré que cette cinétique de dissolution due à l'hétérogénéité géologique locale peut être bien plus forte que la cinétique de corrosion uniforme de l'acier dans un milieu homogène (ici un ordre de grandeur supérieure). L'utilisation d'outils de simulation numérique 3D a permis également de mettre en évidence un faciès de corrosion linéique à environ 2 m de profondeur à l'interface entre les deux premières strates géologiques.

A ce stade, ces résultats ne représentent que des scénarios simulés mais réalistes, construits sur la base des données collectées in situ et de modèles physiques avancés. Ils apportent cependant un éclairage sur les possibilités réelles de corrosion des ouvrages étudiés, éclairage inaccessible sans le recours à la simulation numérique. A ce titre, ils soulignent l'intérêt de la modélisation couplée aux données de terrain pour élaborer des approches de diagnostic moins empiriques, plus rigoureuses et justifiées physiquement.

La pertinence de ces scénarios peut être évaluée à l'occasion d'une campagne d'essais complémentaires visant à confirmer ou infirmer les prédictions. Le faciès de corrosion linéique identifié et les cinétiques estimées étant très préjudiciable pour la tenue mécanique de l'ouvrage, ils peuvent être vérifiés par une campagne d'affouillements jusqu'à 3m de profondeur. Ces affouillements doivent être réalisés dans des zones non critiques du point de vue mécanique, par exemple aux extrémités des rideaux. Ces zones sont en effet parfaitement représentatives vis-à-vis du couplage galvanique car la structure hétérogène du sol ne change probablement pas d'une extrémité à l'autre d'un rideau. Les faciès et cinétiques de corrosion simulées doivent être confrontées à des observations visuelles combinées à des mesures d'épaisseur résiduelle : essais destructifs par prélèvement d'acier et non destructifs par technique ultrasonore.

En fonction des pertes d'épaisseurs réellement observées, deux cas de figure peuvent se présenter :

- Soit les pertes d'épaisseur locales réelles sont significativement plus faibles que prévu et il s'agira alors de recalculer le modèle numérique. Cette hypothèse n'est pas à écarter du fait que le

scénario de corrosion galvanique étudié dans cette partie est construit sur des hypothèses pessimistes. En effet, on a considéré une transition franche entre les strates induisant une variation brutale du comportement électrochimique de l'acier. Dans la réalité, la transition est plus progressive conduisant à une surface corrodée plus grande mais avec des cinétiques de dissolution plus lentes. De plus, il demeure une incertitude sur l'étendue en profondeur de la couche de peinture visible en partie aérienne. Ce paramètre peut affecter significativement la cinétique de corrosion de par son effet sur la taille de la zone cathodique du système de corrosion. En effet, la cinétique de corrosion galvanique est très sensible au rapport entre la surface anodique et cathodique ; une réduction de la surface cathodique a tendance à atténuer la cinétique de dissolution de l'acier.

- Soit les pertes d'épaisseur réelles valident l'ordre de grandeur estimé, voire sont supérieures, et il s'agira de procéder au recalcul mécanique de l'ouvrage à l'aide des données d'épaisseur actualisées et statuer sur la sécurité des ouvrages à court et moyen termes. Il est important ici d'intégrer la distribution spatiale des pertes d'épaisseur du rideau de palplanche dans le calcul pour tenir compte d'un éventuel effet de concentration de contraintes, pouvant se coupler avec les modifications locales de la loi de comportement mécanique de l'acier induites par la corrosion (perte de ductilité). Ce recalcul mécanique peut également reposer sur une approche de simulation numérique 3D.

III.2.5. Corrosion de l'acier par courant vagabond

Cette section concerne spécifiquement l'ouvrage 2, situé à proximité immédiate d'une canalisation sous protection cathodique et exposé de fait au risque additionnel de corrosion par courants vagabonds.

L'analyse des profils de potentiel de l'acier en profondeur (Figure III-13) a montré que les mécanismes de corrosion impliqués dans la corrosion des rideaux de palplanches étaient différents pour les deux ouvrages. L'ouvrage 1 est uniquement soumis à la corrosion uniforme due à l'agressivité intrinsèque du sol (section III.2.2) et à la corrosion galvanique due à l'hétérogénéité du terrain naturel (partie III.2.4). Les parties précédentes ont permis d'estimer les cinétiques de dissolution de l'acier associées à ces mécanismes par une approche originale combinant une campagne expérimentale pertinente (en laboratoire et sur site) et des simulation numériques 3D robustes. Concernant l'ouvrage 2, il est nécessaire de compléter ces conclusions par une étude approfondie de la corrosion par courants vagabonds induits par le système de protection cathodique qui protège la conduite enterrée entre les deux culées du pont.

L'objectif du diagnostic consiste ici à statuer sur l'existence de courants vagabonds traversant l'ouvrage 2 et, le cas échéant, à quantifier leur impact sur la cinétique de corrosion de l'acier des palplanches. A l'instar de l'étude des mécanismes de corrosion galvanique, le but scientifique de cette partie consiste à développer un outil de simulation numérique adéquat permettant de répondre aux objectifs de diagnostic. La robustesse de l'approche numérique développée est évaluée par confrontation aux résultats de la campagne d'essais sur site.

Dans un second temps, une étude numérique paramétrique est menée dans le but d'étudier l'influence des différents paramètres sur la cinétique de corrosion par courants vagabonds. Cette étude est finalement complétée par l'analyse de l'interaction entre les différents mécanismes de corrosion.

III.2.5.1. Risque de courant vagabond propre à l'ouvrage 2

La Figure III-34 illustre schématiquement le concept général de courant vagabond dans le cas spécifique de l'ouvrage 2. Les positions spatiales respectives de la canalisation protégée, des rideaux de palplanches et du déversoir ont été fidèlement reproduites. Un système de protection cathodique par courant imposé a été installé afin de protéger l'acier d'une canalisation en cas de défaillance de son revêtement protecteur. Le courant de protection émis par le déversoir (système anodique) et circulant dans le sol doit atteindre le ou les défauts de revêtement éventuels. Le sol étant un milieu électriquement résistant, toute structure métallique enterrée (palplanches en l'occurrence) située sur le trajet électrique entre le déversoir et le défaut de revêtement est susceptible de canaliser une partie du courant de protection en offrant un chemin de moindre résistance. La part de courant de protection circulant dans cette structure intermédiaire est qualifiée de "courant vagabond". L'entrée du courant vagabond dans cette structure correspond aux zones les plus proches du déversoir (en vert) et les sorties de courant correspondent aux zones les plus proches du défaut de revêtement de la canalisation (en rouge). Les zones d'entrée de courant vagabond dans cette structure intermédiaire (ici rideau de palplanches) sont de fait protégées cathodiquement et les zones de sortie de courant, polarisées anodiquement, subissent une corrosion accélérée. La partie du courant qui protège le défaut sans passer par l'ouvrage a été représenté en bleu sur la Figure III-34. La position du défaut, inconnue à priori, est ici hypothétique.

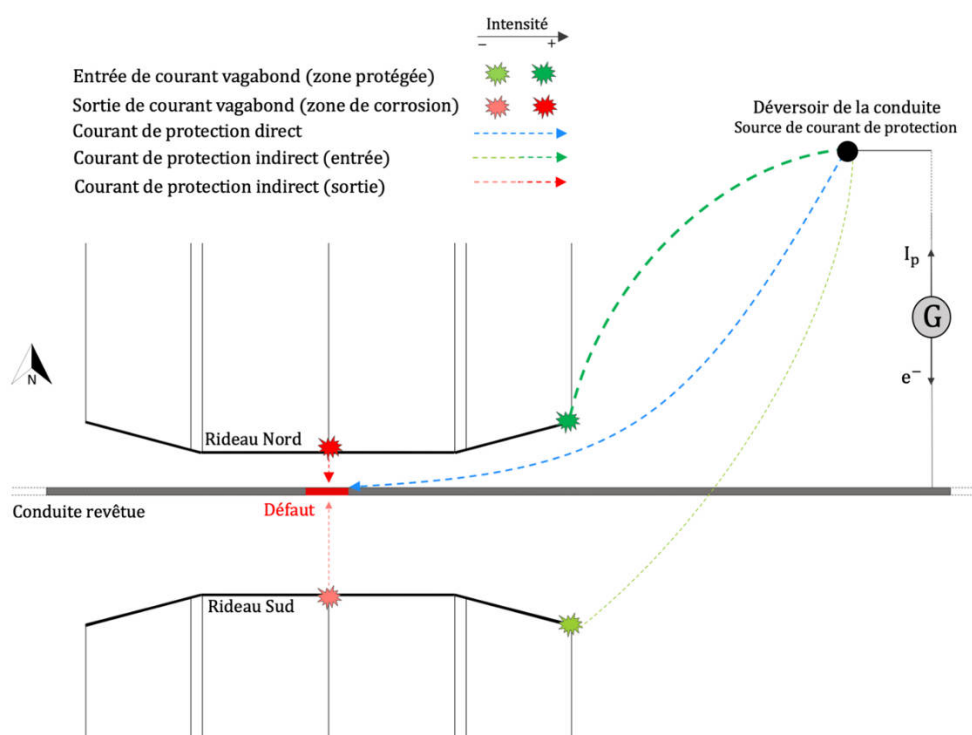


Figure III-34 Illustration du principe de courant vagabond dans le cas d'un défaut de revêtement de la canalisation situé au centre de l'ouvrage

À partir du principe général décrit au paragraphe précédent, il est aisé de conclure que, si un défaut de revêtement se trouve au centre de l'ouvrage 2 tel qu'illustré, le mur Nord constitue un chemin préférentiel pour le courant de protection et son extrémité Est, une zone d'entrée préférentielle du courant car située du côté du déversoir. La répartition entre le courant de protection direct et indirect

(courant vagabond) dépend de nombreux facteurs et son évaluation doit faire l'objet d'un calcul numérique 3D.

III.2.5.2. Modèle numérique

La simulation de courants vagabond induits dans les rideaux de palplanches par la protection cathodique des canalisations avoisinantes requiert une modélisation comprenant la géométrie fidèle des rideaux telle que décrite dans la Figure III-10, l'implantation de l'ensemble du site géologique qui intègre le remblai supportant l'autoroute, le déversoir du système de protection cathodique (source du courant de protection se propageant dans le sol) ainsi que la canalisation enterrée (Figure III-35). La position relative du déversoir et de la conduite par rapport à l'ouvrage 2 doit également être précisée.

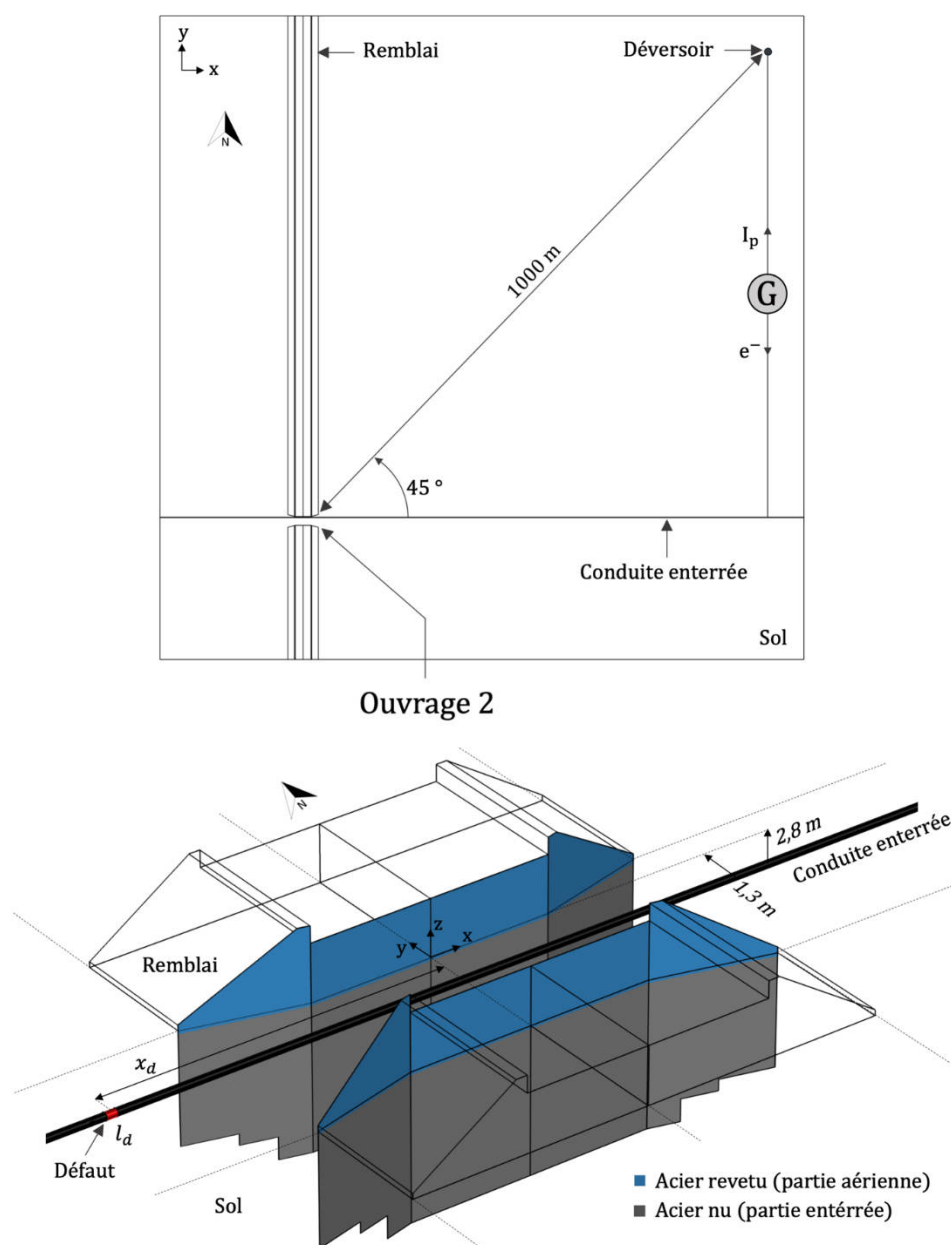


Figure III-35 Modèle géométrique de l'ouvrage 2 soumis à la corrosion par courant vagabond induit par la protection cathodique de la conduite enterrée. La position du défaut est hypothétique.

Le déversoir est situé à 1km au Nord-Est de l'ouvrage 2. Selon les données transmises par le gestionnaire du système de protection cathodique, il délivre un courant de protection de 30 A à l'ensemble des défauts répartis sur la canalisation enterrée, longue de plusieurs dizaines de kilomètres. Il est composé d'une vingtaine d'anodes fer-silicium disposées à la verticale, les unes au-dessus des autres. La dimension des anodes étant très petite comparée à la l'emprise du modèle, le déversoir est modélisé comme un cylindre de 10 m de diamètre et 3 m de haut qui représente la succession des anodes enterrées en surface.

Dans la simulation numérique, le courant de protection I_p ne représente qu'une partie du courant total produit par le déversoir (30 A). En effet, seulement une portion de la conduite a été représentée dans le modèle et on peut supposer que d'autres défauts en dehors du domaine d'étude captent une partie non négligeable de ce courant.

Dans un scénario à un seul défaut sur la conduite, le courant de protection produit par le déversoir transite totalement par le défaut et la condition aux limites imposée à la surface de l'acier nu est défini par l'équation (Eq. IV-42) :

$$\iint_{S_D} i_n dS = -I_p \quad \text{Eq. III-28}$$

Où

- i_n est le densité de courant normal à l'interface entre le sol et l'acier au niveau du défaut de revêtement [A/m^2]
- S_D est la surface électrochimique de l'acier mise à nu par l'existence du défaut et en contact avec le sol [m^2]; cette surface est qualifié de surface du défaut dans la suite du document.

A l'inverse dans un scénario où plusieurs défauts coexistent sur la conduite enterrée, il est nécessaire d'évaluer la répartition du courant de protection entre les défauts par une simulation numérique 3D préliminaire. La courbe de polarisation de l'acier dans le limon est appliquée comme conditions aux limites à la surface des différents défauts. Dans cette simulation, la palplanche est modélisée comme un volume de conductivité très élevée constituant un chemin électrique préférentiel pour le courant de protection. À cette étape, la polarisation de la palplanche n'est pas prise en compte.

Cette simulation préliminaire permet d'évaluer les courants de protection reçus par chaque défaut afin d'appliquer la relation ci-après (Eq. III-29) comme conditions aux limites dans la simulation de la corrosion par courant vagabond.

$$\iint_{S_{D,k}} i_n dS = -I_{p,k} \quad \text{Eq. III-29}$$

Avec

$$I_p = - \sum_{k=1}^n I_{p,k} \quad \text{Eq. III-30}$$

Où

- i_n est le densité de courant normal à l'interface entre le sol et le défaut [A/m^2]
- $S_{D,k}$ est la surface électrochimique du k-ième défaut en contact avec le sol [m^2]
- $I_{p,k}$ est le courant de protection reçu par le k-ième défaut calculé numériquement [A]

Le transport du courant de protection dans le sol est toujours régi par la loi d'Ohm locale (Eq. III-23) et la conservation du courant (Eq. III-24). La principale différence réside dans le fait qu'un circuit électrique externe est implanté dans le modèle numérique et permet d'assurer la connexion électrique entre le déversoir et les défauts sur la canalisation. En première approximation, la résistance électronique dans ce circuit externe a été négligée devant la résistance électrolytique du sol. Les rideaux de palplanches étant considérés comme des conducteurs électriques parfaits, seule l'interface entre l'acier et le sol a été modélisée. Les surfaces associées à la structure métallique ne sont pas connectées au circuit externe. On rappelle que les deux rideaux de palplanches sont interconnectés électriquement ; le courant de protection capté par le rideau Sud peut, par exemple, ressortir par le rideau Nord pour rejoindre le défaut de revêtement.

Dans un premier temps, l'objectif est d'étudier l'influence des courants vagabonds sur la cinétique de corrosion de l'acier sans interaction avec les autres mécanismes déjà décrits. Le comportement électrochimique de l'acier en contact avec le sol a donc été considéré comme uniforme dans l'étude paramétrique de la section III.2.7 ci-après. Un modèle de Butler-Volmer a donc été ajusté sur l'ensemble des courbes de polarisation obtenues pour les 3 sols en présence afin d'être suffisamment représentatif du comportement électrochimique réel de l'acier dans le sol. Cette courbe de polarisation « moyenne » a été appliquée comme conditions aux limites à la surface des rideaux de palplanches. La densité de courant normale à l'interface acier-sol s'exprime selon l'équation de Butler-Volmer en électrodes mixtes (Eq. III-25) dont les paramètres cinétiques sont explicités dans le Tableau III-8.

	β_a [mV/dec]	β_c [mV/dec]	i_{corr} [mA/m ²]	E_{corr} [mV/Ag – AgCl]
Sol uniforme	39	188	10	-680

Tableau III-8 Paramètres cinétiques du modèle de Butler-Volmer associé au comportement électrochimique de l'acier dans un sol uniforme appliqué comme condition aux limites dans l'étude paramétrique de la section 7

Dans la section III.2.8, on s'attachera à étudier l'interaction entre le couplage galvanique induit par le milieu géologique hétérogène et la corrosion par courants vagabonds. Les courbes de polarisation de l'acier dans les trois couches de sols sont cette fois imposées comme conditions de Neumann sur les surfaces considérées ; ces conditions aux limites sont identiques à la celles de la section III.2.4.1 et sont explicitées dans la Figure III-29.

III.2.5.3. Mise en évidence de l'existence de courants vagabonds par approche couplée expérimentale et numérique

Dans cette partie, l'objectif est de mettre en œuvre une campagne d'essais sur site pour démontrer l'existence d'une circulation de courants vagabonds dans l'ouvrage 2 et de réaliser conjointement des simulations numériques afin d'étayer l'interprétation des mesures de terrain. Les simulations numériques réalisées dans cette partie tiennent compte du comportement hétérogène de l'acier ; cependant la cinétique de corrosion par courant vagabond ne sera pas étudiée quantitativement (cet aspect sera étudié dans la section III.2.8).

▪ **Mise en évidence d'une sortie de courant vagabond par mesure de potentiel en forage appuyée par une simulation numérique**

On s'intéresse ici tout d'abord au profil de potentiel réalisé en forage à l'extrémité Ouest de l'ouvrage 2 pour inférer l'existence d'une sortie de courant. Comme évoqué plus haut, le profil de potentiel mesuré dans ce forage a mis en évidence une polarisation anodique de l'acier des palplanches à la profondeur de la conduite (3 m de profondeur) pouvant s'expliquer par une sortie de courant vagabond.

La Figure III-36 présente le profil de potentiel simulé relatif au forage de l'ouvrage 2 en présence d'un courant vagabond (en trait rouge). On note ici aussi une très bonne concordance entre le profil simulé et le profil expérimental (points noirs). Ce calcul appuie ainsi l'hypothèse d'une sortie de courant vagabond expliquant le profil de potentiel caractéristique obtenu dans le forage de l'ouvrage 2 (très différent du profil en forage de l'ouvrage 1). La cohérence entre le profil expérimental et le profil simulé plaide en faveur de l'existence d'une zone de sortie de courant du côté Ouest du rideau de palplanches (zone de dissolution de l'acier) et ainsi de corrosion par courant vagabond de l'ouvrage 2.

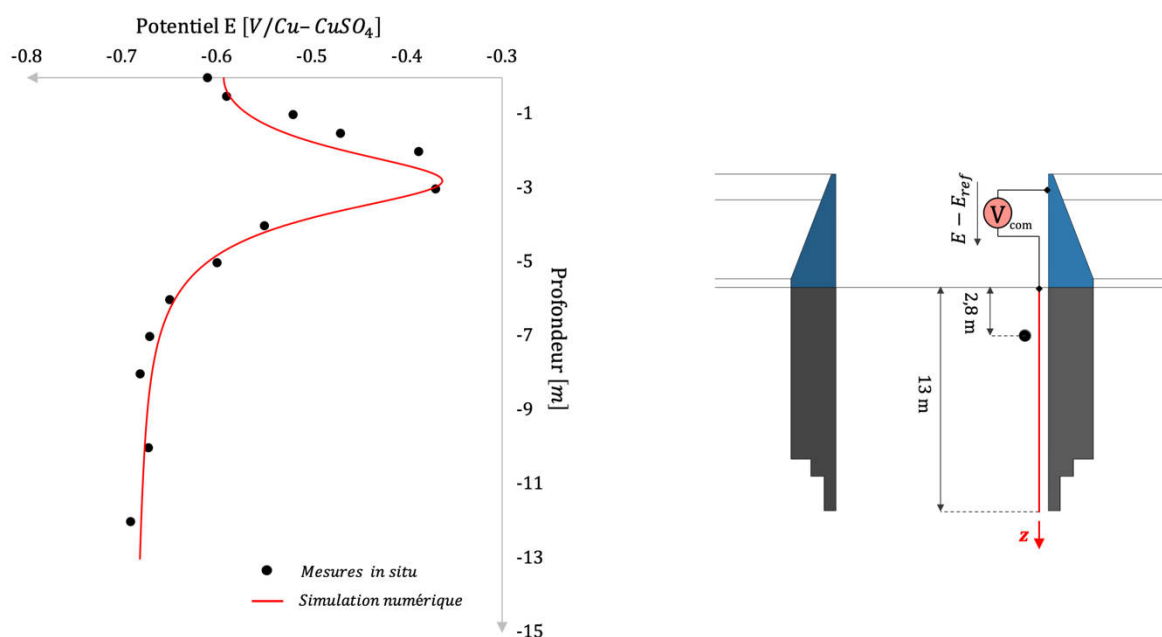


Figure III-36 Simulation numérique du profil de potentiel dans le forage de l'ouvrage 2 et validation de l'existence d'une sortie de courant vagabond à proximité du forage

Il est important de préciser que cette concordance modèle-expérience a nécessité un ajustement de la position et de la taille du défaut de revêtement de la conduite, ainsi que du courant de protection effectivement reçu. Le résultat numérique illustré en Figure III-36 correspond à un défaut de 1 m de long situé à 15 m à l'ouest de l'axe de l'ouvrage et pour un courant de protection reçu par ce défaut de 100 mA. Cette configuration résulte de l'optimisation de la position du défaut par l'algorithme de Nelder-Mead [152] en fixant au préalable les paramètres de longueur et de courant. Cette méthode très utilisée par la communauté scientifique dans l'estimation de paramètres expérimentaux par analyse inverse présente notamment l'avantage de s'affranchir du calcul du gradient de la fonction d'erreur facilitant naturellement sa mise en œuvre.

En réalité, il existe une multitude de solutions possibles à ce problème complexe. Par exemple, un défaut de revêtement qui serait plus éloigné de l'ouvrage pourrait recevoir une part de courant de protection plus importante et conduire de ce fait à un résultat similaire. Dans l'absolu, il aurait fallu réaliser d'autres

profils de potentiel pour multiplier les données expérimentales indispensable à la convergence d'un algorithme d'optimisation à 3 variables. Pour des raisons financières, un unique forage a été effectué ; il n'y a donc pas d'assurance que le jeu de paramètres proposé correspond au minimum global de la fonction d'erreur.

▪ **Mise en évidence d'une entrée de courant dans un rideau de palanches par cartographie de potentiel in situ au sol**

Compte tenu de la configuration spatiale du problème, il est probable qu'une part importante du courant vagabond transitant par le rideau Nord entre préférentiellement par son extrémité Est, zone la plus proche du déversoir. Afin de valider cette hypothèse, une cartographie de potentiel au sol a été réalisée in situ autour de l'extrémité Est du rideau Nord de l'Ouvrage 2 (Figure III-37). Cette cartographie a été effectuée au moyen d'une électrode de référence Cu/CuSO_4 fixée à l'extrémité d'une perche rigide et connectée électriquement au rideau métallique par l'intermédiaire d'une cheville vissée dans l'acier. Les points de mesures sont régulièrement espacés en quarts de cercle concentriques. La cartographie est limitée dans l'espace par la chaussée, parallèle à la canalisation, et par le remblai autoroutier, perpendiculaire au rideau. Une interpolation numérique par splines cubiques est effectuée entre les points de mesure pour lisser le champ de potentiel expérimental. Cette cartographie est associée à une échelle de couleur variant du rouge pour les potentiels les plus forts au bleu pour les potentiels les plus faibles.

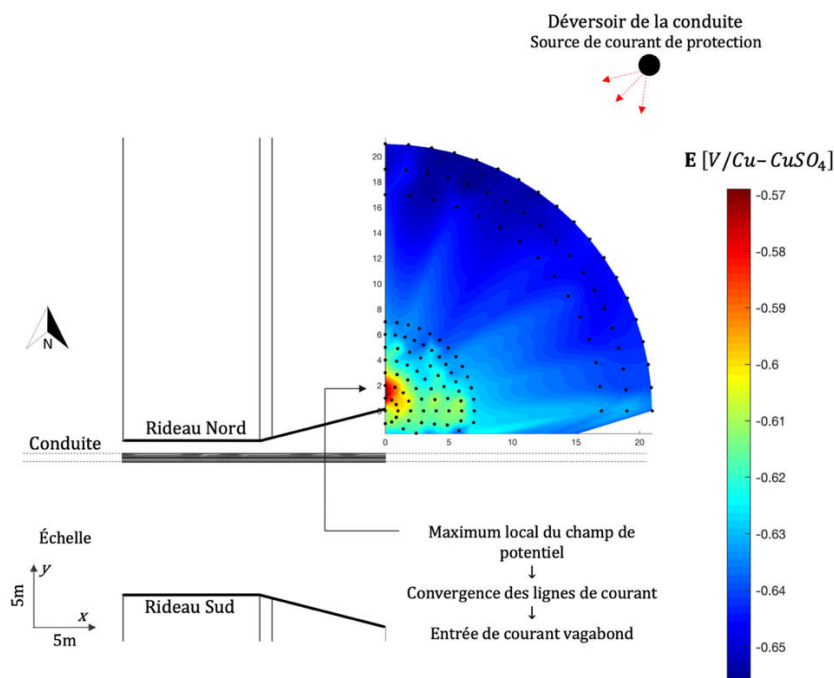


Figure III-37 Champ de potentiel expérimental au sol mesuré du côté Est du mur Nord de l'ouvrage 2 et validation de l'existence d'une zone d'entrée de courant vagabond

D'un point de vue théorique, une zone d'entrée de courant se traduit par une convergence locale des lignes de courant dans le sol près de la structure métallique sujette au courant vagabond. Selon la loi d'Ohm locale qui régit le transport du courant dans le sol, une convergence locale des lignes de courant est associée à l'existence d'un maximum local du champ de potentiel au point de convergence des lignes de courant.

On observe immédiatement la présence d'un maximum local du champ de potentiel, autour de $-570 \text{ mV/Cu} - \text{CuSO}_4$, au niveau de l'extrémité Est du rideau (en rouge sur la carte de potentiel). Cette mesure in situ met donc bien en évidence la convergence locale des lignes de courant et, de fait, une entrée de courant vagabond dans la structure.

La Figure III-38 présente une carte simulée de potentiel de l'acier sur une surface de $25 \times 25 \text{ m}^2$ de sol du côté de l'extrémité Est du rideau Nord. La simulation reprend ici les paramètres ajustés pour le calcul numérique du profil de potentiel en forage présenté ci-dessus pour appuyer l'hypothèse d'une sortie de courant, à savoir : $l_d = 1 \text{ m}$; $x_d = -15 \text{ m}$; $I_p = 100 \text{ mA}$.

On observe une bonne concordance entre les champs de potentiel mesuré expérimentalement (Figure III-37) et simulé numériquement (Figure III-38). Dans les deux cas, le potentiel est maximal au niveau de l'extrémité Est du rideau Est (autour de $-570 \text{ mV/Cu} - \text{CuSO}_4$) et le gradient de potentiel est évalué à une centaine de millivolts sur 20 m.

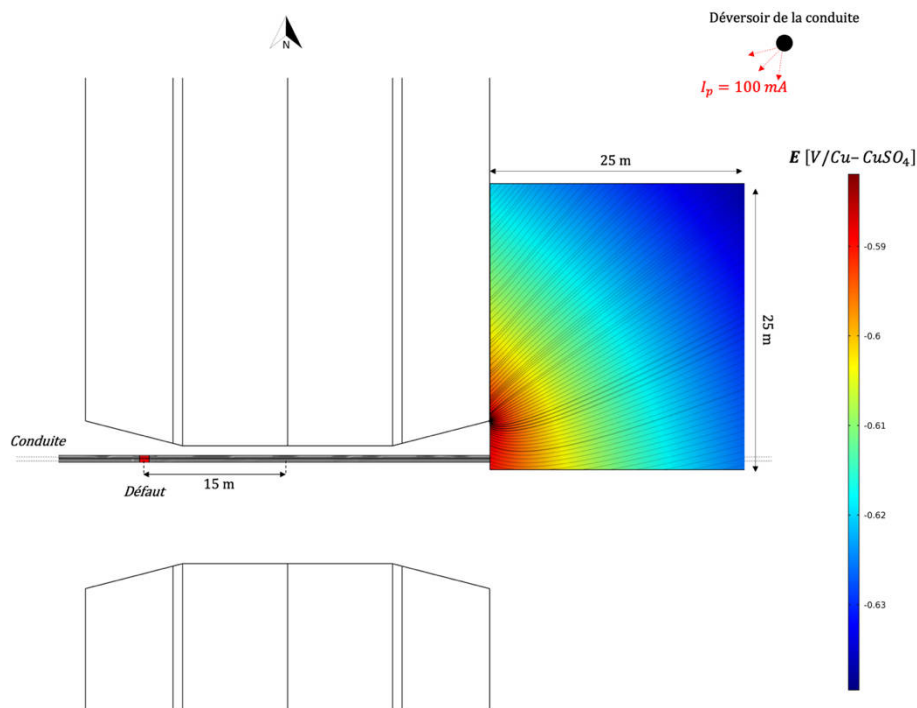


Figure III-38 Simulation numérique du champ de potentiel des palplanches au sol du côté Nord-Est de l'ouvrage 2 ($l_d = 1 \text{ m}$ / $x_d = -15 \text{ m}$ / $I_p = 100 \text{ mA}$)

III.2.6. Discussion

Afin de statuer sur l'existence de courant vagabond circulant dans le rideau Nord de l'ouvrage 2, deux approches d'investigation indépendantes et originales ont été mises en œuvre et présentées dans les deux sous-sections précédentes. La forme caractéristique du profil de potentiel mesuré dans le forage et sa simulation numérique plaident en faveur de l'existence d'une sortie de courant sur le rideau de palplanches près du forage situé du côté Ouest. La cartographie de potentiel de surface au sol à proximité immédiate de l'extrémité Est du rideau Nord révèle très nettement une zone d'entrée de courant dans la structure métallique.

La convergence des conclusions de ces deux investigations indépendantes, appuyées par des simulations numériques fidèles aux données expérimentales de terrain, constitue une preuve tangible de l'existence de courant vagabond affectant le rideau Nord de l'ouvrage 2. Le risque de corrosion par courant vagabond de l'ouvrage 2 est ainsi avéré. Ces travaux montrent de plus tout l'intérêt des simulations numériques en appui des mesures de terrain, souvent difficiles à interpréter. Bien qu'elles ne lèvent pas nécessairement toutes les indéterminations, elles permettent toutefois d'accroître significativement le niveau de confiance associé aux conclusions du diagnostic.

La preuve d'existence de courants vagabonds circulant dans la structure métallique n'est cependant pas suffisante pour évaluer les pertes d'épaisseur locales au niveau des zones de sortie, ainsi que les faciès de corrosion associés. En effet, de nombreux facteurs inconnus, tels que la position, la taille et le nombre de défauts de revêtement de la canalisation, empêchent de quantifier réellement les courants vagabonds circulant dans la structure. Un diagnostic plus approfondi est néanmoins possible par le biais de simulations numériques de plusieurs scénarios associés principalement à la variabilité des défauts de revêtement. Ces scénarios permettent d'appréhender des vitesses et des faciès de corrosion réalistes. Un certain nombre de ces scénarios ont été simulés et sont présentés dans la section III.2.7 de ce chapitre. Cette étude paramétrique permet d'étudier qualitativement le mécanisme de corrosion par courant vagabond considéré indépendamment des autres mécanismes de corrosion. La partie III.2.8 complète cette étude par une analyse numérique de l'interaction entre ces mécanismes. Les résultats obtenus peuvent ensuite être utilisés pour procéder à un recalcul mécanique privilégiant les scénarios les plus défavorables.

III.2.7.Scénarios de corrosion par courants vagabonds (ouvrage 2)

Plusieurs scénarios arbitraires de corrosion par courant vagabond ont été simulés numériquement dans le but d'inférer les vitesses et faciès de corrosion susceptibles d'être générés dans l'ouvrage 2. Dans cette partie, le comportement électrochimique de l'acier a été considéré uniforme sur toute la surface des rideaux de palplanches en contact avec le sol. Cette hypothèse simplificatrice facilite la convergence numérique et permet d'étudier la corrosion de l'acier soumis uniquement à la circulation d'un courant vagabond dans la structure. Cette partie du rapport a vocation à montrer le potentiel de la simulation numérique en matière d'investigation sur l'effet des courants vagabonds.

Les différentes illustrations de cette partie ont été générées à l'aide des outils de post-traitement du logiciel d'éléments finis Comsol Multiphysics®. La face externe désigne la surface de palplanches située du côté du remblai autoroutier et la face interne celle située du côté de la canalisation sous protection cathodique. Les codes couleur représentent des gammes de vitesses de corrosion (en mm/an) calculées à partir de la distribution de la densité de courant locale (Figure III-39). Sur l'ensemble des simulations ci-après, les zones bleues sont associées à une cinétique de corrosion négligeable (pertes d'épaisseur inférieures à 0,01 mm/an). Les zones jaunes représentent des niveaux de corrosion intermédiaires (pertes d'épaisseur entre 0,01 mm/an et à 0,1 mm/an) et les zones rouges des niveaux élevés de corrosion (pertes d'épaisseur supérieures à 0,1 mm/an).

III.2.7.1.Position du défaut

Dans un premier temps, l'effet de la position d'un défaut de revêtement sur l'intensité et le faciès de corrosion subis par les rideaux a été étudié. L'évaluation expérimentale de la position relative d'un défaut par rapport à l'ouvrage métallique et au déversoir (positions fixes et connues) est souvent délicate car elle relève d'un diagnostic exhaustif de la canalisation sous protection. Outre les problématiques

financières évidentes d'un tel diagnostic (zone d'investigation de plusieurs kilomètres), la canalisation est enterrée sous un béton bitumineux qui complique la mesure du champ de potentiel en surface. Une étude numérique paramétrique s'avère alors être un outil pertinent pour pallier cette problématique et compléter le diagnostic de corrosion. Les différentes simulations ont été effectuées pour un défaut de 1m de longueur recevant un courant de 10 A (soit le tiers du courant total fourni par l'installation de protection cathodique). Cette valeur de courant est ici purement hypothétique et certainement surestimée, mais la vocation de cette section porte sur l'analyse qualitative de l'incidence de la position d'un défaut (au regard de l'ouvrage) sur la quantité de courant vagabond générée. La distance (en valeur absolue) entre le défaut et l'axe de l'ouvrage a été prise égale à : 0 m (défaut centré), 10 m, 21 m (défaut à l'extrémité du rideau), 30 m, 50 m et 100 m. Les défauts générés ont été simulés respectivement à l'Est (distance positive) et à l'Ouest (distance négative) de l'ouvrage 2.

La Figure III-39 et la Figure III-40 représentent respectivement la distribution des lignes de courant dans le sol (vue en plan) pour un défaut centré et pour un défaut positionné à 100 m à l'Est. On distingue les lignes de courant de protection direct qui se propagent uniquement dans le sol sans passer par l'ouvrage (en bleu) et les lignes de courant indirect qui circulent dans l'ouvrage pour atteindre le défaut (en rouge) générant à leur sortie une dissolution de l'acier. Dans cette représentation graphique, 150 lignes de courant ont été générés numériquement à partir du déversoir.

On constate immédiatement que dans le cas d'un défaut centré (Figure III-39), la totalité du courant de protection traverse l'ouvrage pour polariser le défaut de revêtement (lignes rouges uniquement). Un courant de 10 A se distribue donc sur la totalité de la surface des rideaux de palplanches en contact avec le sol soit à peu près 3000 m^2 d'acier. Cependant ce courant ne se distribue pas de façon uniforme sur la structure métallique et il est nécessaire d'évaluer numériquement la superficie des zones de sorties de courant afin d'estimer correctement la cinétique de corrosion de l'acier.

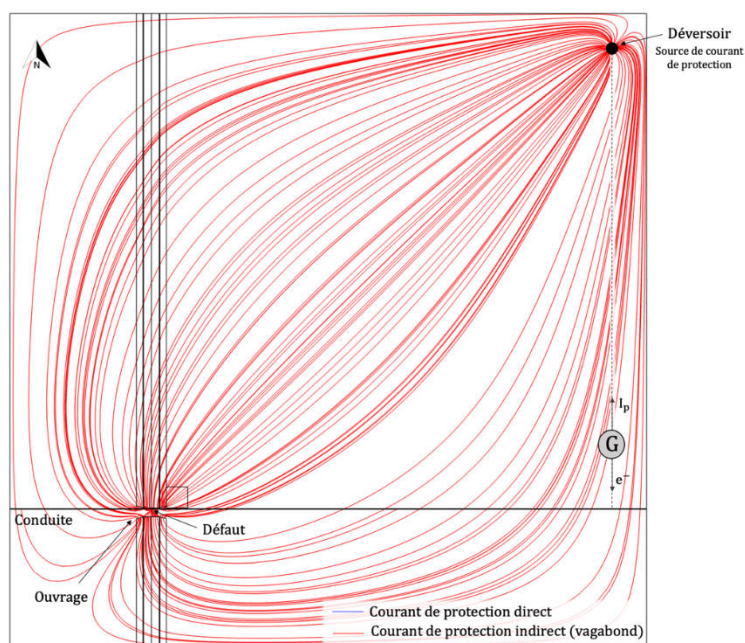


Figure III-39 Distribution des lignes de courant de protection entre le déversoir et un défaut de revêtement centré par rapport à l'axe de l'ouvrage

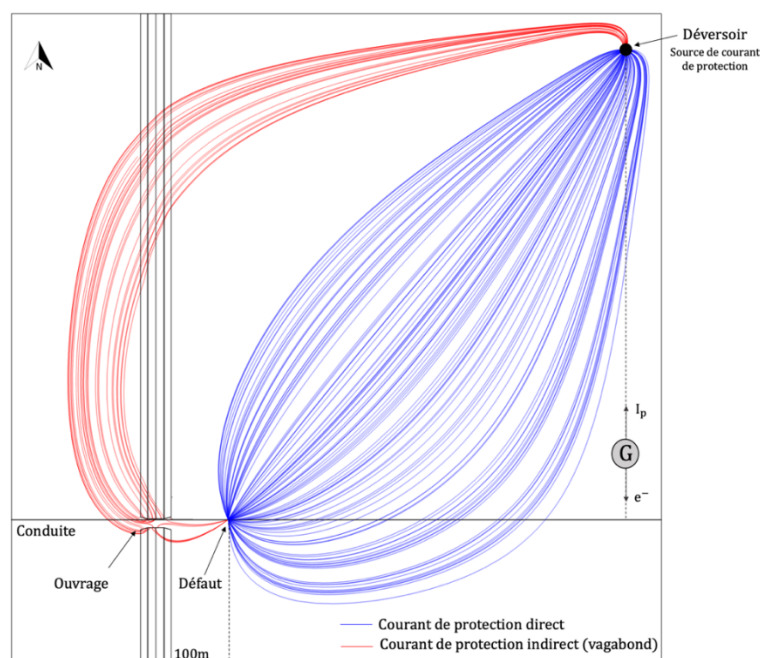


Figure III-40 Distribution des lignes de courant de protection entre le déversoir et un défaut de revêtement positionné à 100m à l'Est de l'axe de l'ouvrage 2

A l'inverse, on remarque que dans le cas d'un défaut éloigné de 100 m du pont (Figure III-40), une grande partie du courant de protection ne traverse pas l'ouvrage métallique pour atteindre le défaut (lignes de courant bleues). L'intensité du courant vagabond circulant dans l'ouvrage est alors bien plus faible que l'intensité du courant total délivré par le déversoir. La cinétique de dissolution de l'acier est alors inévitablement plus lente que pour un défaut centré.

L'histogramme de la Figure III-41 illustre la proportion de courant vagabond cumulée qui traverse les rideaux Sud (en bleu) et Nord (en magenta) de l'ouvrage 2 par rapport au courant total reçu par le défaut. On distingue le courant collecté par la face interne (plein) et par la face externe (hachuré) des rideaux. Un courant négatif correspond à une entrée de courant dans la structure et un courant positif témoigne d'une sortie de courant. On constate que les faces externes des rideaux de palplanches Sud et Nord sont majoritairement des entrées de courant alors que les faces internes des sorties de courant.

Lorsqu'un défaut est localisé entre -10 m et +10 m de l'axe de l'ouvrage, les rideaux de palplanches collectent la quasi-totalité du courant de protection généré par le déversoir (supérieur à 90 % du courant total). Ce résultat est alors en adéquation avec les conclusions qualitatives établies lors l'analyse de la distribution des lignes de courant dans le domaine (Figure III-39).

La proportion de courant vagabond circulant par les rideaux de palplanches diminue d'autant plus que le défaut de revêtement est éloigné de l'axe du pont. En effet, les rideaux métalliques captent plus de la moitié du courant total (autour de 60%) pour un défaut situé à l'extrémité de l'ouvrage alors que seulement 7% du courant emprunte l'ouvrage pour un défaut initié à 100 m.

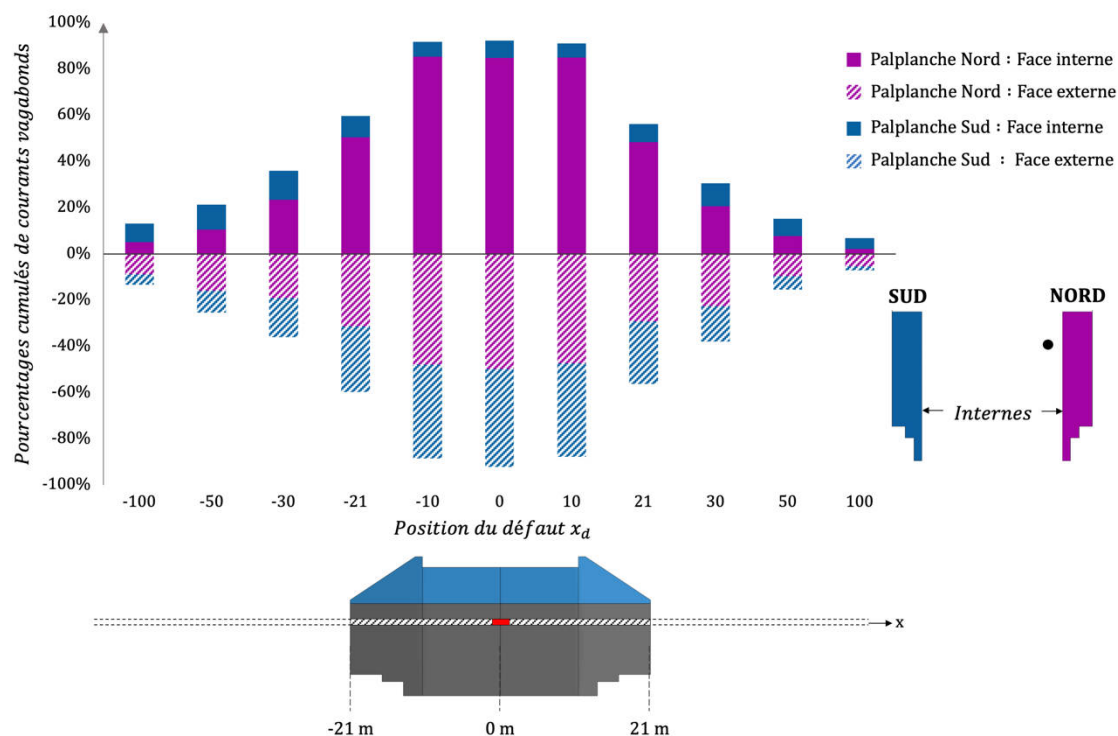


Figure III-41 Proportions cumulées de courant vagabond traversant les faces internes (en plein) et externes (hachuré) des rideaux Sud (bleu) et Nord (magenta) par rapport au courant total collecté par le défaut (1m de longueur) en fonction de la position relative du défaut par rapport à l'axe de l'ouvrage

De plus, le courant collecté par les rideaux est légèrement plus grand pour un défaut généré à l'Ouest de l'ouvrage. En effet, la proportion de courant indirect est d'autant plus élevée que le défaut de revêtement est éloigné du déversoir anodique, situé à environ 1 km à l'Est de l'ouvrage. On remarque également que la répartition du courant vagabond en sortie des rideaux Nord et Sud est fortement liée à la position du défaut sur la conduite enterrée.

Lorsque le défaut est localisé à proximité de l'ouvrage, la sortie de courant se fait essentiellement par la face interne du rideau Nord ; dans le cas d'un défaut central, la proportion de courant vagabond est de 85% pour la culée Nord contre seulement 7.5% pour le rideau Sud. A l'inverse, le courant de protection a tendance à circuler préférentiellement par le rideau Sud pour polariser un défaut éloigné ; dans le cas d'un défaut situé à 100 m à l'Est de l'ouvrage, le mur Sud reçoit deux fois plus de courant que le rideau Nord (4,7% contre 2,3%).

Le courant de protection capté par les rideaux de palplanches ne se distribue pas de façon uniforme sur la surface de l'acier en contact avec le sol. Il est alors nécessaire d'étudier les faciès de corrosion afin d'estimer correctement les vitesses de dissolution de l'acier à la sortie de ces courants vagabonds. L'histogramme de la Figure III-42 synthétise l'analyse numérique réalisée à cet effet en quantifiant les surfaces concernées par une dissolution d'acier à des cinétiques non négligeables en fonction de la position du défaut sur la conduite. Les surfaces de sortie de courant associées à des vitesses de corrosion modérées (perte d'épaisseur comprise entre 0,01 et 0,1 mm/an) sont représentées en jaune et les surfaces concernées par une cinétique de corrosion élevée (perte supérieure à 0,1 mm/an) sont illustrées en rouge.

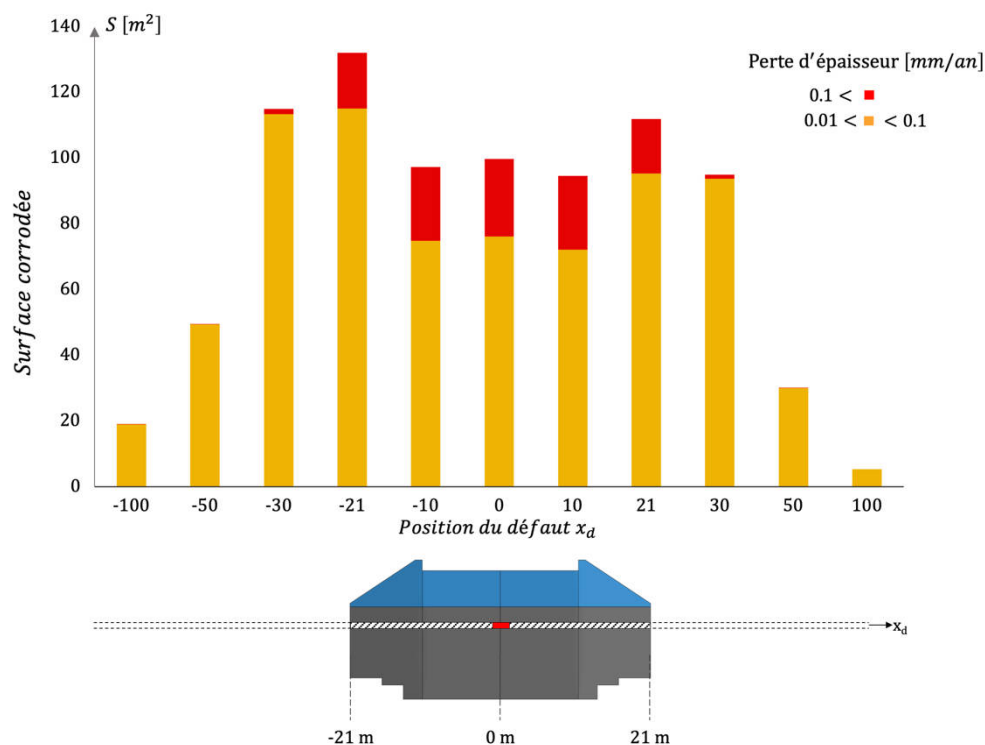


Figure III-42 Surface de dissolution de l'acier par courant vagabond en fonction de la position relative du défaut par rapport à l'axe de l'ouvrage (perte d'épaisseur entre à 0,01 mm/an et à 0,1 mm/an en jaune – perte d'épaisseur supérieure à 0,1 mm/an en rouge)

En complément de cette représentation synthétique, la distribution spatiale de la vitesse de corrosion (en mm/an) à la surface des rideaux de palplanches est représentée en 3D dans les figures ci-après pour les différents défauts initiés à l'Est de l'ouvrage (Figure III-43 à Figure III-48) ; les résultats numériques étant très similaires pour deux défauts générés de manière symétrique à l'Est et à l'Ouest, les distributions spatiales des vitesses de corrosion pour les défauts situés à l'Ouest du pont n'ont pas été illustrées. Les codes de couleur de la figure précédente sont utilisés pour matérialiser les surfaces de cinétiques de corrosion modérées et fortes. En complément, le reste de la surface de l'ouvrage (en bleu) correspond soit à une entrée de courant (zone protégée cathodiquement), soit alors à une sortie de courant associée à des cinétiques de corrosion négligeables (perte d'épaisseur inférieure à 0,01 mm/an).

On constate logiquement qu'un défaut positionné aux environs de la zone centrale du pont (entre -10 m et 10 m) constitue le scénario le plus défavorable puisqu'il maximise l'entrée par les faces externes des rideaux de palplanches et la sortie du courant à travers la face interne du rideau Nord (Figure III-43 et Figure III-44). Les vitesses de corrosion maximales ($> 0,1$ mm/an) sont obtenues sur une zone assez étendue (en rouge) formant une auréole d'environ 23 m² au droit du défaut de revêtement, avec un pic de la vitesse de dissolution supérieur à 0,5 mm/an au centre de cette zone. Pour ce scénario de corrosion, le courant collecté par la face externe du rideau Sud ressort en majorité par la face interne du rideau Nord, plus proche de la canalisation protégée ; on rappelle ici que les 2 rideaux sont effectivement connectés électriquement et que le courant collecté par l'un des rideaux peut ressortir dans le sol par l'autre rideaux. L'acier de la face interne du rideau Sud se corrode donc à des cinétiques négligeables (perte d'épaisseur inférieure à 0,01 mm/an).

Pour un défaut localisé à l'extrémité de l'ouvrage 2 (distance de 21 m de l'entraxe), la surface d'acier concernée par une cinétique de dissolution forte est moins étendue (diminution de 30%) mais la surface

identifiée comme présentant une corrosion non négligeable (en jaune) augmente par rapport au scénario précédent (augmentation de 25%). Bien que le courant collecté par l'ouvrage soit globalement moins important que pour un défaut centré, ce courant vagabond traverse une plus large zone d'acier à sa sortie avec notamment l'implication de la face interne du rideau Sud et même de la face externe du rideau Nord.

Un défaut plus éloigné sur la conduite ne génère pas de sortie de courant à forte cinétique de dissolution de l'acier (moins de 1 m^2 pour un défaut situé à 30 m). De plus, on observe un rééquilibrage des surfaces de sortie entre les faces interne et externe des deux rideaux de palplanches pour un défaut éloigné à plus de 50 m. La surface d'acier concernée par une corrosion non négligeable (en jaune) diminue respectivement de près de moitié pour un défaut situé à 50 m et d'un facteur 10 pour un défaut à 100 m de l'ouvrage.

En conclusion, le faciès de corrosion et la cinétique de dissolution associé sont fortement dépendant de la position du défaut de revêtement. Dans ce cas d'étude numérique, un défaut situé dans la zone centrale de l'ouvrage conduit à une corrosion préférentielle de la face interne du rideau Nord au droit de la conduite. La perte d'épaisseur est évaluée à plus de $0,1 \text{ mm/an}$ sur une auréole de plus de 20 m^2 entre 0 et 4 m de profondeur. A cette vitesse, le millimètre de perte d'épaisseur est donc atteint en moins de 10 ans seulement. De plus, cette zone proche de la surface est problématique vis-à-vis de la tenue mécanique de la structure. On peut notamment prévoir un risque de renversement de la partie aérienne de l'ouvrage ; le moment induit par la poussée des terres devenant supérieur au moment résistant de la structure de palplanches et ce, d'autant plus que la diminution locale de la section des palplanches conduit à une redistribution des contraintes.

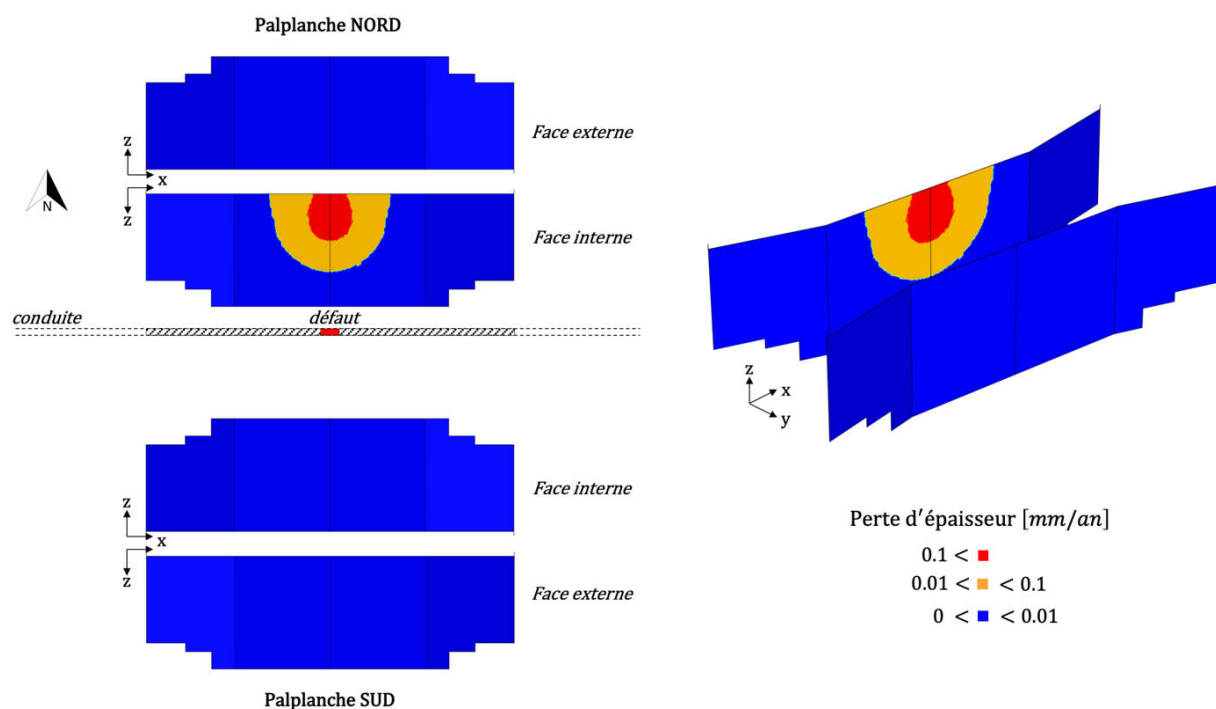


Figure III-43 Distribution spatiale des vitesses de corrosion (mm/an) à la surface des rideaux de palplanches pour un défaut centré

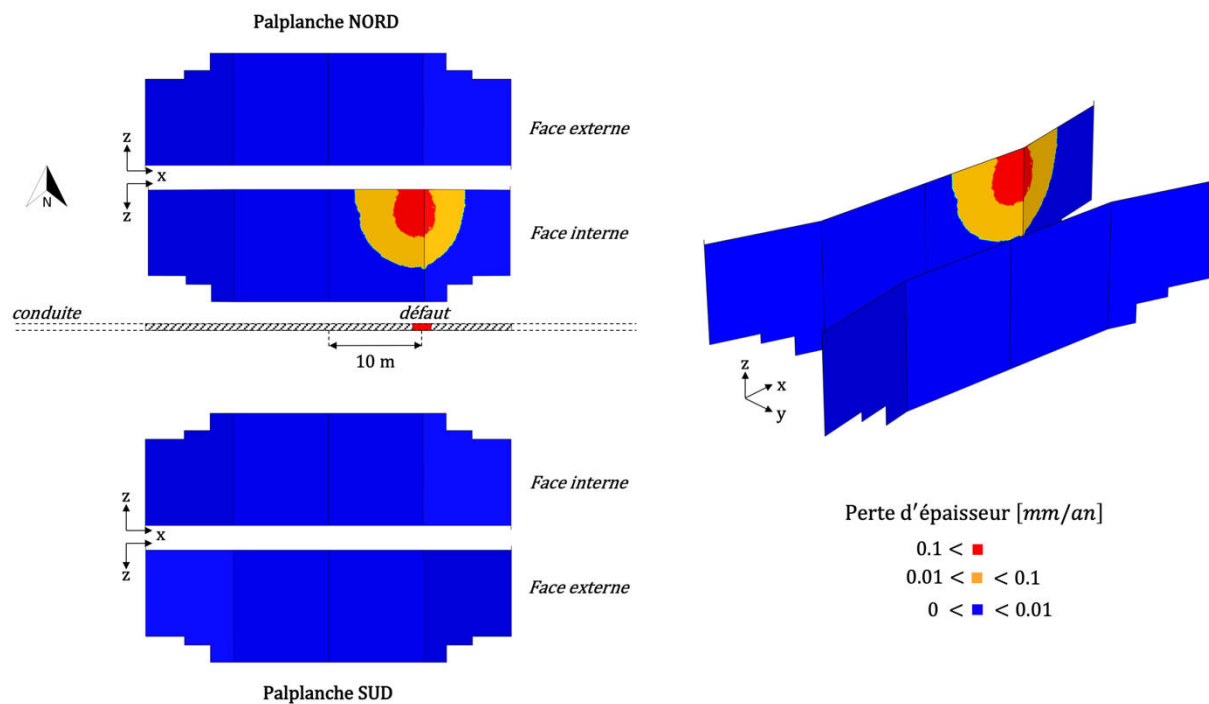


Figure III-44 Distribution spatiale des vitesses de corrosion (mm/an) à la surface des rideaux de palplanches pour un défaut situé à 10 m à l'Est de l'axe de l'ouvrage 2

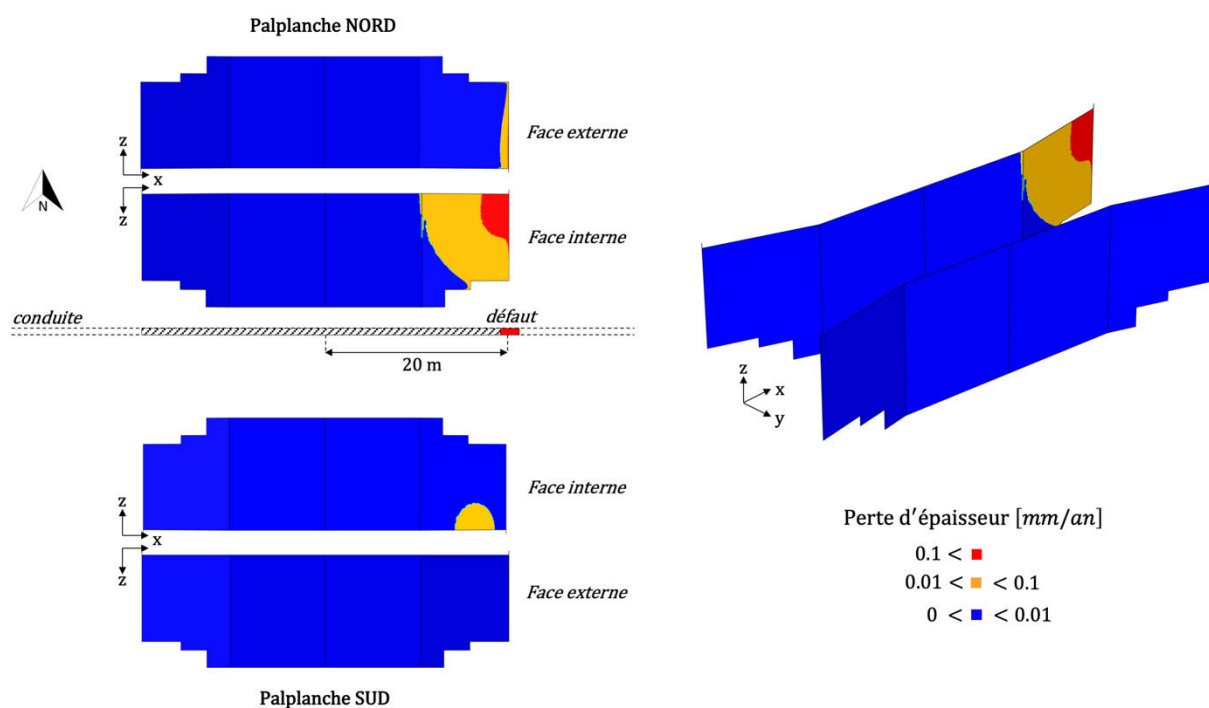


Figure III-45 Distribution spatiale des vitesses de corrosion (mm/an) à la surface des rideaux de palplanches pour un défaut situé à l'extrémité Est de l'ouvrage 2

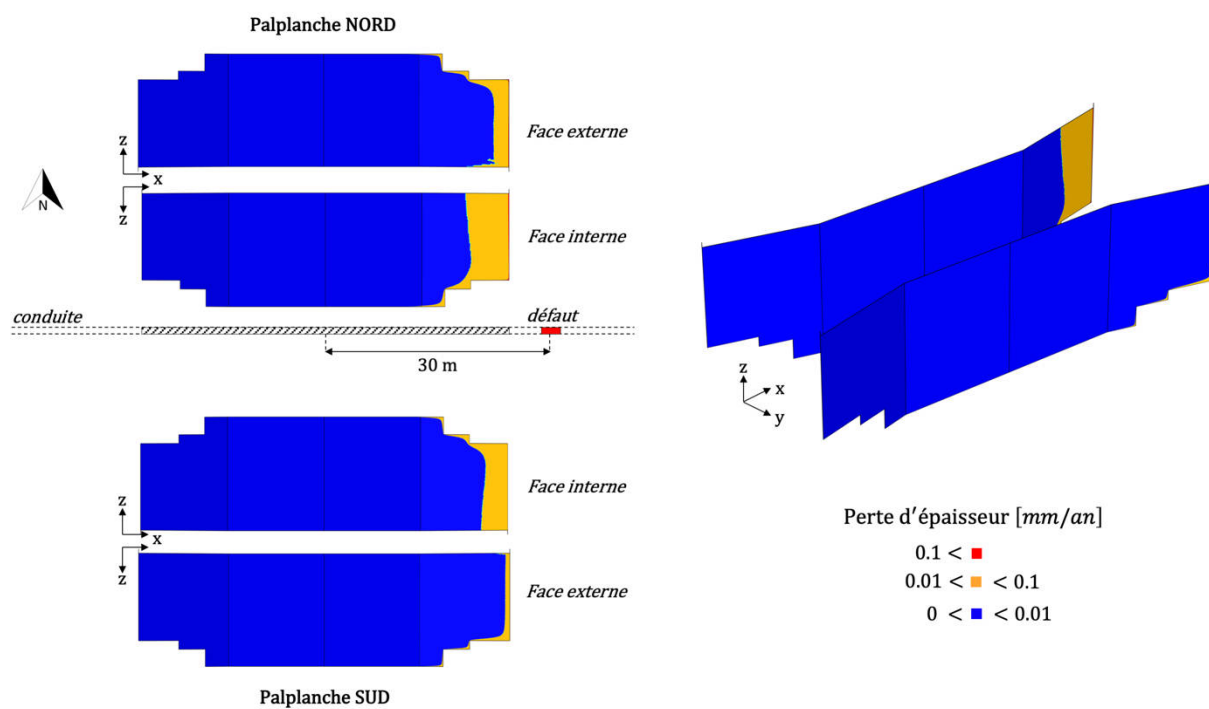


Figure III-46 Distribution spatiale des vitesses de corrosion (mm/an) à la surface des rideaux de palplanches pour un défaut situé à 30 m à l'Est de l'axe de l'ouvrage 2

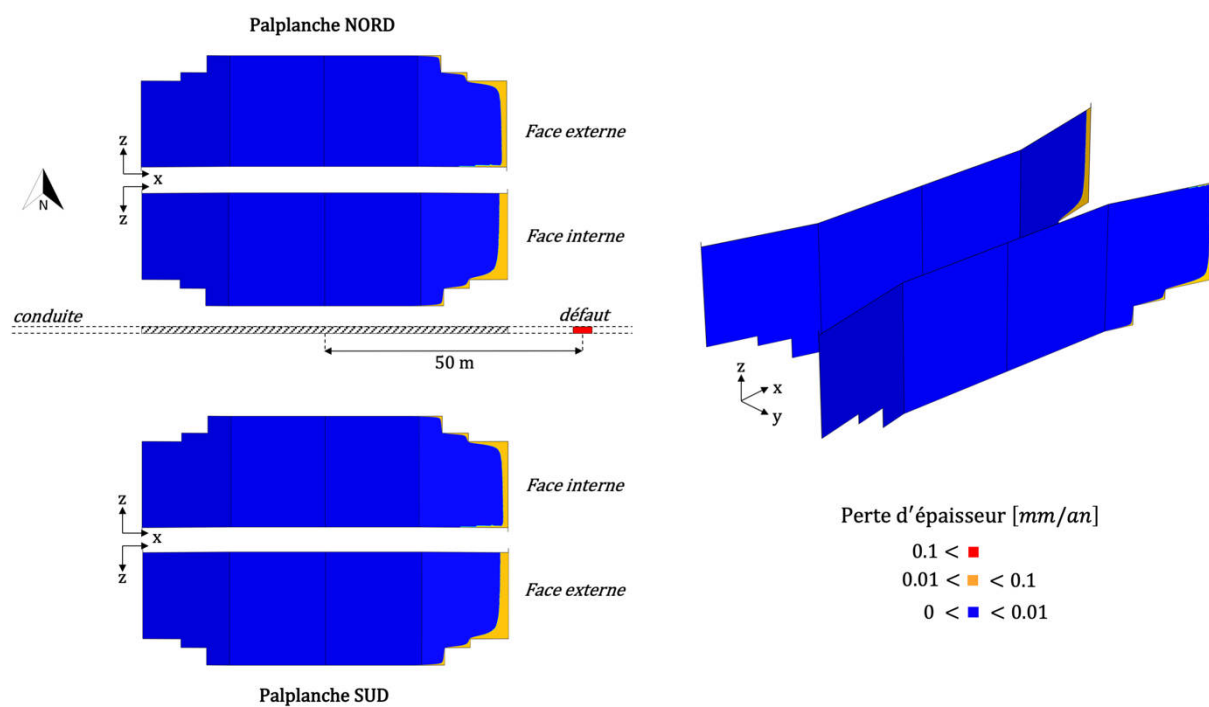


Figure III-47 Distribution spatiale des vitesses de corrosion (mm/an) à la surface des rideaux de palplanches pour un défaut situé à 50 m à l'Est de l'axe de l'ouvrage 2

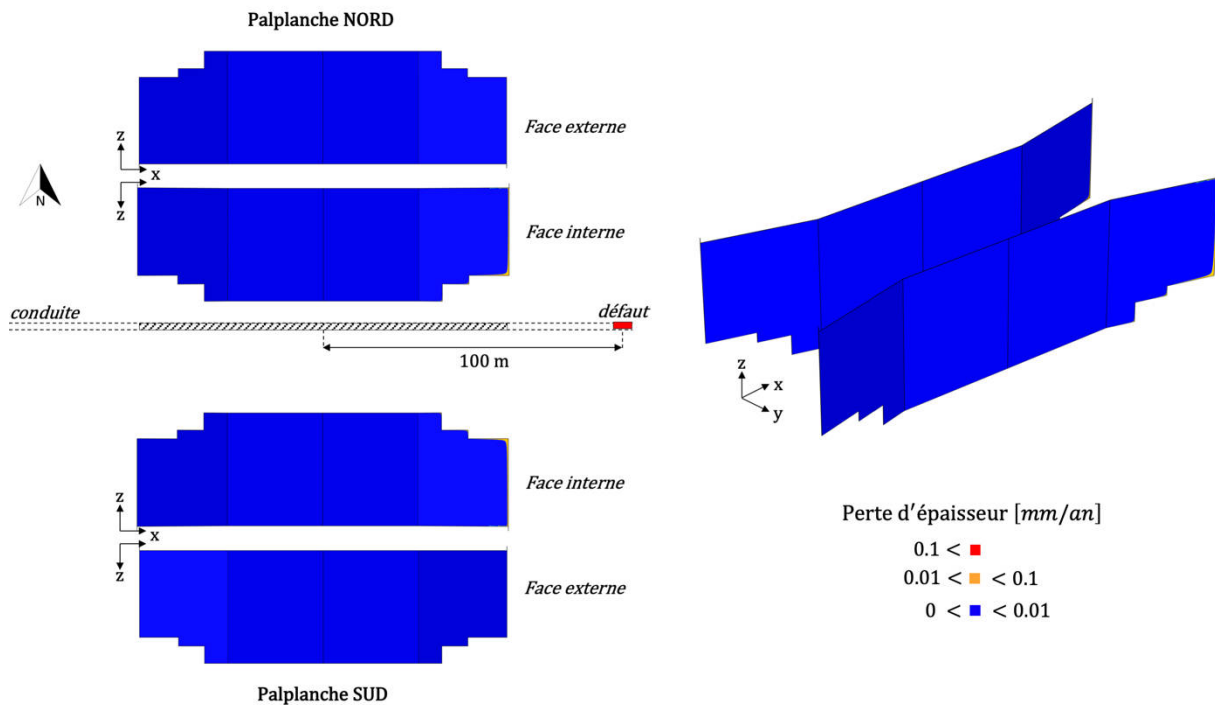


Figure III-48 Distribution spatiale des vitesses de corrosion (mm/an) à la surface des rideaux de palplanches pour un défaut situé à 100 m à l'Est de l'axe de l'ouvrage 2

III.2.7.2. Longueur du défaut

Les simulations précédentes ont été réalisées en supposant une taille constante du défaut de revêtement ; un défaut d'un mètre de longueur réparti sur toute la circonférence de la canalisation avait été généré. Dans cette partie, on s'attachera à apprécier l'influence de la forme du défaut sur le faciès de corrosion et sa cinétique de dissolution. Un défaut ellipsoïdal de longueur variable est généré sur la canalisation au droit de l'entraxe du pont ; le centre de l'ellipse et la partie centrale de l'ouvrage sont situés dans deux plans parallèles. On fait varier la longueur du grand axe de l'ellipse parallèle à la canalisation ; la longueur du petit axe est paramétré de sorte que la surface d'acier en contact avec le sol soit maintenue constante (environ $0,4 \text{ m}^2$) pour toutes les simulations. Le courant de protection reçu par le défaut est toujours de 10 A. La longueur du grand axe du défaut est successivement prise égale à 1 m (référence), 5 m, 10 m, 20 m et 42 m (longueur totale du pont).

Les résultats numériques de cette étude paramétrique sont illustrés par la Figure III-49. La superficie des zones concernées par une dissolution de l'acier (perte d'épaisseur supérieure à $0,01 \text{ mm/an}$) a été calculée pour chaque longueur du défaut. Pour chaque simulation, la distribution spatiale des vitesses de corrosion sur la face interne de la palplanche Nord est représentée à gauche de la Figure III-49. Comme vu précédemment, dans le cas d'un défaut centré, la face externe du rideau Nord ainsi que la culée Sud ne sont pas concernées par une corrosion active (entrée de courant ou sortie de courant avec vitesse de corrosion négligeable) et n'ont donc pas été représentées. Le code couleur est le même que pour l'étude précédente et rappelé en légende.

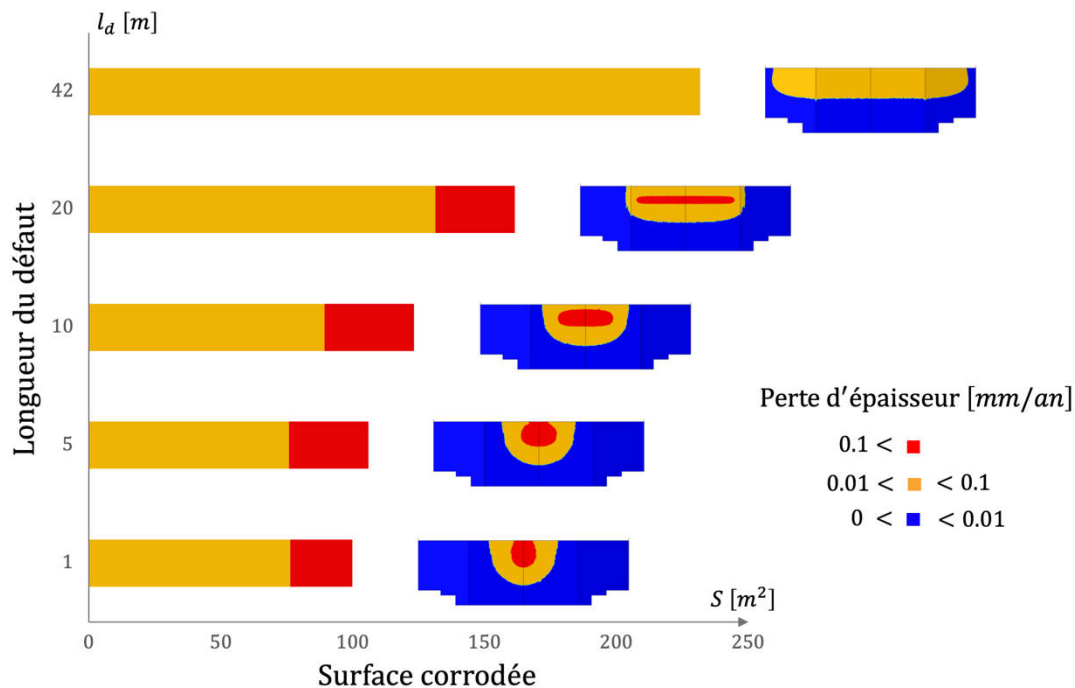


Figure III-49 Distribution de la surface de dissolution de l'acier par courant vagabond en fonction de la longueur du défaut de revêtement pour un défaut centré recevant un courant de 10 A

Une observation globale de l'ensemble de ces simulations révèle plusieurs aspects à prendre en compte dans un éventuel recalcul mécanique de l'ouvrage.

On remarque tout d'abord qu'un accroissement de la longueur du défaut le long de la canalisation se traduit par une évolution logique d'un faciès de corrosion localisé vers un faciès plus allongé. Un défaut de grande longueur génère un effet de découpage linéique du rideau à environ 3 m de profondeur. Un défaut dix fois plus long que le scénario de référence (défaut de longueur 1 m) conduit par exemple à une augmentation de 44% de la surface de sortie de courant à forte cinétique de corrosion (en rouge). Cette zone critique prend la forme d'une ellipse dont le rapport des longueurs entre le grand axe et le petit axe diminue exponentiellement avec la taille du défaut ; ce rapport est environ de 3 pour un défaut de 10 m (le grand axe 3 fois plus long que le petit axe) alors qu'il dépasse les 13 pour un défaut de 20 m.

De plus, l'augmentation de la taille du défaut entraîne une augmentation globale de la surface de sortie de courant et donc de dissolution de l'acier. Le courant collecté par l'ouvrage métallique étant peu impacté par la taille du défaut (autour de 90 % du courant délivré par le déversoir), la vitesse de corrosion locale a tendance à diminuer avec l'augmentation de la longueur (courant de sortie distribué sur une surface plus étendue, générant des cinétiques locales plus faibles) ; en effet, un défaut de 42 m de long génère une surface de sortie de courant 75% plus grande qu'un défaut deux fois plus petit mais n'induit aucune zone critique (en rouge).

III.2.7.3. Nombre de défauts

Dans la réalité, la dégradation du revêtement n'est pas uniquement localisée sur une portion unique de la conduite. En effet, plusieurs défauts peuvent coexister sur la canalisation enterrée et se partagent le courant de protection délivré par le déversoir. Un scénario multi-défauts a donc été étudié dans lequel le défaut centré du scénario de référence (longueur 1 m) coexiste avec deux défauts distribués à l'Ouest

et à l'Est des rideaux de palplanches. Dans ce cas, les 3 défauts se partagent le courant de protection I_p de manière inéquitable, dépendamment de leurs positions respectives et de leurs tailles, ces deux paramètres ayant été étudiés dans les parties précédentes III.2.7.1 et III.2.7.2.

La Figure III-50 illustre la répartition des défauts sur la conduite et leur tailles respectives. Concernant les défauts de revêtement périphériques, un défaut de 1 m de long est situé à 500 m à l'Est (lignes de courant noires) et un défaut deux fois plus grand (longueur de 2 m) est généré 100 m à l'Ouest (lignes de courant bleues). Le courant collecté par ces 3 défaut est de 10 A ; on suppose que d'autres défauts plus éloignés collectent le reste du courant délivré par le déversoir.

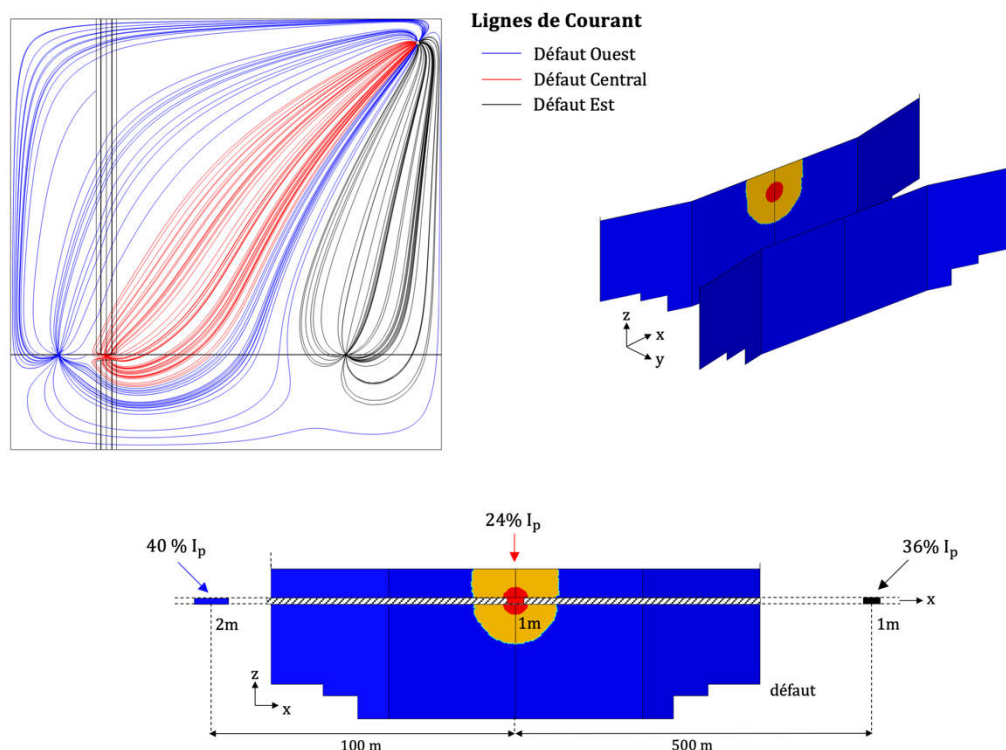


Figure III-50 Distribution du courant de protection (10 A au total) dans le sol pour un scénario multi-défauts (vue en plan) et distribution spatiale des vitesses de corrosion sur la surface des palplanches (en élévation)

Par rapport au scénario mono-défaut, le défaut centré reçoit beaucoup moins de courant de protection (24% de I_p), car une part importante du courant est captée par les défauts périphériques (respectivement 36% pour le défaut Est et 40% pour le défaut Ouest). La Figure III-50 présente la distribution des lignes de courant dans le volume de sol (vue en plan du site géologique). Ici, seules les lignes de courant collectées par le défaut centré (en rouge) sont susceptibles de produire une corrosion par courant vagabond, les lignes de courant protégeant les défauts périphériques (en bleu à l'ouest et en noir à l'est) ne circulant pas via l'ouvrage 2.

Le courant collecté par les rideaux de palplanches est environ 4 fois moins important que pour un scénario mono-défaut. De ce fait, la cinétique de dissolution de l'acier induite par la sortie de ce courant vagabond est nécessairement plus faible. La distribution spatiale des vitesses de corrosion à la surface des rideaux de palplanches a été également représentée dans la Figure III-50.

Le faciès de corrosion est similaire à celui calculé pour un unique défaut centré (Figure III-43) mais les zones de sortie de courant avec des cinétiques de corrosion non négligeables sont moins étendues. La

zone de la structure concernée par une perte d'épaisseur supérieure à 0,01 mm/an (surfaces jaune et rouge) est en effet plus petite de 33% par rapport à un scénario mono-défaut (42 m^2 contre 62 m^2). De plus, la présence des défauts périphériques conduit à une importante diminution de la surface d'acier concernée par une forte cinétique de corrosion (perte d'épaisseur supérieure à 0,1 mm/an) ; cette surface (en rouge) forme un disque de $4,3 \text{ m}^2$ parfaitement centré par rapport à la canalisation mais 5 fois moins étendue que l'auréole de corrosion générée par un unique défaut (23 m^2).

Cette simulation montre clairement que l'intensité réelle de courant vagabond affectant la structure métallique dépend du nombre et des positions des défauts de revêtement répartis sur la canalisation. La quantification effective de l'intensité de courant vagabond nécessiterait ainsi d'inspecter les canalisations protégées passant dans le voisinage de l'ouvrage 2 afin d'en identifier les défauts de revêtement.

III.2.7.4. Intensité du courant de protection capté par un défaut

Du fait de la double méconnaissance à ce stade de l'étude de la quantité de courant reçue par le défaut et de la quantité de courant vagabond traversant la structure, il est apparu utile de construire le scénario paramétrique suivant dont les résultats sont synthétisés dans la Figure III-51. On choisit ici de simuler la présence d'un mono-défaut de revêtement au centre de l'ouvrage n°2 recevant différentes quantités de courant de protection.

Les différentes quantités simulées de courant reçu par le défaut sont portées en ordonnées sur le graphique et l'axe des abscisses représente la surface d'acier corrodée sur la ou les faces internes des rideaux de palplanches. Au droit de chaque simulation est représenté le faciès de corrosion reprenant les codes couleur précédents pour différencier les vitesses de corrosion locales. On considère ici qu'une surface est corrodée si sa vitesse de corrosion est supérieure à 0,01 mm/an. Les surfaces corrodées en abscisse correspondent donc à la somme des surfaces jaunes et rouge apparaissant sur les illustrations des rideaux de palplanches.

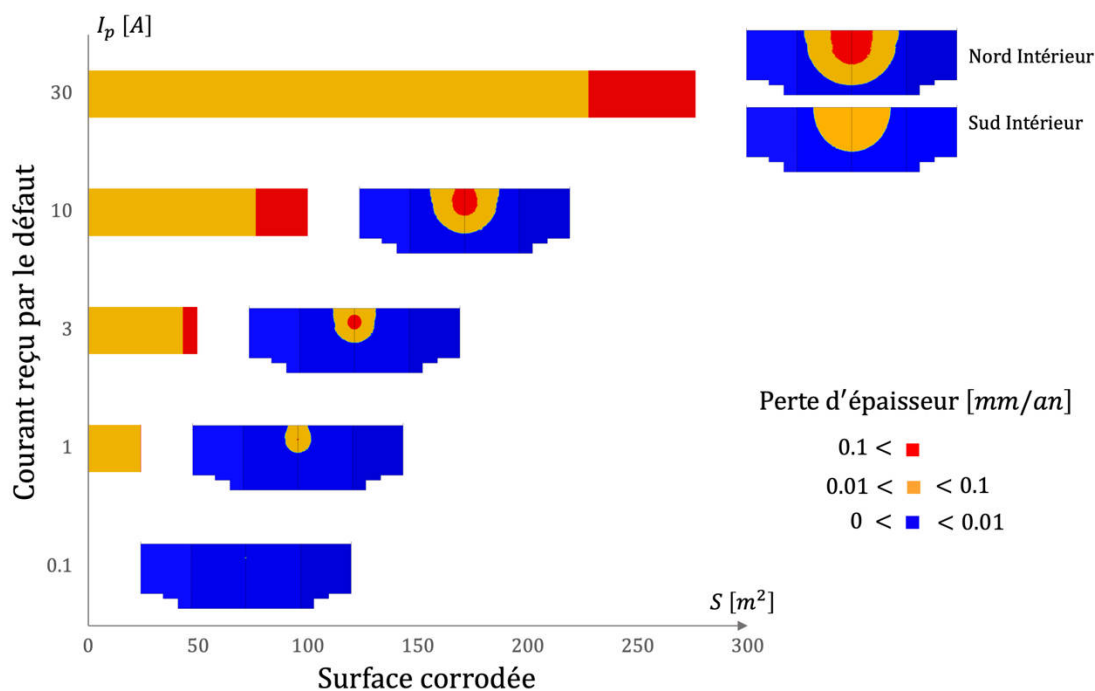


Figure III-51 Distribution de la surface de dissolution de l'acier par courant vagabond en fonction de l'intensité de courant de protection reçu par un défaut centré de longueur 1 m

Ce graphique montre l'importance de caractériser précisément la quantité de courant reçue par le défaut de revêtement de la canalisation pour s'assurer de la pertinence du diagnostic de corrosion. Considérant par exemple la simulation relative à une intensité reçue de 0,1 A, on constate que le courant vagabond induit dans la structure génère des vitesses de corrosion négligeables, seule une zone très limitée au droit du défaut et inférieure à 1 m² présente une vitesse de corrosion comprise entre 0,01 et 0,1 mm/an (petit point jaune sur l'illustration du rideau).

Pour un courant reçu à peine 10 fois supérieur (1 A), on note une surface corrodée de l'ordre de 25 m². Ce cas de figure génère des vitesses de corrosion comparable avec celles qui résulteraient de l'agressivité naturelle des sols (voir Tableau III-5). On peut donc considérer ici que le courant vagabond accentue localement d'un facteur 2 environ l'agressivité naturelle des sols. Pour un courant reçu de 10 A, la surface corrodée augmente à environ 100 m², avec une zone de forte cinétique (en rouge) de l'ordre de 20 m². Pour information, cette simulation correspond au scénario de référence étudié dans les parties précédentes.

Enfin la simulation à 30 A correspond au cas, hautement improbable, où il y aurait un défaut unique sur l'ensemble de la canalisation protégée, celui-ci recevant la totalité du courant délivré par le déversoir. A la différence des autres simulations, ce cas de figure particulièrement pessimiste induit une corrosion non négligeable de la face interne du rideau Sud.

III.2.8. Interaction entre les différents mécanismes de corrosion

La section III.2.1 de ce mémoire fait état de l'existence très probable de deux mécanismes de corrosion susceptibles de générer des effets nuisibles à court ou moyen terme sur la stabilité structurelle des rideaux de palplanches des deux ouvrages étudiés. La corrosion par couplages galvaniques induits par l'hétérogénéité du sol a été étudiée dans la section III.2.4. L'ouvrage n°1 est soumis uniquement à ce mécanisme de corrosion alors que l'ouvrage n°2 subit, en plus, l'effet de courants vagabonds générés par le système de protection cathodique de la canalisation enterrée avoisinante. L'ensemble des scénarios de simulation présentés dans la section III.2.7 porte exclusivement sur l'effet produit sur les rideaux de palplanches par la circulation de ces courants vagabonds. Des interactions de ces courants avec la corrosion par couplages galvaniques dus au sol hétérogène sont probables et méritent une étude spécifique.

Cette dernière section vise ainsi à étudier le couplage de ces deux mécanismes de corrosion dans le cas de l'ouvrage n°2. Cette étude se veut uniquement qualitative ici de par la méconnaissance de la quantité de courant vagabond traversant effectivement l'ouvrage 2 et de la taille du défaut de revêtement. Le comportement électrochimique de l'acier n'est alors plus considéré comme homogène et varie en profondeur comme illustré par la Figure III-29.

Un défaut de 1 m de longueur a été positionné dans l'axe de l'ouvrage et collecte successivement 100 mA, 1 A et 10 A provenant du courant total délivré par le déversoir. Les figures suivantes (Figure III-52 à Figure III-54) illustrent la distribution de la densité de courant de corrosion locale en fonction de la profondeur sur les faces interne et externe de la palplanche Nord au droit du défaut de revêtement pour les trois intensités de courants de vagabond simulées. Pour chacune de ces valeurs d'intensité, la cinétique de dissolution de l'acier est calculée, d'abord pour chaque mécanisme de corrosion indépendamment l'un de l'autre (en trait bleu pointillé pour la corrosion galvanique induite par l'hétérogénéité du sol et en trait rouge pointillé pour la corrosion par courant vagabond), puis pour le couplage entre ces deux mécanismes (en trait plein violet). On rappelle qu'un courant positif correspond

à une sortie de courant de la structure métallique associée à la réaction anodique d'oxydation de l'acier alors qu'un courant négatif traduit une entrée de courant induit par la réaction cathodique de réduction du dioxygène dissous. Il est important de souligner également que le couplage entre ces deux mécanismes ne résulte pas d'une simple somme algébrique, mais d'un calcul à part entière du fait de la non linéarité de la réponse électrochimique des interfaces sol-acier.

La distribution de la densité de courant induite par la structure hétérogène du sol est identique de part et d'autre du rideau de palplanches. L'acier dans la couche limoneuse constitue l'anode du système de corrosion galvanique (courant positif) et fournit des électrons qui sont consommés au cours de la réaction cathodique au niveau de l'acier des couches sableuses (courant négatif). De plus, la circulation de courants vagabonds générés par un système de protection cathodique suppose :

- des zones d'entrée de courant dans la structure métallique ; ces zones subissent alors un effet de protection par polarisation cathodique ;
- des zones de sortie de courant de la structure ; ces zones subissent une accélération de leur vitesse de corrosion par polarisation anodique.

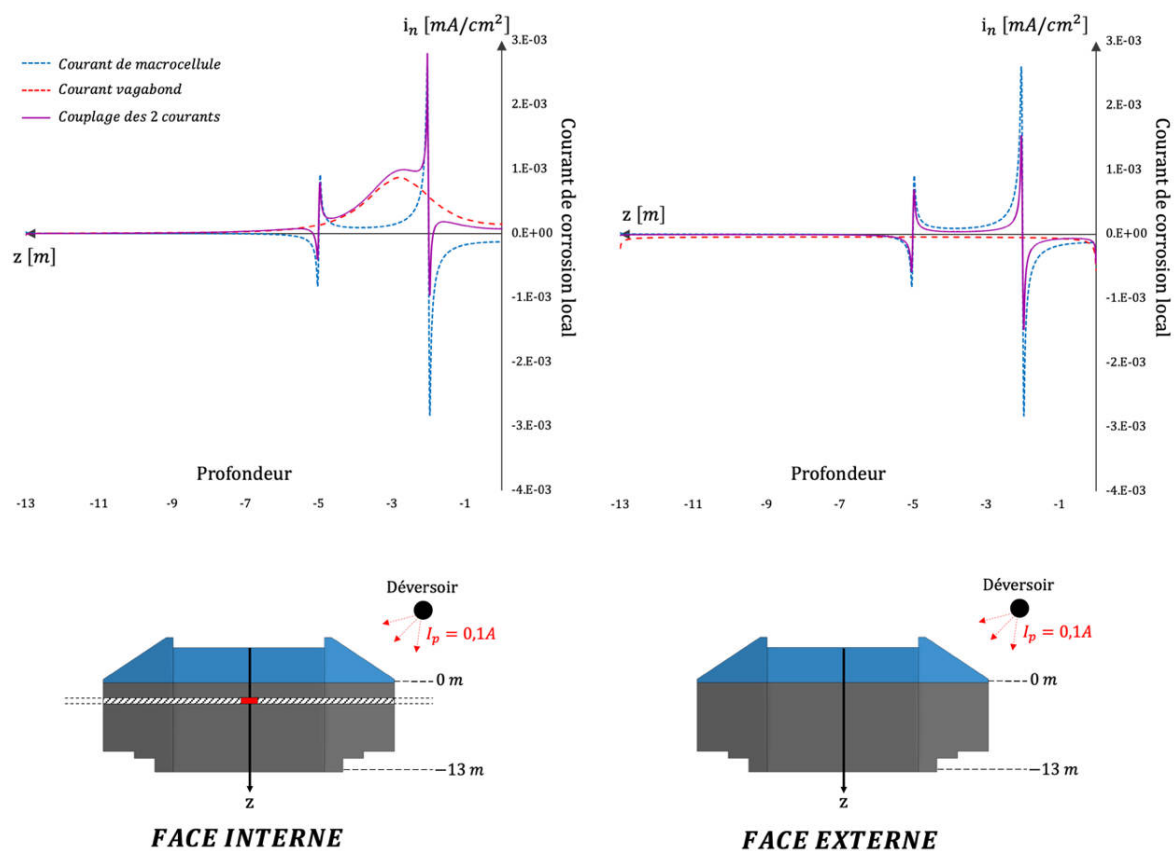


Figure III-52 Distribution de la densité de courant de corrosion locale le long des faces interne et externe de la palplanche Nord au droit du défaut de revêtement pour un courant de 0,1 A

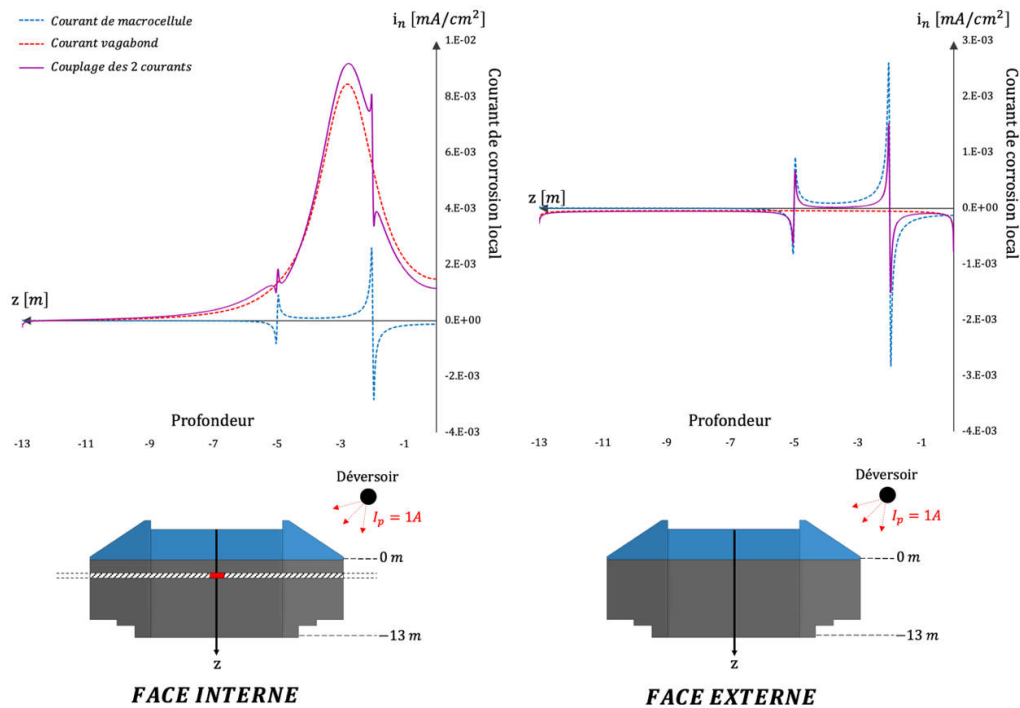


Figure III-53 Distribution de la densité de courant de corrosion locale le long des faces interne et externe de la palplanche Nord au droit du défaut de revêtement pour un courant de 1 A

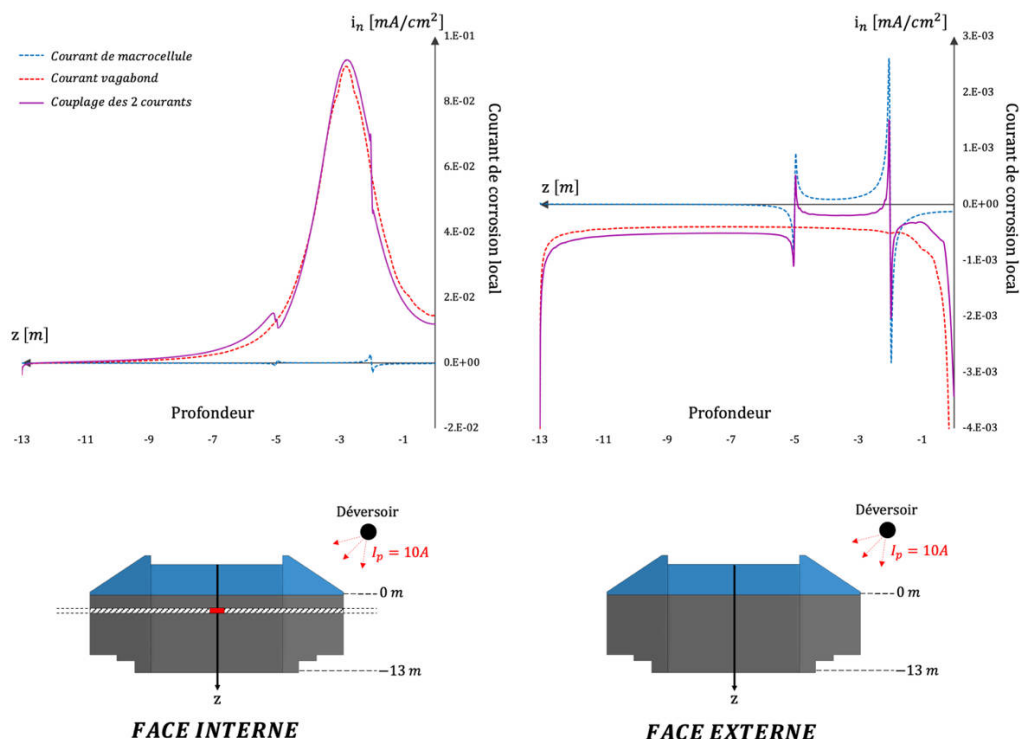


Figure III-54 Distribution de la densité de courant de corrosion locale le long des faces interne et externe de la palplanche Nord au droit du défaut de revêtement pour un courant de 10 A

En fonction de l'intensité traversant les palplanches, la cinétique de corrosion par courant vagabond est plus ou moins grande par rapport à la cinétique due au couplage galvanique. Un courant vagabond de 100 mA accentue légèrement la surface corrodée sur la face interne sans réellement affecter la valeur de pic de courant galvanique. On note une légère diminution du pic galvanique de la face externe (entrée du courant vagabond) par effet de protection cathodique. En revanche, un courant vagabond de 1 A

prend le pas sur la cinétique galvanique puisque le courant de corrosion sur la face interne est amplifié d'un facteur 3 environ, sans effet compensatoire du côté de la face externe. Ce phénomène est exacerbé lorsque l'intensité du courant vagabond atteint 10 A, simulation dans laquelle les effets galvaniques sont totalement écrasés et ont une influence négligeable sur la cinétique de dissolution.

Si on s'intéresse plus particulièrement au scénario dans lequel le courant collecté par le défaut est de 1 A, l'entrée de courant conduit à une polarisation cathodique de la face externe du rideau de palplanches qui a tendance à diminuer légèrement la cinétique de corrosion par le couplage galvanique ; on note que le pic de dissolution galvanique à l'interface entre la couche de sable supérieure et la couche limoneuse est réduite de 25%. A l'inverse, la face interne du rideau constitue une sortie de courant vagabond associée à une polarisation anodique de l'acier (courant positif). Cette polarisation est maximale (autour de $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$) à une profondeur de 2,7 m, et diminue de part et d'autre de la conduite enterrée. La cinétique de dissolution de l'acier dans la couche limoneuse est alors accélérée par la circulation d'un courant vagabond à travers la structure métallique ; la perte d'épaisseur est 4 fois plus grande à l'interface entre les deux premières couches de sol. La perte d'épaisseur maximale est d'environ 0,6 mm/an au droit du défaut de revêtement ; à cette vitesse de corrosion, la palplanche est localement perforée en seulement 25 ans.

La Figure III-55 complète cette analyse en illustrant la distribution spatiale des vitesses locales de corrosion sur la surface des faces interne et externe du rideau Nord induit par un courant de 1 A avec le même code couleur que précédemment. Le faciès de corrosion linéique induit par le couplage galvanique est atténué par la circulation de courant vagabond sur la face externe et une partie de la face interne (entrée de courant vagabond). Le disque de corrosion associé à une cinétique rapide (en rouge) voit sa superficie augmenter par l'effet cumulé de la sortie de courant vagabond et de la polarisation anodique de l'acier dans la couche limoneuse.

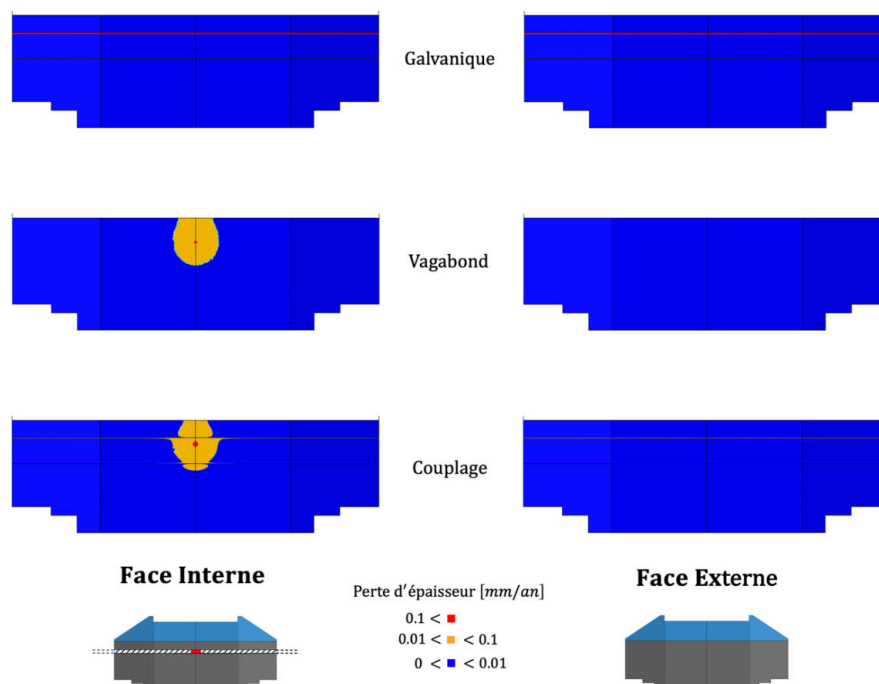


Figure III-55 Distribution spatiale des vitesses de corrosion locales à la surface des faces interne et externe du rideau Nord pour un courant de 1 A

III.3.Conclusion

La corrosion des structures métalliques enterrées constitue un phénomène complexe. En effet, chaque ouvrage est unique de par sa géométrie propre, le milieu géologique environnant (agressivité des sols, résistivité électrique...), les mécanismes de corrosion auquel il est soumis (couplages galvaniques, courants vagabonds...) ou encore le niveau d'avancement de la corrosion. Il est donc très illusoire de chercher à transposer les conclusions tirées du diagnostic d'un ouvrage donné à une autre structure. Ce constat explique probablement le fait qu'il n'existe aucune norme encadrant le diagnostic de corrosion d'un ouvrage enterré. Les recommandations existantes font état d'une méthodologie peu adaptée à l'étude d'un système aussi complexe. De ce fait, l'approche de diagnostic actuelle est essentiellement empirique et souffre d'un manque de justification scientifique.

Dans ce chapitre, une approche innovante de diagnostic de la corrosion assisté par ordinateur des ouvrages métalliques enterrées a été conçue et mis en œuvre sur un cas d'étude réel. Sa force réside dans la prise en compte des vrais paramètres de terrain au cours d'une campagne expérimentale (en laboratoire et sur site) et le développement d'outils de simulation numérique 3D basés sur le concept de jumeau numérique de la structure réelle. Cette approche numérique permet d'enrichir un diagnostic de corrosion en extrapolant les données brutes de terrain à l'ensemble de l'ouvrage dans le but de quantifier l'avancement de la corrosion et statuer ainsi sur la tenue mécanique de la structure à court et moyen terme. Elle s'appuie en particulier sur la caractérisation du milieu électrolytique (structure géologique et champ de résistivité) ainsi que sur l'évaluation expérimentale du comportement électrochimique de l'acier au contact du sol, permettant de produire un jumeau numérique le plus fidèle possible à la structure étudiée.

Le diagnostic implémentée ici sur des rideaux de palplanches en acier a permis d'identifier clairement deux sources significatives de risque de corrosion par des essais (in situ et labo) étayés par des simulations numériques :

- **Corrosion galvanique** due à l'hétérogénéité de la structure géologique pour les deux ouvrages (ce mode de corrosion est préjudiciable dans la mesure où il se traduit par une dissolution horizontale linéique des palplanches à environ 2 m de profondeur à une vitesse de l'ordre de 0,3 mm/an de perte d'épaisseur estimée par simulation numérique).
- **Corrosion par courants vagabonds** (issus du système de protection cathodique de canalisations avoisinantes) pour l'ouvrage n°2 : ici aussi, il existe potentiellement des zones de corrosion de cinétiques supérieures à 0,1 mm/an, mais le faciès de ces zones (localisé, linéique) diffère significativement selon le scénario de simulation, car dépendant de la taille, de la position et du nombre (inconnus) des défauts de revêtement des canalisations.

Au-delà de ces risques avérés, il convient d'évoquer la possibilité de corrosion microbienne non étudiée dans ce rapport.

Une campagne d'investigation supplémentaire en collaboration avec le gestionnaire du système de protection cathodique de la canalisation et construite sur la base des résultats de cette étude pourrait éventuellement apporter le complément d'information nécessaire pour aller plus loin dans la démarche de diagnostic quantitatif de la corrosion par courants vagabonds. La caractérisation des défauts de revêtement des canalisations constitue en effet un préalable nécessaire pour évaluer quantitativement les courants vagabonds circulant dans l'ouvrage 2. A cet effet, deux méthodes de caractérisation non destructive des défauts de revêtement des conduites enterrées sont spécifiées par le CEFRACOR :

- Méthode d'atténuation de signal alternatif, permettant de quantifier la répartition des défauts,
- Méthode des gradients de potentiel, permettant la localisation précise des défauts.

Concernant les prédictions de corrosion galvanique due à l'hétérogénéité du sol, il semble nécessaire d'éprouver les cinétiques de corrosion simulées par des observations visuelles et des mesures d'épaisseur résiduelle des palplanches par des affouillements à 3 m de profondeur.

On note que, si avérés par un examen visuel local, les vitesses et faciès de corrosion très probables, dus aux seuls couplages galvaniques (hétérogénéité du sol), suffisent à justifier la mise en œuvre d'une solution de protection cathodique sur les 2 ouvrages. Concernant l'ouvrage n°2, les éventuels effets favorables sur les zones d'entrée de courant vagabond seraient de toute façon annulés par l'amplification de la cinétique de corrosion au niveau des zones de sortie. Les jumeaux numériques des ouvrages développés lors du diagnostic peuvent naturellement servir de support à la conception assistée par ordinateur d'une installation de protection cathodique adaptée.

En effet, en matière de dimensionnement des systèmes de protection cathodique, les pratiques classiques actuelles ne tiennent compte ni du système de corrosion en présence (son faciès et sa cinétique), ni de la distribution réelle du courant de protection appliqué sur la surface métallique. Il s'agit donc simplement de choisir, plus ou moins arbitrairement, une densité de courant de protection (en A/m²) et de la multiplier par la surface totale d'acier (corrodé ou non) pour en déduire un besoin global en courant (en A). Le ou les déversoirs sont également positionnés de façon semi-empirique et il est difficile de garantir une distribution homogène, ou a minima efficace, de la protection ainsi déployée. L'approche empirique actuelle du dimensionnement de la protection cathodique présente ainsi plusieurs inconvénients :

- La distribution de la protection électrochimique sur la surface métallique n'est pas maîtrisée, certaines zones pouvant être surprotégées et d'autres sous-protégées ; dans le cas de la protection par courant imposé, une surpolarisation cathodique de l'acier peut conduire localement à des problèmes de fragilisation de l'acier par l'hydrogène, qui, couplé à la concentration de contrainte générée par la perte locale de section, peut provoquer une corrosion sous contrainte des palplanches.
- Le système de protection est souvent surdimensionné à l'échelle globale de la structure sans pour autant garantir que les zones réellement problématiques reçoivent suffisamment de courant à l'échelle locale ;
- Il est impossible de prendre en compte les possibles interactions avec d'autres systèmes électrochimiques environnants et, notamment, les canalisations protégées environnantes.

Grâce aux jumeaux numériques électrochimiques élaborés en phase de diagnostic, il est possible de concevoir une solution de protection ciblée consistant à protéger uniquement les surfaces métalliques sujettes à des vitesses de corrosion élevées en intégrant la spatialité du système de corrosion dans le processus de dimensionnement. Quelle que soit l'origine du problème sur les ouvrages 1 et 2 (couplage galvanique et/ou courant vagabond), les régions où l'acier subit une forte vitesse de corrosion se situent entre 2 et 3 m de profondeur. Il s'agirait donc ici de concevoir une solution de protection qui concentre son efficacité sur une bande de 3-4 m de profondeur depuis la surface du sol. Le dimensionnement d'une telle solution nécessite donc de recourir à la conception assistée par ordinateur afin de simuler la distribution du courant de protection et d'identifier les positions optimales des déversoirs permettant d'atteindre l'objectif visé de ciblage de la protection.

Études expérimentales et numériques sur la corrosion localisée de l'acier induite par les chlorures

IV

La dissolution locale du film passif couvrant les armatures du béton armé par l'action des chlorures exogènes génère une corrosion galvanique entre l'acier localement dépassivé et le reste du ferrailage passif. Le modèle de Tuutti [153] est largement répandu dans la communauté scientifique pour illustrer schématiquement les étapes de la vie d'une structure en béton armé affectée par la corrosion. La Figure IV-1 est une version modifiée et commentée de ce modèle conceptuel proposée par Angst [10]. On distingue 3 grandes étapes de la vie de l'ouvrage : la **phase d'incubation** pendant laquelle les agents exogènes comme les chlorures diffusent à travers la porosité du béton, la **phase d'amorçage** qui correspond à la dissolution locale du film passif lorsque les conditions thermodynamiques sont réunies et la **phase de propagation** qui décrit l'expansion des sites actifs de corrosion sur le ferrailage ; cette dernière phase s'accompagne généralement de désordres structuraux comme la perte de section des aciers d'armature ou encore la fissuration du béton d'enrobage du fait de la précipitation d'oxydes expansifs (cf. chapitre II). Comme évoqué à juste titre par Angst dans sa version commentée du modèle de Tutti, de nombreuses questions restent en suspens quant à la phénoménologie fine de la corrosion en phase de propagation.

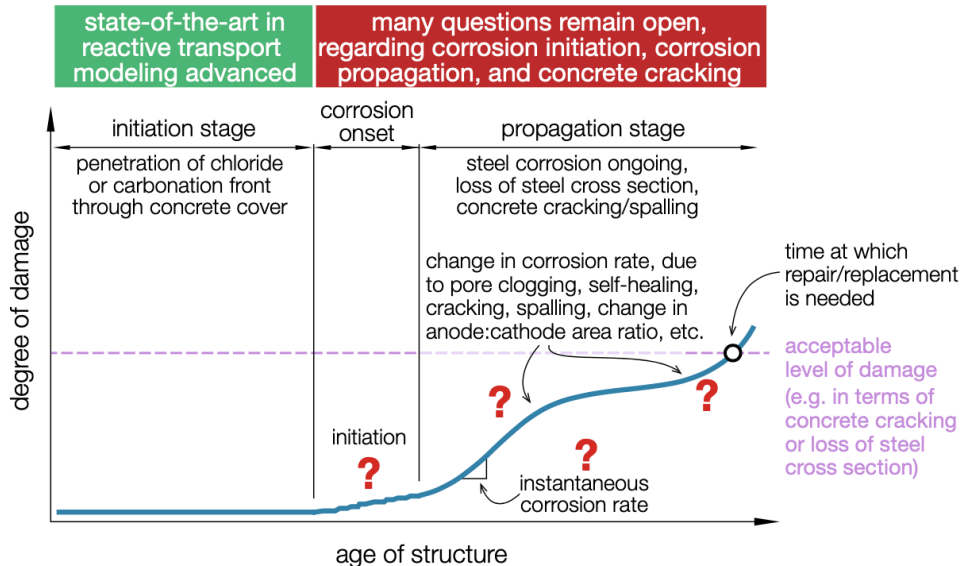


Figure IV-1 Illustration schématique de la vie d'une structure en béton armé, distinguant la phase d'incubation, d'initiation, et le stade de propagation de la corrosion [10]

Des réponses étayées à ces questions sont nécessaires afin d'atteindre un niveau satisfaisant de maîtrise technologique du phénomène et de proposer aux maîtres d'ouvrages des solutions permettant :

- De mieux apprécier la durée résiduelle de vie d'une structure (pronostic) ;
- De développer des protocoles d'évaluation plus fiables et plus approfondis (diagnostic) ;
- D'anticiper de façon plus fine les désordres par la mise en place de solutions de maintenance adaptées.

Ce chapitre s'inscrit dans cet objectif d'amélioration de la connaissance phénoménologique de la corrosion des aciers dans les bétons. Il traite spécifiquement de la corrosion induite les chlorures exogènes (eau de mer, embruns marins, sels fondants routiers...). Différents sujets relatifs à l'action des chlorures sont explorés selon une approche mixte expérimentale et numérique.

Depuis plusieurs années, la communauté scientifique s'est attachée à comprendre les principaux mécanismes de transfert des chlorures à travers le béton d'enrobage dans le but de prédire la durée de vie des ouvrages sujets à la corrosion [154]. Les modèles de transfert se sont sophistiqués pour reproduire au mieux la phase d'incubation de la corrosion [155][92][156][157] (en vert sur le schéma de la Figure IV-1). La cinétique d'évolution du profil de chlorures à travers l'enrobage est le plus souvent calculée en configuration unidirectionnelle dans le but de déterminer le moment où la concentration à la surface de l'acier dépasse un seuil critique. Ce seuil dépend de nombreux facteurs liés à l'acier, au béton et à l'interface acier-béton, largement étudiés dans les travaux de *Angst et al* [69].

A l'inverse, les phases d'amorçage et de propagation de la corrosion (en rouge sur le schéma de la Figure IV-1) ont été moins étudiées par la communauté scientifique et plusieurs interrogations restent sans réponses. En effet, une approche unidimensionnelle du transport des chlorures ne permet pas de décrire correctement la phénoménologie de la phase d'amorçage au cours de laquelle un site de corrosion actif se forme sur une armature initialement passive. Le site actif naissant et le ferrailage environnant présentant des potentiels de corrosion différents, il en résulte la création d'une force électromotrice locale et l'apparition d'un courant électrique de volume selon le mécanisme de pile galvanique. Le champ électrique ainsi généré entraîne la migration des ions chlorure vers l'acier actif. Ce transport sous champ électrique modifie ainsi la répartition des chlorures dans le volume de béton et, par voie de conséquence, le champ de résistivité électrique. De plus, des travaux récents [63] ont prouvé l'existence d'une corrélation entre l'état électrochimique de l'acier et la concentration locale en chlorures ; en effet, les chlorures agissent comme une pompe à cations et catalysent de ce fait la réaction d'oxydation du fer. Ces travaux permettent notamment de décrire une transition continue du comportement de l'acier d'un état passif vers un état actif lorsque la concentration locale en chlorures dépasse un seuil critique.

La description de l'équilibre dynamique complexe du système de corrosion galvanique ainsi formé nécessite une modélisation 3D tenant compte du couplage entre les phénomènes électrochimiques et les phénomènes de transfert des chlorures sous champ électrique. Un outil de simulation numérique 3D est présenté dans ce chapitre ; il a été développé dans le but de prédire la durée de la phase d'incubation ainsi que la propagation de la corrosion après initiation d'un site actif. Cet outil d'ingénierie permet d'obtenir des résultats prédictifs importants comme la vitesse de corrosion (en termes de consommation de fer ou de perte de section) ou encore la surface d'acier actif qui se consomme. Une campagne expérimentale appropriée est mise en œuvre afin de vérifier la robustesse du modèle numérique sur des spécimens de laboratoire simples.

IV.1. Éléments de théorie relatifs au transport des chlorures dans les bétons et à leur effet sur l'état de corrosion des armatures

Cette partie aborde la construction d'un modèle multi-physique permettant de prédire la pénétration des ions chlorures à travers l'enrobage, l'initiation et la propagation de la corrosion des aciers dans le béton.

IV.1.1. Typologie relative aux ions chlorure dans le béton

Les chlorures peuvent se présenter sous différentes formes dans la matrice cimentaire du béton :

- Les chlorures libres, sous forme ionique et dissous dans la solution interstitielle du béton ; ces ions sont disponibles pour initier localement la corrosion lorsque la concentration dépasse un seuil critique, noté C_{crit} .
- Les chlorures liés, soit chimiquement par la formation de précipités comme les sels de Friedel, soit physiquement par adsorption sur les hydrates de la matrice cimentaire. Ces ions, quoique non impliqués dans les mécanismes de dépassement et de corrosion de l'acier, jouent un rôle primordial dans la cinétique de transport des chlorures libres à travers le béton d'enrobage.

La concentration totale en chlorures s'exprime alors comme la somme de la concentration en chlorures liés dans la phase solide et la concentration en chlorures libres dans la solution porale pondérée par la teneur en eau selon l'expression ci-dessous [65] :

$$[Cl^-]_t = [Cl^-]_b + [Cl^-]_f \cdot w \quad \text{Eq. IV-1}$$

Où

- $[Cl^-]_t$ est la concentration molaire en chlorures totaux [mol/m^3 de béton]
- $[Cl^-]_b$ est la concentration molaire en chlorures liés [mol/m^3 de béton]
- $[Cl^-]_f$ est la concentration molaire en chlorures libres [mol/m^3 de solution]
- w est la teneur en eau du béton [m^3 de solution/ m^3 de béton] ; pour un matériau totalement saturé, la teneur en eau est égale à la porosité du béton, notée p .

Dans la suite du chapitre, on distinguera la concentration molaire, notée $[Cl^-]_i$ et la concentration massique notée C_i ; l'indice i fait référence aux différentes natures de chlorures (totaux, libres et liés). La concentration massique en chlorures est usuellement exprimée en % par rapport à la masse de liant (ciment et additions) ou, ce qui est équivalent, à des grammes de chlorures par centaines de grammes de liant.

La relation (Eq. IV-2) permet d'exprimer la concentration massique en chlorures libres en fonction de sa concentration molaire :

$$C_f = 100 \times \frac{[Cl^-]_f M_{Cl} w}{M_{liant}} \quad \text{Eq. IV-2}$$

Où

- C_f est la concentration massique en chlorures libres [g de chlorures/ $100g$ de liant]
- $[Cl^-]_f$ est la concentration molaire en chlorures libres [mol/m^3 de solution]
- w est la teneur en eau du béton [m^3 de solution/ m^3 de béton]
- M_{liant} est la teneur en liant du béton [kg de liant/ m^3 de béton]

- M_{Cl} est la masse molaire des chlorures [= $35,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$]

A priori, seuls les chlorures libres peuvent diffuser et jouer un rôle actif dans le processus de dép passivation des aciers. Il est alors plus pertinent d'évaluer l'amorçage de la corrosion à partir d'un critère d'initiation exprimé en chlorures libres par rapport à la masse de liant. Selon Angst et al [69], ce seuil dépend de paramètres liés à l'acier, au béton et à l'état de leur interface. En effet, le type d'acier peut avoir une influence de par ses propriétés métallurgiques, la géométrie de ses crénelures ou encore son état de surface. Dans ce dernier cas, le seuil d'initiation peut être significativement différent si l'acier est nettoyé à l'eau avant mise en place ou pré-oxydé par le stockage sur site (avec présence ou non de chlorures ambiants).

De plus, la microstructure et la composition du béton, notamment le type de ciment, les additions éventuelles et le rapport Eau/Liant, modifient également le seuil d'initiation. Enfin, l'interface acier-béton peut jouer un rôle dans le processus d'initiation de la corrosion de par la présence de vides macroscopiques à l'interface sous la forme de vides d'air, de zones de ressuage, de nids de graviers ou dus à la fissuration mécanique ou à la fissuration de retrait.

Les valeurs du seuil critique en chlorures sont très dispersées dans la littérature scientifique. On retrouve usuellement une valeur de 0,4% de chlorures totaux par rapport à la masse de liant. Cependant, de récents résultats [70] ont montré que le seuil est plus élevé pour des bétons à forte teneur en additions réactives (laitier, fumée de silice, cendre volante...). Comme évoqué, l'expression d'un seuil en chlorures totaux ne convient cependant pas à l'objectif visé ici et consistant à ne considérer que les chlorures libres disponibles pour initier la corrosion de l'acier.

La capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire (effet de piégeage) conditionne naturellement la quantité de chlorures libres disponibles pour initier la corrosion. Cette capacité de fixation résulte de phénomènes physique et chimique.

Les chlorures liés dans un matériau cimentaire peuvent être adsorbés physiquement à la surface des hydrates. Les chlorures interagissent préférentiellement avec les silicates de calcium hydratés (C-S-H) qui offrent une grande surface spécifique (100 à 200 m^2/g) du fait de leur structure cristalline en feuillets [158], [159]. Cette adsorption des ions chlorures à la surface des C-S-H peut être expliquée par la théorie de la double couche [160]. La capacité de fixation dépend notamment de la stœchiométrie de ces hydrates à travers le rapport CaO/SiO_2 qui dépend de la concentration en calcium de la solution interstitielle. Un faible rapport C/S entraîne une fixation plus faible des chlorures car la charge positive à la surface des pores est plus petite [158].

Les chlorures peuvent également se lier chimiquement par réaction avec les aluminates de calcium (anhydres : C_3A ou hydratés : monosulfoaluminates de calcium, ettringite) de la matrice cimentaire. Ils forment notamment des chloroaluminates de calcium hydratés ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) appelés sels de Friedel [161].

Dans la littérature scientifique, les interactions physico-chimiques entre la matrice cimentaire et les chlorures sont habituellement décrites par une isotherme de fixation qui exprime la quantité d'ions chlorures fixés par la phase solide de la matrice cimentaire en fonction de la quantité de chlorures libres présents dans la solution porale. La Figure IV-2 présente des exemples d'isothermes de fixation obtenues pour deux formules de béton présentant des rapports Eau/Liant différents (60% à gauche et 48% à droite) ; l'effet de la température sur la capacité de fixation de la matrice a également été étudié [162].

La formulation du béton influence directement la capacité de fixation de la matrice cimentaire qui piège une plus grande quantité de chlorures pour un faible rapport Eau/Liant. De même, la température modifie sensiblement l'aptitude de la matrice à capter les chlorures exogènes qui diffusent à travers le réseau poreux ; cette capacité de fixation est d'autant plus grande que la température du matériau est élevée.

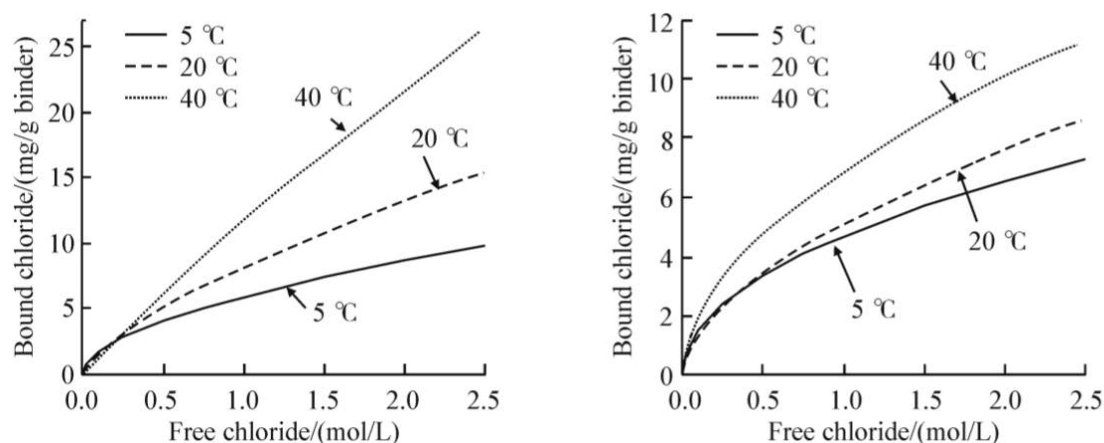


Figure IV-2 Exemples d'isothermes de fixation des chlorures obtenues pour deux formules de béton présentant des rapports Eau/Liant différents, respectivement de 60% à gauche et 48% à droite ; pour chaque composition, l'isotherme a été mesurée à 3 températures différentes [162]

Une isotherme de fixation des chlorures peut être établie expérimentalement en laboratoire par la méthode des équilibres ou la méthode des profils [159], [163]. La méthode des équilibres consiste à construire l'isotherme de fixation en évaluant la quantité de chlorures fixés à l'équilibre par un échantillon de matériau cimentaire broyé et immergé dans des solutions salines de diverses concentrations [163]. L'isotherme de fixation peut également être obtenue par la méthode des profils à partir d'un essai de diffusion naturelle ou de migration sous champ électrique. Les profils de concentration en chlorures libres et totaux sont déterminés par dosage selon les modes opératoires explicités dans [163], [164]. Cette méthode dynamique repose sur l'hypothèse de l'existence d'un équilibre local entre la matrice cimentaire et les chlorures libres en tout point du matériau.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de consensus de la communauté scientifique concernant le détail des mécanismes physico-chimiques impliqués dans la fixation des chlorures par la matrice cimentaire. En l'absence d'une compréhension phénoménologique complète, les isothermes de fixation des chlorures exogènes sont usuellement modélisées par des fonctions semi-empiriques ajustées par régression sur des données expérimentales. Dans la littérature scientifique, les isothermes de Freundlich (Eq. IV-3) et Langmuir (Eq. IV-4) sont les plus couramment employées. Certains auteurs se sont également attachés à construire des isothermes basées sur la théorie de la double couche en introduisant notamment les teneurs en C-S-H ou en aluminates de calcium dans leurs modèles [165]. Dans la suite du chapitre, l'isotherme de Freundlich a été préférée aux autres formulations :

$$[Cl^-]_b = \mu [Cl^-]_f^\gamma \quad \text{Eq. IV-3}$$

$$[Cl^-]_b = \frac{\alpha [Cl^-]_f}{1 + \beta [Cl^-]_f} \quad \text{Eq. IV-4}$$

Où :

- $[Cl^-]_b$ est la concentration molaire en chlorures liés [mol/m^3 de béton]

- $[Cl^-]_f$ est la concentration molaire en chlorures libres [mol/m^3 de solution]
- μ, γ, α et β sont des coefficients empiriques dépendant de la température (sans dimension).

IV.1.2. Modélisation du transport des ions chlorures

Dans la littérature, plusieurs approches de modélisation ont été développées pour décrire le transport des ions chlorures à travers le béton ; le niveau de sophistication croissant des modèles fait apparaître des variables d'état et des paramètres supplémentaires. Le choix d'une approche de modélisation appropriée dépend cependant du problème étudié (conditions d'exposition, degré de saturation du béton...) et du niveau de précision souhaité :

- Approche 1 : modèle mono-ionique en conditions saturées
- Approche 2 : modèle multi-espèces en conditions saturées
- Approche 3 : modèle multi-espèces en conditions insaturées

La **première approche** de modélisation est un modèle simplifié de transport diffusif des ions chlorures à travers la matrice cimentaire saturée fondée sur la première loi de Fick (Eq. IV-5) et l'équation de conservation de la masse (Eq. IV-6). Dans cette approche mono-ionique, les chlorures sont considérés comme des espèces non chargées. Ce modèle ne nécessite qu'un nombre limité de données d'entrée telles que la porosité et le coefficient de diffusion effectif des chlorures, paramètres qui constituent des indicateurs de durabilité couramment évalués dans une approche performantielle de formulation des bétons.

En régime stationnaire de transport diffusif, le flux de chlorures libres est décrit par la relation (Eq. IV-5) et représente la quantité de chlorures libres traversant le matériau poreux par unité de temps.

$$J_{Cl} = -D_{Cl} \nabla [Cl^-]_f \quad \text{Eq. IV-5}$$

Où

- J_{Cl} est le vecteur de densité de flux molaire de chlorures libres en solution [$mol/(m^2.s)$]
- D_{Cl} est le coefficient de diffusion effectif des ions chlorures [m^2/s]
- $[Cl^-]_f$ est le champ de concentration molaire en chlorures libres [mol/m^3 de solution]

L'équation de conservation est explicitée par la relation suivante (Eq. IV-6) :

$$\frac{\partial [Cl^-]_t}{\partial t} = -\nabla \cdot J_{Cl} \quad \text{Eq. IV-6}$$

On suppose ci-après que les chlorures liés sont susceptibles de se dissoudre dans la solution porale, constituant ainsi une source endogène de chlorures libres. Ces équations peuvent alors être combinées et reformulées pour faire apparaître la concentration en chlorures libres comme unique variable d'état (Eq. IV-7 à Eq. IV-9) :

$$\frac{\partial ([Cl^-]_b + [Cl^-]_f.p)}{\partial t} = D_{Cl} \Delta [Cl^-]_f \quad \text{Eq. IV-7}$$

$$\frac{\partial[Cl^-]_f}{\partial t} \cdot \left(\frac{\partial[Cl^-]_b}{\partial[Cl^-]_f} + p \right) = D_{Cl} \Delta[Cl^-]_f \quad \text{Eq. IV-8}$$

$$\frac{\partial[Cl^-]_f}{\partial t} = \frac{D_{Cl}}{\left(\frac{\partial[Cl^-]_b}{\partial[Cl^-]_f} + p \right)} \Delta[Cl^-]_f \quad \text{Eq. IV-9}$$

La réécriture de l'équation de conservation (Eq. IV-10) permet de faire apparaître le coefficient de diffusion apparent des chlorures, noté D_{app} , qui tient compte de l'interaction des chlorures avec la matrice cimentaire au travers du terme $\frac{\partial[Cl^-]_b}{\partial[Cl^-]_f}$ représentant la pente locale de l'isotherme de fixation dépendant de la concentration $[Cl^-]_f$ (abscisse de l'isotherme de Freundlich) :

$$\frac{\partial[Cl^-]_f}{\partial t} = D_{app} \Delta[Cl^-]_f \quad \text{Eq. IV-10}$$

Avec :

$$D_{app} = \frac{D_{Cl}}{\left(\frac{\partial[Cl^-]_b}{\partial[Cl^-]_f} + p \right)} \quad \text{Eq. IV-11}$$

En considérant l'isotherme de Freundlich, le coefficient de diffusion apparent est défini par l'équation ci-dessous (Eq. IV-12) :

$$D_{app} = \frac{D_{Cl}}{\left(\mu \gamma [Cl^-]_f^{\gamma-1} + p \right)} \quad \text{Eq. IV-12}$$

En considérant une diffusion unidimensionnelle des chlorures à travers un milieu semi-infini homogène et une isotherme de fixation linéaire, l'équation de conservation (Eq. IV-10) admet une solution analytique largement utilisée dans les modèles d'ingénierie pour estimer la pénétration des chlorures [166]. La concentration massique en chlorures libres à une profondeur x après un temps t est alors calculée selon la relation suivante (Eq. IV-13) :

$$C_f(x, t) = C_s + (C_s - C_i) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{app} t}} \right) \right) \quad \text{Eq. IV-13}$$

Où C_s et C_i correspondent respectivement à la concentration en chlorures au niveau de la surface extérieure exposée et à la concentration en chlorures présente initialement dans le volume de béton [% / masse de liant] et erf est la fonction d'erreur.

Cette relation repose cependant sur de nombreuses hypothèses simplificatrices qui ne permettent pas de décrire fidèlement le transfert des chlorures :

- Un élément en béton armé peut difficilement être considéré comme un milieu semi-infini homogène de par les diverses singularités de sa géométrie (effet de bords, ferrailage...).
- L'isotherme de fixation des chlorures est rarement linéaire, entraînant une non-linéarité dans l'équation de conservation au travers du coefficient de diffusion apparent qui est fonction de la concentration locale en chlorures.
- Le coefficient de diffusion des chlorures n'est pas constant dans le temps à cause de l'hydratation différée des composants de la matrice cimentaire ; cet effet de vieillissement de la

matrice cimentaire dépend notamment des additions réactives utilisées dans la formulation du béton.

Pour prendre en compte ces contingences, il est indispensable de s'appuyer sur des outils de simulation numérique. Une approche numérique permet de considérer :

- La fixation des ions chlorures par la matrice cimentaire qui diminue la quantité de chlorures libres ; la cinétique de diffusion dépend alors de la concentration locale en chlorures libres ;
- Le vieillissement du béton qui ralentit le processus de diffusion naturelle ;
- La température du béton T [$^{\circ}C$] qui constitue le moteur fondamental du phénomène de diffusion, influençant de fait sa cinétique.

Les influences mutuelles de ces 3 phénomènes peuvent être prise en compte en pondérant le coefficient de diffusion effectif des chlorures D_{Cl} , mesuré expérimentalement, par 3 coefficients sans dimension. Le coefficient de diffusion apparent utilisé dans l'équation de conservation (Eq. IV-10) s'exprime alors comme suit (Eq. IV-14):

$$D_{app}(c_f, t, T) = D_{Cl} \cdot b(c_f) \cdot a(t) \cdot f(T) \quad \text{Eq. IV-14}$$

Où $b(c_f)$ correspond au coefficient de fixation des chlorures par la matrice cimentaire (« binding capacity »), $a(t)$ correspond au coefficient de vieillissement du béton (« ageing effect ») et $f(T)$ au coefficient de température.

Le coefficient de fixation des chlorures a été mis en évidence précédemment et s'exprime alors par la relation suivante :

$$b(c_f) = \frac{1}{\mu \gamma [Cl^-]_f^{\gamma-1} + p} \quad \text{Eq. IV-15}$$

La structure du réseau poreux évolue dans le temps en raison de l'hydratation différée des différents composants de la matrice cimentaire (anhydres du ciment et additions comme les cendres volantes ou le laitier). Le coefficient de diffusion des chlorures diminue donc au cours du temps selon la relation suivante :

$$D(t) = D(t_0) \cdot a(t) \quad \text{Eq. IV-16}$$

Avec

$$a(t) = \left(\frac{t_0}{t} \right)^{\alpha} \quad \text{Eq. IV-17}$$

Où α correspond à un coefficient empirique (« ageing factor ») qui traduit la cinétique de diminution du coefficient de diffusion et t_0 le temps auquel le coefficient de diffusion a été mesuré. Le coefficient α dépend de la composition du liant utilisé et est d'autant plus élevé qu'il contient des additions réactives (laitier, fumée de silice, cendres volantes...) ; pour un béton à base de CEM I, le coefficient de vieillissement est compris entre 0,1 et 0,2 selon les conditions d'expositions (immergée, zone de marnage ou zone atmosphérique...) alors qu'il est autour de 0,4 lorsque le béton contient des additions réactives [167].

La température influe sur le transfert des chlorures et se manifeste par une modification du coefficient de diffusion selon la loi d'Arrhenius :

$$D(T) = D(T_0) \cdot f(T) \quad \text{Eq. IV-18}$$

Avec

$$f(T) = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad \text{Eq. IV-19}$$

Où E_a correspond à l'énergie d'activation [J/mol] et T_0 la température de référence pour laquelle on connaît le coefficient de diffusion [K]. L'énergie d'activation est une propriété intrinsèque du matériau (effet négligeable de la température) qui est déterminée expérimentalement. Dans le cas des bétons, elle est comprise entre 25 et 40 kJ/mol pour une gamme de température comprise entre 5°C et 35°C [91]. Pour un béton ordinaire d'ouvrage d'art, une énergie d'activation de 35 kJ/mol peut être adoptée.

La cinétique de diffusion des ions chlorures peut également être influencée par la fissuration locale du béton induite par le chargement mécanique, les phénomènes de retrait, ou même la formation d'oxydes expansifs après initiation de la corrosion des armatures. Le coefficient de diffusion dans un matériau fissuré $D(w)$ peut alors s'exprimer par la relation (Eq. IV-20) théorisée par de nombreux auteurs [168]–[170] :

$$D(w) = \begin{cases} D(w_0) & w < w_1 \\ D(w_0) + \lambda \cdot w & w_1 \leq w \leq w_2 \\ D_{Cl} & w_2 < w \end{cases} \quad \text{Eq. IV-20}$$

Où $D(w_0)$ est le coefficient de diffusion des chlorures dans un matériau non fissuré, w est l'ouverture de la fissure [m], λ est un coefficient empirique à déterminer expérimentalement [m/s], D_{Cl}^0 est le coefficient de diffusion des chlorures dans l'eau [$= 2,03 \cdot 10^{-9} m^2/s$], w_1 et w_2 sont les limites inférieure et supérieure de fissuration qui dépendent du matériau.

Lorsque la largeur des fissures est inférieure à w_1 , l'action auto-cicatrisante du béton de peau résultant de l'hydratation de ses composants anhydres rend négligeable l'influence de cette microfissuration sur la cinétique de diffusion. Pour une fissuration plus importante, le coefficient de diffusion augmente linéairement jusqu'à atteindre le coefficient de diffusion des chlorures dans l'eau lorsque w est supérieur à w_2 ; l'action du réseau poreux sur la diffusion des ions chlorures devient alors négligeable. De ce fait, les chlorures atteignent les aciers très rapidement et diffusent ensuite latéralement dans le matériau poreux le long des armatures. En se basant sur les données de la littérature, les limites inférieures et supérieures sont respectivement de 30 μm et 100 μm en moyenne pour un béton d'ouvrage d'art [168]–[170]. Bien que la cinétique de diffusion des chlorures soit accélérée par la microfissuration du béton, aucune étude phénoménologique n'a démontré un rôle déterminant de la fissuration sur la cinétique de propagation de la corrosion [18].

La **deuxième approche** de modélisation numérique du transport des chlorures présente un plus haut degré de sophistication en considérant notamment d'autres espèces ioniques susceptibles d'interagir avec les ions chlorures et influençant de ce fait leur transport à travers le béton.

Dans cette thèse, on considère un électrolyte composé de 4 ions monovalents, à savoir les ions sodium Na^+ , chlorures Cl^- , potassium K^+ et hydroxydes OH^- . La solution interstitielle du béton peut également contenir d'autres ions bivalents comme les ions sulfates SO_4^{2-} ou calcium Ca^{2+} ; cependant, de nombreux travaux ont montré que leur concentration est bien plus faible que les ions monovalents [157], [171]. A noter également que des ions ferreux Fe^{2+} sont générés au cours du processus de corrosion de l'acier dans le béton ; la prise en compte de ces cations métalliques dans le phénomène de transport multi-espèce est donc une piste de réflexion pertinente pour de futures recherches.

Les interactions électrocinétiques entre ces espèces ioniques sont introduites au travers de l'équation de Nernst-Planck explicitée dans le chapitre 1 ; cette équation fait notamment apparaître le potentiel électrique local E comme nouvelle variable d'état du système.

En conditions saturées, l'effet de l'activité chimique et le transport par advection étant négligeable, le vecteur de densité de flux J_i de l'espèce ionique i s'exprime alors comme la somme du flux porté par diffusion des ions sous l'effet du gradient de concentration (terme de gauche du second membre de l'équation 21) et du flux porté par migration des espèces sous l'effet du champ électrique $-\nabla E$ (terme de droite) :

$$J_i = -D_i \nabla[i] - \frac{z_i F D_i}{RT} [i] \nabla E \quad \text{Eq. IV-21}$$

Où

- J_i est le vecteur de densité de flux molaire de l'espèce i [$mol/(m^2.s)$]
- $[i]$ est la concentration de l'espèce i en solution [mol/m^3 de solution]
- D_i est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce i [m^2/s]
- z_i est la valence de l'ion i
- E est le champ de potentiel [V]

Ce champ électrique ($-\nabla E$) intègre l'interaction entre les espèces ioniques aux mobilités variées et d'éventuelles sollicitations externes pouvant être induites par la formation d'un système de corrosion galvanique ou par un champ électrique imposé (protection cathodique, déchloration...).

Le bilan de masse pour chaque espèce ionique i en solution est donné par l'équation (Eq. IV-22) ci-dessous:

$$\frac{\partial[i].p}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i + R_i \quad \text{Eq. IV-22}$$

Où p est la porosité du matériau et R_i correspond à la vitesse de réaction (consommation ou production) de l'espèce i au sein du volume [$mol/(m^3.s)$]

Le terme R_i peut éventuellement être utilisé pour modéliser les phénomènes réactionnels de dissolution et précipitation des différentes phases solides impliquant les espèces ioniques considérés (sel de Friedel, étringite...). L'hydratation différée du béton peut conduire à la libération continue d'alcalins dans la solution interstitielle ; le degré d'hydratation du béton, usuellement noté α , peut de ce fait être intégré au modèle multi-ionique au travers des termes R_{Na} et R_K

On rappelle que le coefficient de diffusion effectif d'un ion impliqué dans le transfert peut s'exprimer à partir du coefficient de diffusion effectif des chlorures pondéré par les coefficients $f(T)$ et $a(t)$:

$$D_i = D_i^0 \frac{D_{eff}}{D_{Cl}^0} \quad \text{Eq. IV-23}$$

Avec

$$D_{eff} = D_{Cl} f(T) a(t) \quad \text{Eq. IV-24}$$

Où l'indice i fait référence aux autres ions impliqués à l'exception des chlorures à savoir les ions sodium, potassium et hydroxydes.

On suppose en première approximation que les autres ions n'interagissent pas avec la matrice cimentaire. De ce fait, l'influence de la température et du vieillissement du matériau au travers des coefficients $f(T)$ et $a(t)$ est contenue dans l'expression du coefficient de diffusion effectif des chlorures D_{eff} .

Dans le cas où la fixation des alcalins par la matrice cimentaire serait également prise en compte, l'isotherme d'interaction pourrait être introduite au travers d'un coefficient de diffusion apparent propre à chaque espèce ionique de la même manière que pour celui des chlorures.

Le Tableau IV-1 ci-dessous rassemble les coefficients de diffusion libre des ions considérés dans le transport des chlorures.

Ions	Cl^-	OH^-	Na^+	K^+
$D_i^0 [10^{-9} m^2/s]$	2,03	5,3	1,22	1,96

Tableau IV-1 Coefficient de diffusion ionique libre des ions dans l'eau à $T = 20^\circ C$ [92]

Finalement, l'équation Eq. IV-21 et le principe de conservation de la masse (Eq. IV-22) sont appliquées aux différents ions impliqués dans le processus de transport des chlorures exogènes à travers le béton pour constituer le système d'équations différentielles ci-dessous:

$$\frac{\partial [Cl^-]_f}{\partial t} = D_{app} \left(\Delta [Cl^-]_f + \frac{F}{RT} \nabla [Cl^-] \Delta E \right) \quad \text{Eq. IV-25}$$

Et

$$p \frac{\partial [i]}{\partial t} = D_i^0 \frac{D_{eff}}{D_{Cl}^0} \left(\Delta [i] + \frac{F}{RT} \nabla [i] \Delta E \right) \quad \text{Eq. IV-26}$$

Le coefficient de diffusion apparent D_{app} tient compte de l'interaction entre les chlorures et la matrice par le biais de la fonction $b(c_f)$.

Le système d'équations de transport doit être complété par l'équation de Poisson qui relie le champ de potentiel électrique E et la densité de charge volumique p_e en tout point de l'électrolyte (Eq. IV-27) :

$$\Delta E = - \frac{p_e}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad \text{Eq. IV-27}$$

Avec :

$$p_e = F \sum_{i=1}^n z_i [i] \quad \text{Eq. IV-28}$$

Où

- E le champ de potentiel électrique [V] ;
- ε_0 est la permittivité du vide [= $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$] ;
- ε_r est la permittivité relative du milieu (ou constante diélectrique) ; pour un électrolyte chargé en ions (comme l'eau salée par exemple), la permittivité est d'environ 80 à 20°C ;
- p_e est la densité de charge volumique [C/m^3 proportionnelle à la différence de concentration entre les cations et les anions dans l'électrolyte (Eq. IV-28) ;
- F est la constante de Faraday [= 96500 C/mol] ;
- $[i]$ est la concentration molaire de l'espèce ionique i [$\text{mol/m}^3 \text{ de solution}$] ;
- z_i est la valence de l'espèce ionique i .

L'équation de Poisson permet de tenir compte des phénomènes de double couche électronique à la surface des pores du matériau cimentaire. En effet, les charges ioniques positives et négatives ont tendance à se séparer au cours de leur transport dans le réseau poreux du matériau entraînant un déséquilibre local ; l'électroneutralité de la solution interstitielle n'est alors plus localement vérifiée.

Hors de la double couche électronique, les concentrations en espèces ioniques sont régies par l'équation d'électroneutralité de la solution explicitée ci-dessous (Eq. IV-29) :

$$\sum_{i=1}^n z_i [i] = 0 \quad \text{Eq. IV-29}$$

Des auteurs ont montré que la résolution numérique de la condition d'électroneutralité (Eq. IV-29) ou de l'équation de Poisson (Eq. IV-27) sont parfaitement équivalentes à l'échelle millimétrique du matériau cimentaire [172]. Dans le cadre de cette étude, les mécanismes de transfert des chlorures et d'initiation de la corrosion sont étudiés à l'échelle macroscopique ; l'équation d'électroneutralité (Eq. IV-29) complète donc le système d'équations différentielles. Compte tenu des espèces ioniques prises en compte ici, l'électroneutralité est vérifiée en tout point du matériau si la concentration en cations est égale à la concentration en anions comme suit (Eq. IV-30) :

$$[Cl^-] + [OH^-] = [Na^+] + [K^+] \quad \text{Eq. IV-30}$$

Enfin, la **troisième approche de modélisation** peut être déployée pour décrire le transport des ions chlorures en milieu insaturé en ajoutant le transport de l'eau au système d'équations précédent. En conditions non saturées, le transport de l'eau étant multiphasique (gaz et liquide), l'équilibre hydrique entre la vapeur d'eau et l'eau liquide doit nécessairement être introduit. L'advection des phases liquide et gazeuse peut-être décrite par la loi de Darcy. La diffusion des ions en phase liquide, de la vapeur d'eau et de l'air sec en phase gazeuse est décrit à partir des équations de Nernst-Planck. L'influence de l'activité chimique sur le transfert hydrique ne peut plus être négligée.

Dans ce chapitre, les corps d'épreuve utilisés étant entièrement saturés, la deuxième approche de modélisation a été mise en œuvre pour décrire le transport des chlorures.

IV.1.3. Modélisation de l'action des chlorures sur la cinétique de corrosion

Chalhoub et al [63] ont montré qu'il est possible d'évaluer expérimentalement l'influence des chlorures sur la résistivité de l'électrolyte et sur le comportement électrochimique de l'acier pour une formule de mortier donnée. La formule de mortier retenue pour les travaux décrits dans ce chapitre (Tableau IV-2) correspond à celle utilisée par Chalhoub et al afin de pouvoir mettre en œuvre les lois semi-empiriques établies par ces travaux. Ces lois constituent en effet des données d'entrée de la modélisation multi-physique présentée ci-après quant au couplage entre les phénomènes électrochimiques et les mécanismes de transport des chlorures.

Les propriétés physiques usuellement mesurées lors de la caractérisation d'un matériau cimentaire ont été consignées dans le Tableau IV-3 ; les protocoles normatifs associés à la mesure de chaque grandeur physique sont également précisés.

Matériaux	Masse volumique [kg/m ³ mortier]
Ciment 52.5R	512
Sable silicieux 0/4	1408
Eau	281,6
Sable/Ciment	2,75
Eau/Ciment	0,55

Tableau IV-2 Formulation du mortier [63]

Propriétés physiques à 28 jours	Valeur moyenne	Écart-type	Unité
Résistivité électrique (RILEM TC-145 EMC) [26]	130	5	$\Omega \cdot m$
Porosité accessible à l'eau (AFREM) [173]	21	0,25	%
Coefficient de migration des chlorures (NT Build 492) [174]	19,50	0.6	$m^2 \cdot s^{-1}$
Résistance à la compression (NF EN 196-1) [175]	66	1.0	MPa
pH (20°C)	13,0	0.02	—

Tableau IV-3 Propriétés physiques du mortier à 28 jours

En raison du caractère non uniforme de la corrosion induite par les chlorures dans le béton, il n'est pas possible d'obtenir expérimentalement un acier uniformément actif, même sur de petits spécimens d'acier. Par conséquent, il est illusoire de chercher à déduire les propriétés électrochimiques de l'acier actif à l'aide d'un simple essai de polarisation puisque certaines parties de l'armature demeurent à l'état passif.

Un protocole original a donc été conçu, basé sur une étape de modélisation numérique inverse, afin de corréliser les propriétés électrochimiques de l'acier actif à la concentration en chlorures libres. Ce protocole est décrit dans [63]. On reporte ici les principaux résultats qui sont exploités dans la suite de

ce chapitre. La campagne expérimentale a consisté à mesurer les courants de corrosion galvanique entre de petits échantillons de mortier contaminés par différentes concentrations de chlorures et de grands échantillons de mortier exempts de chlorures (acier totalement passif). Les échantillons contaminés ont été autopsiés pour évaluer par analyse d'image la surface d'acier réellement active utilisée comme donnée d'entrée indispensable du modèle inverse.

Dans un objectif de parcimonie, l'analyse inverse a consisté à ajuster uniquement la valeur du coefficient de Tafel anodique β_a de l'acier, qui permet à lui seul de discriminer l'état passif de l'état actif. L'optimisation visait à minimiser l'erreur relative entre les courants galvaniques mesurés sur l'ensemble des spécimens expérimentaux et les courants galvaniques simulés numériquement. Une relation semi-empirique a ainsi pu être établie entre la concentration massique en chlorures libres C_f et le comportement électrochimique des cellules anodiques, uniquement par le biais du coefficient de Tafel anodique de l'acier ; ce paramètre électrochimique influence directement le potentiel de corrosion libre et la densité de courant de corrosion à l'équilibre pour l'état actif ou passif. Les autres paramètres, comme le coefficient de Tafel cathodique, sont supposés indépendants de la concentration en chlorures.

Pour la formulation de mortier explicitée dans le Tableau IV-2, les expériences et leurs modèles inverses ont permis d'établir la relation empirique suivante entre la concentration massique en chlorures libres et le coefficient de Tafel anodique, relation modélisée par une fonction pseudo-sigmoïdale (Eq. IV-31) et représentée en Figure IV-3 :

$$\beta_a(C_f) = 0,08 + \frac{0,16}{1 + \exp(20(C_f - 0,5))} - 0,0085 C_f \quad \text{Eq. IV-31}$$

Où

- C_f est la concentration massique en chlorures libres à l'interface acier-béton [%/masse de ciment]
- β_a est le coefficient de Tafel anodique [V/dec]

La Figure IV-3 représente le résultat de l'optimisation (trait rouge) et précise également les mesures expérimentales (points bleus). La Figure IV-4 montre l'effet des chlorures sur les valeurs du potentiel de corrosion (en bleu) et de la densité de courant de corrosion (en rouge) de l'acier déduites de la relation empirique précédente injectée dans les équations de Butler-Volmer formulées en électrodes réversibles (cf. chapitre 1).

On constate que pour des teneurs en chlorures libres inférieures à 0,5 % (vs masse de ciment), les courants galvaniques échangés entre l'anode et la cathode étaient constants et négligeables, alors que pour des concentrations plus élevées, les courants galvaniques augmentaient plutôt linéairement avec le niveau de pollution en chlorures. La transition nette observée lors de ces travaux et traduite par la relation expérimentale (Eq. IV-31) confirme l'existence d'un effet de seuil critique en chlorures.

Comme présenté dans le chapitre 1, les réactions électrochimiques sont modélisées au moyen de l'équation de Butler-Volmer implantée dans le modèle comme une condition de Neumann à la frontière entre l'acier et béton. Dans le chapitre 1, on utilisait deux jeux de paramètres distincts (actif et passif) pour différencier les comportements électrochimiques associées aux sites de corrosion et au ferrailage passif. Dans cette étude, une seule équation de Butler-Volmer est appliquée comme condition aux limites à l'ensemble du ferrailage ; l'hétérogénéité du comportement électrochimique de l'acier à

l'origine de la corrosion localisée est alors induite directement par les variations de concentration locale en chlorures résultant du calcul de transport explicitée dans la partie précédente. La concentration locale en chlorures conditionne en effet le coefficient de Tafel anodique local et par conséquent l'état électrochimique local (actif ou passif).

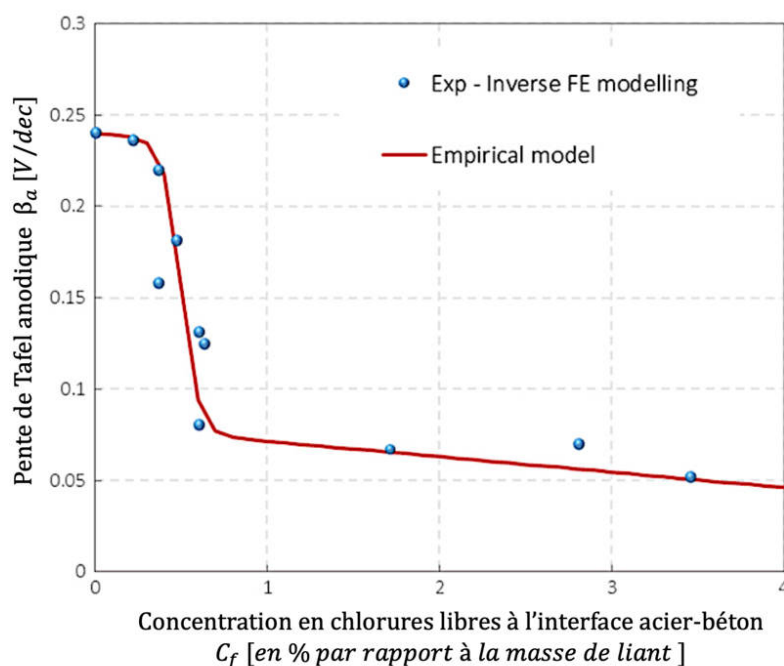


Figure IV-3 Pente de Tafel anodique de l'acier en fonction de la concentration en chlorures libres du mortier [63]

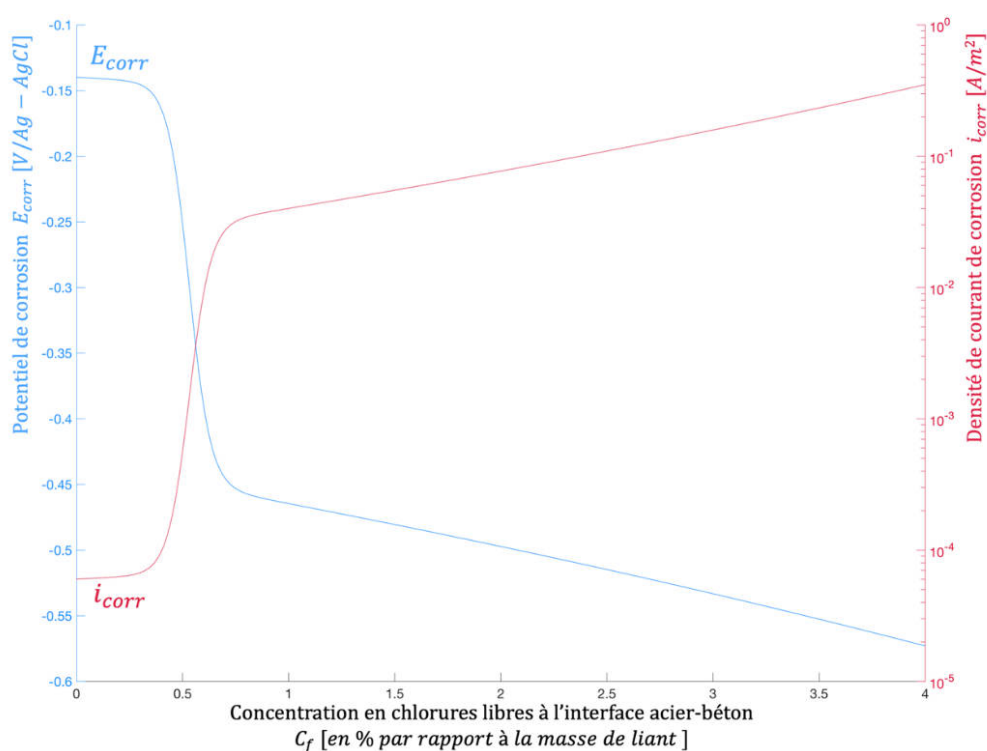


Figure IV-4 Potentiel de corrosion (en bleu) et densité de courant de corrosion (en rouge) de l'acier en fonction de la concentration en chlorures libres

Dans ce cas, la densité de courant normal à l'interface acier-béton i_n [A/m^2] s'exprime selon l'équation suivante, formulée en électrodes réversibles :

$$i_n = i_{Fe} \exp\left(\frac{\log(10)(E - E_{Fe})}{\beta_a(C_f)}\right) - i_{O_2} \exp\left(\frac{-\log(10)(E - E_{O_2})}{\beta_c}\right) \quad Eq. IV-32$$

Le Tableau IV-4 dessous rassemble les différents paramètres électrochimiques déterminés par analyse inverse à partir des mesures expérimentales obtenues sur des spécimens entièrement passif [63].

Paramètre	Valeur	Unité
i_{Fe}	$4,5 \cdot 10^{-8}$	A/m^2
i_{O_2}	$2,5 \cdot 10^{-6}$	A/m^2
E_{Fe}	-0,890	V / Ag – AgCl
E_{O_2}	0,019	V / Ag – AgCl
β_c	0,115	V/dec
β_a	Fonction de C_f	V/dec

Tableau IV-4 Paramètres électrochimiques de simulation [63]

Le comportement électrochimique de l'acier (échelle semi log) est tracé en Figure IV-5 pour différentes concentrations en chlorures libres à l'interface acier-béton ; cette figure permet de mettre en évidence l'influence des ions chlorure sur le comportement électrochimique de l'acier.

L'augmentation de la concentration en chlorures entraîne :

- Une diminution du coefficient de Tafel anodique ;
- Une augmentation de la cinétique de corrosion uniforme ; les chlorures catalysent la réaction d'oxydation du fer. Pour une concentration en chlorures libres supérieure à 0,7% par rapport à la masse de ciment, la cinétique de corrosion uniforme (i.e. sans effet du couplage galvanique) est déjà près de 450 fois plus rapide que pour l'acier passif ;
- Une diminution du potentiel de corrosion libre ; un gradient de concentration en chlorures conduit donc à l'établissement d'un couplage galvanique entre les zones riches en chlorures (potentiel E_{corr} inférieur à $-450 \text{ mV/Ag} - \text{AgCl}$ pour une concentration supérieure à 0,7%) qui fourniront des électrons aux zones pauvres en chlorures (autour de $-140 \text{ mV/Ag} - \text{AgCl}$) constituant la cathode du système de corrosion galvanique ;
- Une diminution de la résistance de polarisation linéaire de l'interface acier-béton ; l'acier passif présente une résistance de polarisation de $1293 \Omega \cdot m^2$ contre seulement $2 \Omega \cdot m^2$ lorsque la concentration massique en chlorures libres dépasse 0,7%.

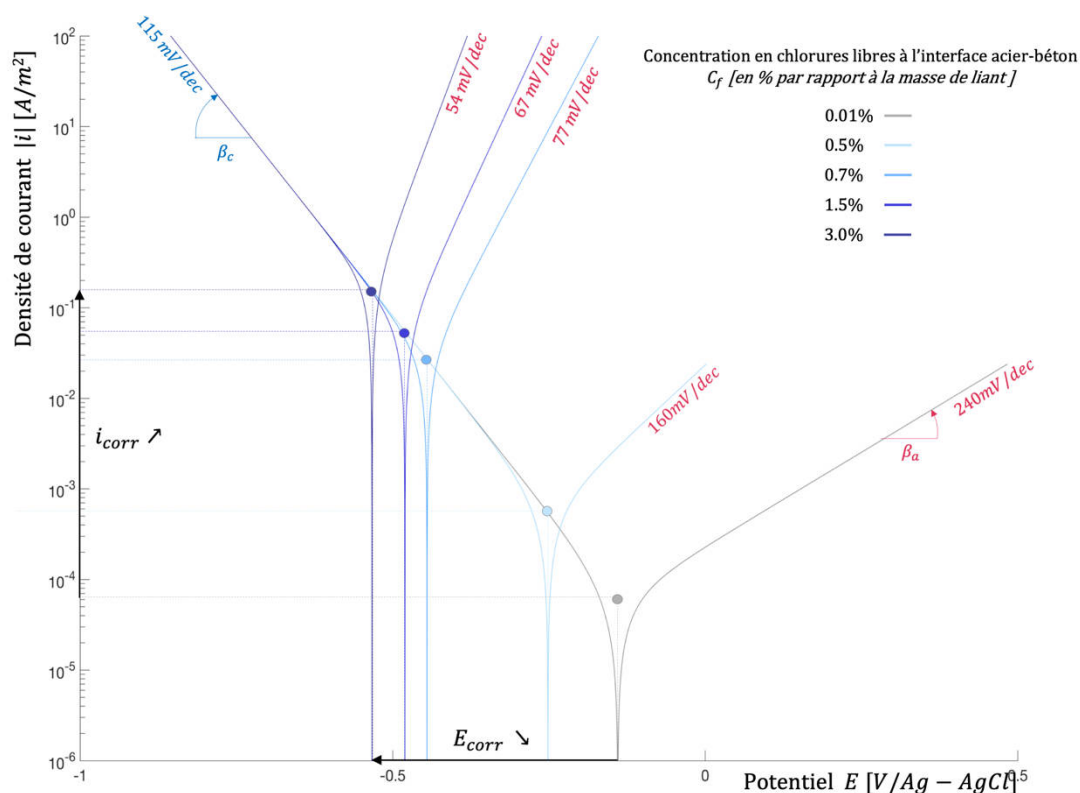


Figure IV-5 Comportement électrochimique de l'acier pour différentes concentrations en chlorures à l'interface acier-béton

On alerte ici le lecteur sur le fait que le comportement électrochimique quantitatif de l'acier actif en présence de chlorures doit être déterminé pour chaque formulation de béton ou de mortier. Les comportements décrits ici sont relatifs à la formule testée. Ils peuvent cependant être généralisés au sens qualitatif. Dans ce chapitre, on fait donc le choix de reprendre la même formule que l'étude de référence [63] afin de pouvoir appliquer directement les relations quantitatives obtenues quant à l'effet des chlorures sur le comportement électrochimique de l'acier comme données d'entrée du modèle multi-physique développé.

Par ailleurs, la présence de chlorures tend à diminuer la résistivité électrique du béton amplifiant de ce fait la cinétique de dissolution des cellules anodiques dans un système corrosion localisée. Pour un système de corrosion localisée, dans lequel les cellules anodiques et cathodiques sont séparées dans l'espace de sorte qu'il existe une résistance ohmique entre elles, la résistivité électrique joue un rôle clé dans la cinétique de corrosion galvanique. Plus la résistivité est faible, moins le béton offre de résistance au transport du courant galvanique et plus la surface cathodique mobilisée autour des cellules anodiques est grande. Un béton fortement saturé en chlorures libres présente une faible résistivité et sollicite ainsi la réaction cathodique sur une plus grande distance, produisant nécessairement un fort courant de corrosion galvanique. On rappelle cependant que la résistivité n'est pas le seul paramètre qui pilote la cinétique de corrosion ; la disponibilité en dioxygène à l'interface acier-béton doit également être considérée dans certaines conditions (cf. chapitre 2).

L'influence des ions chlorure sur la résistivité électrique du béton peut être évaluée expérimentalement selon deux approches :

- Mesure directe sur des échantillons de matériau sans acier selon la recommandation RILEM TC-145 EMC [26]; les échantillons ont été préalablement pollués par des solutions chlorurées à diverses concentrations.

- Mesure indirecte à partir d'un essai de polarisation d'échantillons avec acier ; la résistance ohmique est évaluée à partir de la réponse instantanée à une polarisation potentiostatique (cf. chapitre 3) et convertie en résistivité par un modèle numérique inverse permettant d'évaluer le facteur géométrique propre à la cellule de mesure. Les échantillons utilisés sont les mêmes que ceux utilisés précédemment pour l'évaluation du comportement électrochimique de l'acier

Dans les travaux de Chalhoub et al [63], une relation empirique est ainsi ajustée à partir de ces mesures (Eq. IV-33) et illustrée en Figure IV-6 ; cette relation est utilisée dans ce chapitre comme composante du modèle multi physique.

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + 1,3 C_f} \quad \text{Eq. IV-33}$$

Où ρ_0 est la résistivité du mortier non pollué par les chlorures ($\rho_0 = 130 \Omega.m$).

Les effets de la température, du degré de saturation ou encore du vieillissement du matériau pourraient également être pris en compte de manière analogue ; la résistivité du matériau ρ_0 mesurée dans des conditions de référence serait alors pondérée par différents facteurs adimensionnels.

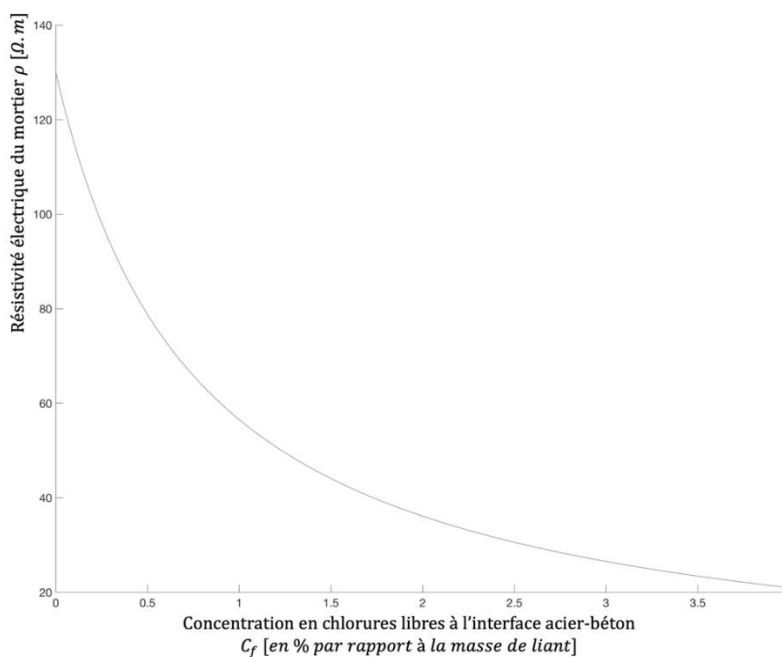


Figure IV-6 Résistivité électrique du mortier en fonction de la concentration en chlorures libres

IV.2.Détermination des propriétés de transport des ions chlorure par analyse inverse

L'objectif de cette section est d'évaluer expérimentalement les propriétés de transport des ions chlorure à travers le mortier étudié ci-après, dont la formulation est explicitée dans le Tableau IV-3. En conditions saturées, le coefficient de diffusion effectif D_{eff} et l'isotherme de fixation (μ et γ pour une isotherme de type Freundlich) sont les paramètres à déterminer afin de décrire correctement le transport des chlorures à travers le béton d'enrobage et prédire ainsi l'initiation de la corrosion des armatures.

IV.2.1.Protocoles de mesure rapportés par la littérature scientifique

Dans la littérature, deux approches sont communément mises en œuvre pour évaluer le coefficient de diffusion des chlorures :

- **Diffusion naturelle** : Le coefficient de diffusion peut être déterminé à partir des profils de chlorures obtenus par diffusion naturelle ; des profil théoriques de chlorures sont calculés par résolution analytique des lois de Fick [166], dans le but d'ajuster un coefficient de diffusion. Cette relation théorique (Eq. IV-13) peut être exprimée en chlorures libres ou totaux sans influence notable sur le résultat final sous réserve que l'isotherme de fixation soit linéaire. Le coefficient de diffusion apparent est alors déterminé par analyse inverse en ajustant le profil théorique aux mesures expérimentales. En réalité, l'isotherme de fixation des chlorures est rarement linéaire et le résultat de l'optimisation est alors sensiblement différent entre les deux profils disponibles (libres et totaux). En première approximation, le coefficient de diffusion apparent peut être estimé comme la moyenne entre ces deux coefficients [171].
- **Migration sous champ électrique** : le coefficient de diffusion est déterminé à partir des profils en chlorures obtenus par migration des chlorures sous champ électrique stationnaire [176] ; les profils théoriques de chlorures sont calculés par résolution analytique de la loi de Nernst-Planck (modèle mono-ionique). Cette méthode présente l'avantage d'accélérer le transport des chlorures à travers le matériau et de ce fait d'obtenir des résultats plus rapidement qu'un essai de diffusion. Cependant, il est important de noter que le mécanisme de migration est sensiblement différent du mécanisme de diffusion à l'origine de la pénétration des chlorures dans un ouvrage réel. En effet, le transport des ions chlorure ne résulte plus d'un gradient de concentration mais de l'action d'un champ électrique extérieur. Le coefficient de diffusion évalué expérimentalement au cours de ce protocole est en réalité un coefficient de migration noté D_{nssm} . Ce coefficient présente un intérêt comparatif. Il est cependant difficile de justifier son utilisation dans un modèle numérique dédié à la prédiction de la diffusion naturelle des chlorures à travers un matériau cimentaire.

Certains auteurs ont cependant montré que le coefficient de diffusion effectif des chlorures pouvait être estimé à partir de la relation suivante (Eq. IV-34) pour une solution de contact concentrée à moins de 50 g/L [177] ; dans ces conditions, le terme de fixation des chlorures est en effet considéré comme négligeable.

$$D_{eff} \approx D_{nssm} \cdot p \quad \text{Eq. IV-34}$$

Comme présenté dans la section 1 de ce chapitre, l'isotherme de fixation peut être mesurée expérimentalement en laboratoire par la méthode des équilibres ou la méthode des profils [159], [163].

Dans la littérature, certains travaux montrent que les paramètres de transport pouvaient être déterminés simultanément par modélisation inverse à partir des profils en chlorures totaux obtenus au cours d'un essai de diffusion [171] ; la robustesse de ce protocole a été éprouvée sur de nombreuses formules de béton et de mortier (avec ou sans additions). Cette méthodologie est plus respectueuse de la phénoménologie du transport des ions chlorures et l'approche numérique utilisée repose sur moins d'hypothèses simplificatrices (approche de modélisation multi-ionique). Cette approche est donc choisie dans cette thèse pour évaluer le coefficient de diffusion effectif et l'isotherme de fixation des chlorures.

IV.2.2. Choix de l'algorithme d'identification

L'identification des propriétés de diffusion du mortier testé ci-après repose sur un protocole d'analyse inverse. Le principe général de l'analyse inverse consiste à ajuster un modèle analytique ou numérique sur des mesures expérimentales par modifications itératives de ses paramètres d'entrée jusqu'à obtention de la meilleure corrélation possible entre mesures et simulations. Le jeu de paramètres optimal est identifié par l'atteinte du minimum de la fonction d'erreur quantifiant l'écart entre les résultats expérimentaux et numériques.

Dans la littérature, les méthodes numériques inverses développées pour résoudre des problèmes d'optimisation sont généralement réparties en 3 grandes classes différentes [178]:

- 1) Les **méthodes énumératives**. Dans un espace de recherche fini et discrétisé, un algorithme énumératif évalue la valeur de la fonction à optimiser en chaque point de l'espace solution ; cette méthode très coûteuse en temps de calcul est peu utilisée du fait de son manque d'efficacité.
- 2) Les **méthodes déterministes**. Ces méthodes, dites de gradients, reposent sur le calcul local des dérivées partielles de la fonction d'erreur. Ces méthodes sont couramment employées pour résoudre des problèmes d'identification ou d'optimisation malgré un déficit de robustesse associé à la pluralité d'extrema possibles de la fonction cible dans un espace multivarié. Les imprécisions du modèle numérique conjuguées aux éventuelles erreurs de mesures conduisent à l'estimation d'une fonction d'erreur rarement continue et dérivable sur l'ensemble du domaine de recherche. Tout en présentant l'avantage d'être plus rapides que d'autres techniques de calcul, ces méthodes déterministes ne garantissent toutefois pas une convergence vers le minimum global de la fonction d'erreur. L'exploration de l'espace de recherche est donc essentiellement locale autour d'un point de départ, qui conditionne fortement la performance. Plus le point de départ de l'algorithme est proche de la solution recherchée, plus la méthode est efficace. Ces méthodes de calcul ne sont donc adaptées qu'à une classe limitée de problèmes, pour lesquels il est possible d'encadrer la solution recherchée de façon plus ou moins précise. Parmi les méthodes les plus utilisées par la communauté scientifique, on retrouve la méthode de Newton-Raphson, de Quasi-Newton [179] ou encore de Levenberg-Marquardt [180], [181]
- 3) Les **méthodes stochastiques**. La recherche de l'optimum est guidée par un processus aléatoire (Monte Carlo) ou pseudo-aléatoire (Algorithme génétique, recuit simulé...). La procédure pseudo-aléatoire découle directement des techniques informatiques d'intelligence artificielle et de systèmes experts. Ces méthodes sont généralement efficaces pour tenir compte de la variabilité et des incertitudes sur les données recueillies et les modèles utilisés. Contrairement aux méthodes déterministes, le choix du point initial a peu d'importance dans le résultat final. La grande robustesse de ces méthodes permet alors d'identifier une ou plusieurs solutions proches de l'optimum de la fonction d'erreur.

Un état de l'art succinct relatif aux connaissances actuelles [182] a permis de mettre en évidence les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode. Les méthodes stochastiques, bien que robustes, sont des méthodes couteuses car elles ne tiennent pas assez compte des informations locales contenues dans l'analyse de la fonction d'erreur et de ses dérivées. Au contraire, les méthodes déterministes sont bien plus rapides mais manquent de robustesse notamment pour des problèmes complexes. Il devient alors judicieux de constituer un algorithme d'exploration hybride qui exploite la perspective globale des méthodes stochastiques et la convergence précise des méthodes déterministes. Certains auteurs ont proposé des méthodes d'optimisation globale-locale qui combinent par exemple un algorithme génétique à une méthode de Quasi-Newton pour identifier des paramètres hydrologiques [183], [184]. Un algorithme génétique est une méthode stochastique qui s'inspire de la théorie de l'évolution de Darwin. Cet algorithme pseudo-aléatoire explore l'espace de recherche par des mécanismes reproduisant un processus de sélection naturelle. Chaque solution potentielle du problème est qualifiée d'individu. On génère tout d'abord un ensemble de solutions (ou population d'individus). Les performances de chaque individu sont testées au regard d'une fonction cible (par exemple la fonction d'erreur dans un problème d'identification), permettant de les classer du plus performant (produisant la plus faible valeur de la fonction d'erreur) au moins performant (plus forte valeur de la fonction d'erreur). Puis, un processus itératif est enclenché. A chaque itération, un nouvel ensemble d'individus est créé à partir du croisement des meilleurs éléments de la génération précédente, tout en introduisant une dose contrôlée de mutations aléatoires. De ce fait, les algorithmes génétiques exploitent efficacement l'information contenue à l'itération précédente pour proposer de nouveaux points à explorer dans l'espace des solutions, dans le but d'améliorer les performances des générations futures. Cette méthode est particulièrement efficace pour identifier dans un premier temps une zone privilégiée de l'espace de recherche dans laquelle le minimum global est localisé. Dans ce nouvel espace de recherche plus restreint, une méthode de gradient (Quasi-Newton) peut alors être employée pour converger précisément vers l'optimum global de la fonction d'erreur. En combinant ces deux méthodes, l'identification des paramètres devient robuste et précise.

L'algorithme hybride présenté ci-dessus est utilisé dans cette étude pour évaluer le coefficient de diffusion effectif et l'isotherme de fixation des chlorures à partir d'une approche de modélisation multi-ionique (approche 2). On fait le choix ici de ne pas détailler le fonctionnement précis de l'algorithme d'identification hybride qui n'est pas le sujet principal de cette étude.

IV.2.3. Présentation du protocole expérimental et des résultats d'identification

Les corps d'épreuve sont constitués par quatre éprouvettes cylindriques de 11 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur obtenues par sciage d'éprouvettes normalisées 11x22 (NF EN 12390-1). Après une période de cure de 28 jours, les surfaces latérale et supérieure de chaque éprouvette ont été entièrement recouvertes d'une résine époxy bi-composants pour éviter le séchage du matériau et la manifestation de phénomènes convectifs ; seule la surface inférieure est exposée au milieu extérieur.

Les éprouvettes préalablement saturées sont mises en contact avec une solution contenant 100 g/L de NaCl et 4 g/L de NaOH ; le pH de la solution de contact est alors voisin du pH du mortier limitant ainsi le transfert des espèces ioniques de la solution interstitielle vers le milieu extérieur. Chaque éprouvette est posée sur des cales ; la face inférieure étant alors complètement immergée dans la solution de contact. Afin de maintenir une concentration constante en espèces ioniques et pouvoir ainsi imposer des conditions aux limites fixes dans les simulations numériques, la solution de contact est renouvelée tous les dix jours. Le protocole de ces essais de diffusion est décrit par le schéma de la Figure IV-7.

Les éprouvettes ont été exposées pendant des durées différentes, respectivement 10, 30, 60 et 90 jours. A la fin de la durée d'exposition, l'éprouvette est fendue et des échantillons de poudre sont prélevés par grignotage à différentes profondeurs. Dans le cas des mortiers, l'absence de granulats permet des prélèvements plus précis, effectués tous les 2,5 mm. Les poudres sont préalablement mises en solution et les concentrations en chlorures libres et totaux contenus dans les prélèvements sont déterminées par titrage potentiométrique à l'aide d'une solution de nitrate d'argent [164].

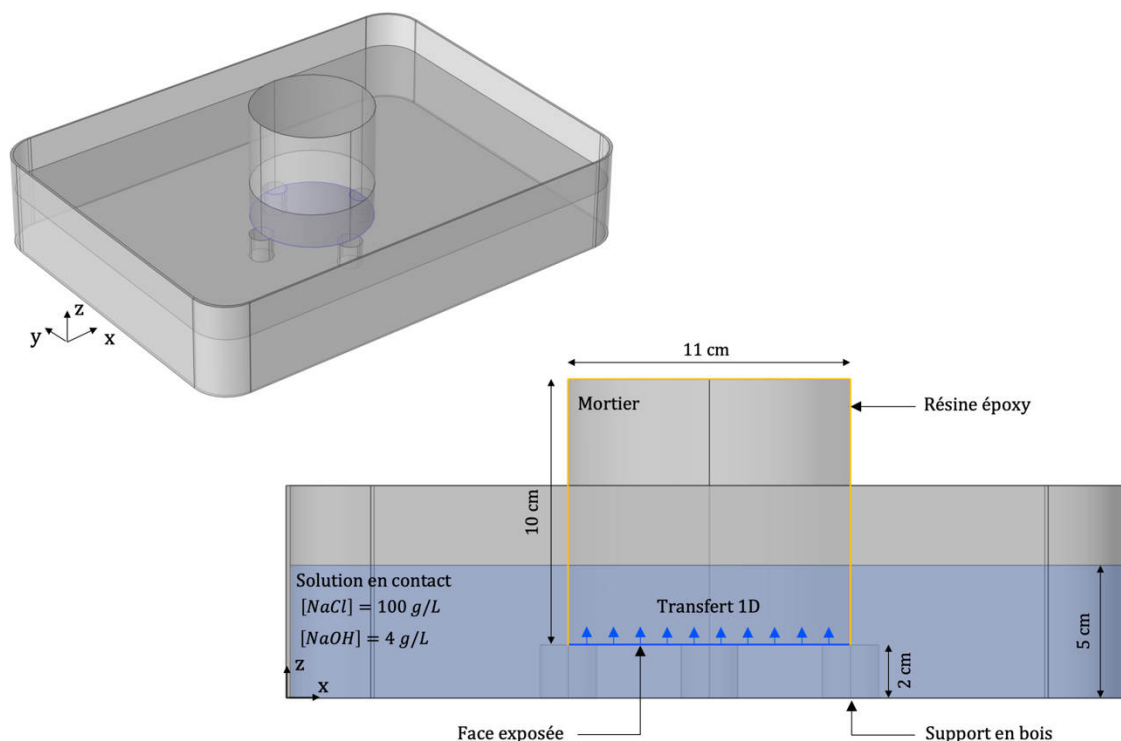


Figure IV-7 Schéma de principe du protocole d'essai de diffusion libre des chlorures à travers des éprouvettes cylindriques de mortier

Le revêtement des faces latérales de l'éprouvette par la résine époxy permet d'assurer un transport unidimensionnel des chlorures à travers le mortier. Un modèle multi-ionique 1D (approche 2) est alors suffisant pour simuler la pénétration des chlorures ; les équations constitutives sont explicitées dans la section 1 de ce chapitre. Une condition aux limites de type Dirichlet (concentration constante) est imposée sur la face inférieure du corps d'épreuve en contact avec la solution. Les concentrations initiales relatives à chaque espèce ionique prise en compte sont estimées selon les protocoles décrits ci-après et renseignées dans le Tableau IV-5. Toutes les autres surfaces sont associées à des conditions d'isolation (flux normal nul).

La concentration en ions hydroxydes peut être évaluée facilement par une mesure de pH de la solution extraite à partir d'un échantillon de mortier placé dans une presse hydraulique ; un pH de 13 a été mesuré soit une concentration en hydroxydes de 100 mol/m^3 de solution.

Les alcalins existent initialement dans les clinkers du ciment et sont libérés progressivement au cours du processus d'hydratation. La quantité totale des alcalins dépend donc principalement de la composition chimique du ciment utilisé (teneur en Na_2O et K_2O) ; le degré d'hydratation du matériau cimentaire peut éventuellement être pris en compte. Les concentrations totales en sodium Na^+ et

potassium K^+ initialement présentes dans le matériau cimentaire peuvent être calculées à partir des relations ci-dessous [185], [186] :

$$[Na^+] = 2 \frac{M_{liant}}{p} \frac{\varphi_{Na_2O}}{M_{Na_2O}} \quad Eq. IV-35$$

$$[K^+] = 2 \frac{M_{liant}}{p} \frac{\varphi_{K_2O}}{M_{K_2O}} \quad Eq. IV-36$$

Où

- φ_{Na_2O} et φ_{K_2O} correspondent aux fractions massiques des oxydes présents dans le ciment
- M_{Na_2O} et M_{K_2O} sont les masses molaires des oxydes, respectivement 62 et 94 g/mol

Dans l'approche multi-ionique proposée, la condition d'électroneutralité impose une égalité entre la somme des concentrations en cations et la somme des concentrations en anions (Eq. IV-30). De ce fait, le ciment utilisé ne contenant pas de traces de chlorures dans sa composition chimique, les concentrations en alcalins peuvent être exprimées en fonction de la concentration en ions hydroxydes à partir des relations suivantes (Eq. IV-37) et (Eq. IV-38):

$$[Na^+] = [OH^-] \frac{\frac{\varphi_{Na_2O}}{M_{Na_2O}}}{\frac{\varphi_{Na_2O}}{M_{Na_2O}} + \frac{\varphi_{K_2O}}{M_{K_2O}}} \quad Eq. IV-37$$

$$[K^+] = [OH^-] \frac{\frac{\varphi_{K_2O}}{M_{K_2O}}}{\frac{\varphi_{Na_2O}}{M_{Na_2O}} + \frac{\varphi_{K_2O}}{M_{K_2O}}} \quad Eq. IV-38$$

La composition du ciment utilisé présente une fraction massique en oxydes respectivement de 0,23 pour Na_2O et 0,83 pour K_2O . Les concentrations initiales en alcalins calculées à partir des équations (Eq. IV-37) et (Eq. IV-38) sont renseignées dans le Tableau IV-5.

Variable	Unité	Conditions initiales	Conditions aux limites
$[Cl^-]$	mol/m^3	0	1710
$[OH^-]$	mol/m^3	100	100
$[K^+]$	mol/m^3	70	0
$[Na^+]$	mol/m^3	30	1810
E	V	0	0

Tableau IV-5 Conditions initiales et aux limites utilisées dans le modèle multi-ionique

La méthode d'identification globale-locale décrite précédemment est utilisée pour évaluer les propriétés de transport des chlorures à travers le matériau cimentaire étudié. Le coefficient de diffusion effectif et l'isotherme de fixation sont alors optimisés à partir des profils de concentration en chlorures totaux issus

de l'essai de diffusion après 10, 30 et 60 jours d'exposition. Le profil en chlorures obtenu à 90 jours n'est pas utilisé dans l'algorithme d'optimisation. Il est réservé ici à un test de validation croisée de l'algorithme d'identification ; l'objectif de la validation croisée consiste à éprouver la pertinence des paramètres de transport identifiés par une simulation réalisée sur des données métrologiques non impliquées dans le processus d'identification (test en aveugle).

La fonction d'erreur (« fitness function ») à minimiser utilisée ici est la racine carrée de l'erreur quadratique totale entre les concentrations mesurées et simulées :

$$F(D_{eff}, \mu, \gamma) = \left(\sum_{i=1}^{n_i} \sum_{j=1}^{n_j} (C_{i,j}^{exp} - C_{i,j}^{num})^2 \right)^{1/2} \quad Eq. IV-39$$

Où

- $C_{i,j}$ est la concentration en chlorures totaux de l'éprouvette i à la profondeur j ; les exposants *exp* et *num* font référence respectivement à la concentration mesurée expérimentalement et à la concentration calculée numériquement.
- n_i est le nombre d'éprouvettes (3 échéances de temps : 10, 30 et 60 jours)
- n_j est le nombre de prélèvement par éprouvette (ici 20 prélèvement sur 5 cm de profondeur à partir de la face inférieure)

Les bornes de l'espace de recherche initial et la finesse de son maillage sont explicitées dans le Tableau IV-6. La première étape de la méthode d'optimisation consiste à réduire cet espace de recherche en utilisant un algorithme génétique. Le résultat de cette première étape d'optimisation est utilisé comme point initial dans l'algorithme de Quasi-Newton. Les résultats de ce processus d'identification obtenus à la fin de chacune de ces 2 étapes sont consignés dans le Tableau IV-7. Finalement, les paramètres de transport optimisés correspondent aux résultats de l'identification réalisée par la méthode locale (à droite du Tableau IV-7).

Paramètre	Unité	Borne inférieure	Borne supérieure	Finesse du maillage
D_{eff}	m^2/s	1.10^{-12}	$3,3.10^{-11}$	1.10^{-12}
μ	—	0.31	0.95	0.02
γ	—	0.31	0.95	0.02

Tableau IV-6 Bornes et maillage de l'espace de recherche initial utilisés pour l'identification des paramètres de transport

Paramètre	Unité	Algorithme génétique	Quasi-Newton
D_{eff}	m^2/s	4.10^{-12}	$4,240 \cdot 10^{-12}$
μ	—	0,82	0,794
γ	—	0,74	0,717

Tableau IV-7 Résultats de l'identification des paramètres de transport

Les profils expérimentaux de concentration en chlorures totaux le long de l'éprouvette sont présentés dans la Figure IV-8 pour les différentes échéances de temps (points). Les profils simulés déduits de l'identification sont également représentés en trait continu. On remarque une très bonne concordance entre les données expérimentales et les résultats numériques pour les trois premières échéances de temps.

De plus, la prédiction numérique du profil de concentration en chlorures à 90 jours (test en aveugle) est parfaitement corrélée à la distribution des points expérimentaux, attestant de la robustesse de la méthode d'identification utilisée. Le modèle multi-ionique semble donc bien adapté à la démarche scientifique développée dans cette étude.

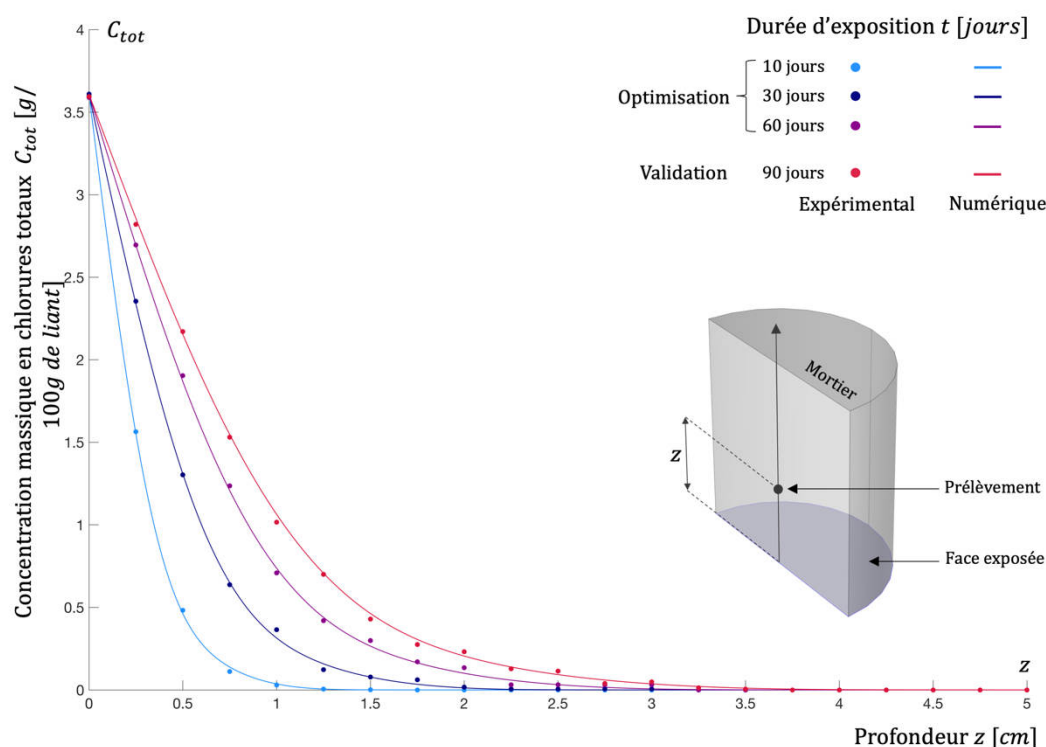


Figure IV-8 Profils expérimentaux (points) et numériques (trait continu) de concentration en chlorures totaux dans la direction axiale de l'éprouvette pour différentes échéances de temps

L'isotherme de fixation des chlorures par le mortier étudié est illustrée dans la Figure IV-9. Chaque point correspond à un prélèvement de mortier réalisé sur une éprouvette à une profondeur donnée (dans la direction axiale de l'éprouvette depuis sa face inférieure) ; la concentration en chlorures fixés C_b est alors déduite des concentrations en chlorures totaux et libres mesurées expérimentalement par dosage, tel qu'évoqué plus haut. Le modèle de Freundlich tracé en trait plein résulte directement des données résultant du processus d'identification hybride global-local. On observe une très bonne corrélation (R^2 supérieur à 0,98) entre les données expérimentales et le modèle numérique, ce qui valide l'évaluation de l'isotherme de fixation par cette méthode

Une fois les paramètres de transport identifiés, le coefficient de diffusion apparent des chlorures est alors estimé à partir de l'équation (Eq. IV-12) en fonction de la concentration locale en chlorures libres (Figure IV-10). Une concentration élevée de chlorures diminue la capacité de fixation de la matrice laquelle piège moins de chlorures en proportion de la quantité totale présente. De ce fait, le coefficient de diffusion apparent augmente avec la concentration massique en chlorures libres. La cinétique de diffusion des chlorures libres est alors bien plus forte en surface, où la quantité totale de chlorures est plus élevée, comparativement au cœur de l'éprouvette, bien plus pauvre. Au niveau de la face exposée, la capacité de fixation de la matrice est proche de zéro et les chlorures exogènes sont exclusivement libres ce qui explique la plus forte cinétique de diffusion. Au niveau du front de diffusion, la capacité de fixation est à l'inverse maximale et une grande partie des chlorures se retrouvent piégée par la matrice cimentaire ; la cinétique de diffusion des chlorures libres est alors bien plus lente.

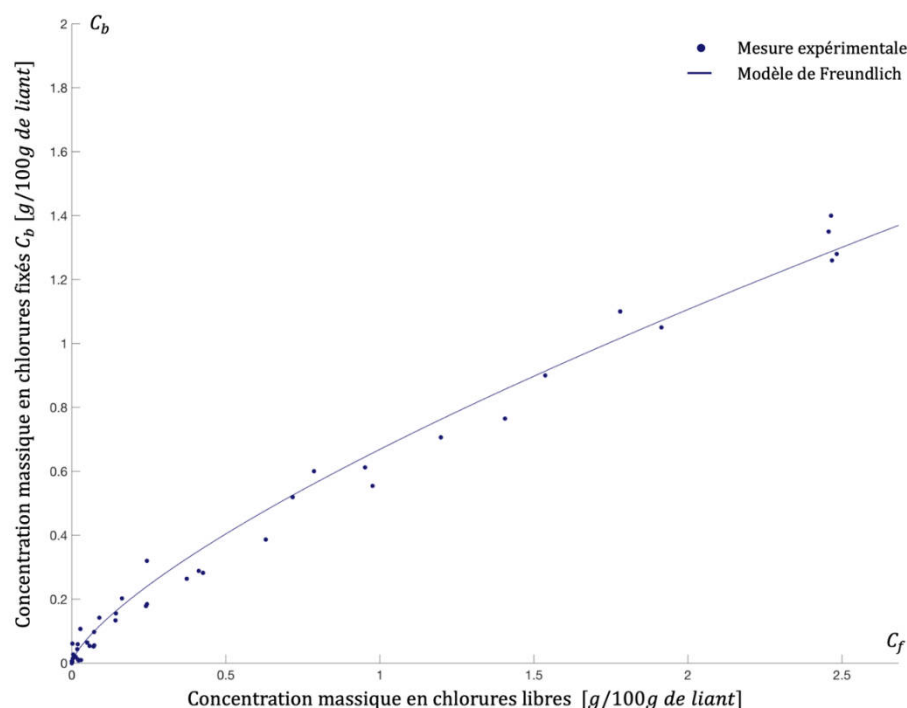


Figure IV-9 Isotherme de fixation des chlorures mesuré expérimentalement (points) et calculé numériquement (en trait plein) résultant de l'optimisation

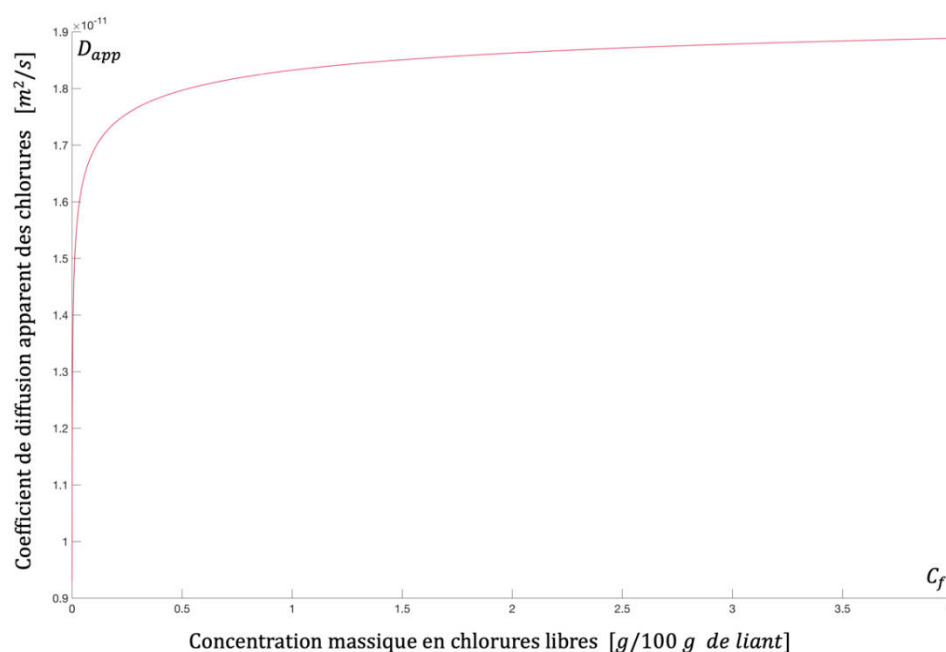


Figure IV-10 Variation du coefficient de diffusion apparent des chlorures en fonction de la concentration massique en chlorures libres (résultat de l'identification)

On rappelle que le modèle numérique utilisé dans cette étude est une approche multi-ionique ; il est alors possible d'évaluer numériquement la distribution spatiale des autres ions (Na^+ , K^+ , OH^-) dans les éprouvettes de mortier. La Figure IV-11 illustre la distribution des 4 ions monovalents le long de l'axe de l'éprouvette pour deux échéances de temps : 10 jours (en trait plein) et 90 jours (en trait discontinu). Selon cette approche de modélisation, la diffusion des chlorures à travers le matériau conduit à une redistribution spatiale des espèces ioniques dans le volume. Ce résultat spécifique n'a cependant pas été vérifié expérimentalement dans ces travaux de thèse. Les interactions entre les espèces sera abordée de manière plus détaillée dans la section suivante.

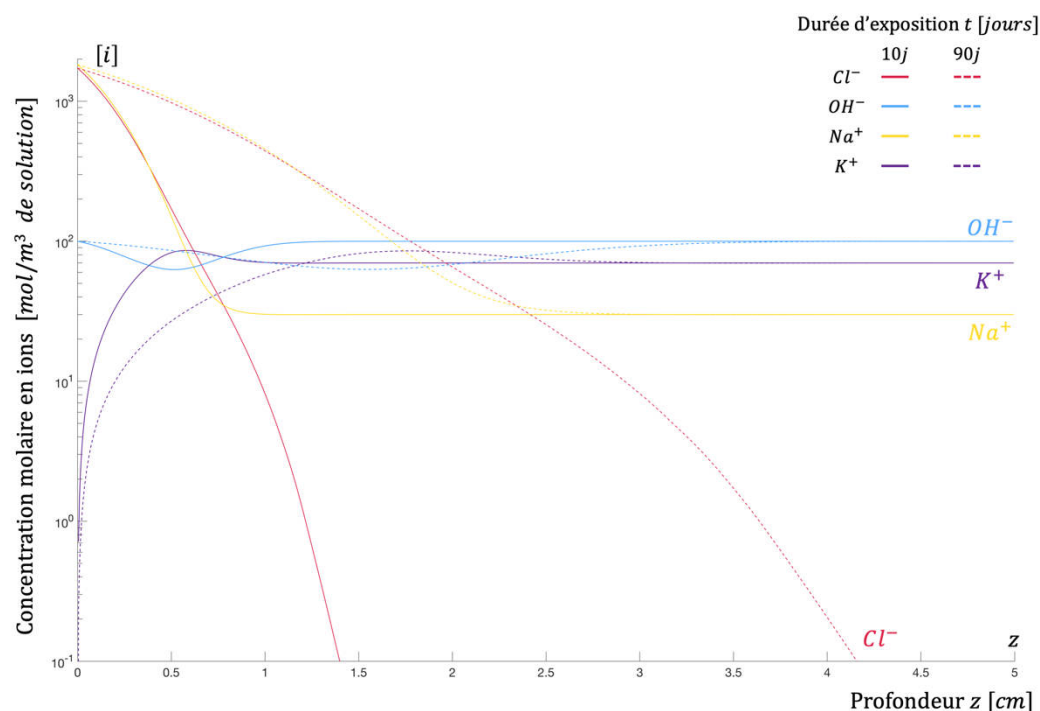


Figure IV-11 Distribution spatiale des 4 espèces ioniques dans la direction axiale de l'éprouvette pour deux échéances de temps : 10 jours (en trait plein) et 90 jours (en trait discontinu)

En conclusion de cette section, une analyse inverse basée sur un modèle numérique multi-ionique et un algorithme d'identification hybride global-local a été mise en œuvre pour évaluer expérimentalement les propriétés de transport des ions chlorures à travers un matériau cimentaire à partir des résultats d'un essai de diffusion naturelle. Le coefficient de diffusion effectif D_{eff} et l'isotherme de fixation (μ et γ pour un isotherme de type Freundlich) évalués dans cette section sont directement intégrés dans les modèles multi-physiques des prochaines sections, la formulation du matériau cimentaire utilisée pour fabriquer les différents corps d'épreuve à venir demeurant identique. Cette méthode particulièrement robuste peut être appliquée à d'autres formules de mortier ou de béton. Dans le cas où les échéances de temps s'avéreraient trop longues, par exemple pour un BHP, cette méthodologie pourrait être reproduite à l'identique à partir d'un essai accéléré de migration sous champ électrique. Une modélisation multi-physique (transport multi-ionique et électrique) permet, en effet, de décrire le phénomène de migration des chlorures à travers le béton et d'évaluer les propriétés de transport par analyse inverse à partir des profils en chlorures.

IV.3. Incidence du potentiel de diffusion lors du diagnostic de corrosion d'une structure en béton exposée aux chlorures

La diffusion des espèces ioniques dans les matériaux cimentaires s'accompagne d'un gradient de potentiel induit par la différence de mobilité des espèces ioniques exogènes ou endogènes. L'existence d'un champ électrique induit par l'existence de ce gradient est susceptible d'affecter l'interprétation des mesures électrochimiques réalisées in situ dans le but de diagnostiquer la corrosion de l'acier dans le béton. Il convient alors d'étudier plus précisément ce phénomène affectant possiblement les mesures de potentiel in situ, afin d'être en mesure de proposer des solutions correctives.

IV.3.1. Phénoménologie du potentiel de diffusion induit par le transport des ions chlorures à travers les matériaux cimentaires

A la jonction liquide entre deux solutions de natures différentes (composition et/ou concentration), un transfert de masse s'établit par diffusion des espèces ioniques sous l'effet de la différence de concentration. Les différences de mobilité entre les ions en présence entraîne rapidement une dissymétrie de la charge électrique dans l'espace électrolytique. Cette dissymétrie génère alors un gradient de potentiel et de fait, un champ électrique dans la direction du transport diffusif. L'établissement de ce champ électrique E_d tend à ralentir les ions les plus rapides et à accélérer les plus lents afin de maintenir l'électroneutralité globale de la solution. La différence de potentiel à l'interface entre deux solutions, indicées respectivement par α et β , peut être estimée par l'équation de Henderson [Bard et al, 2001] :

$$E_d = \frac{RT}{F} \frac{\sum \frac{|z_i|}{z_i} u_i (c_i^\beta - c_i^\alpha)}{\sum u_i |z_i| (c_i^\beta - c_i^\alpha)} \ln \left(\frac{u_i |z_i| c_i^\alpha}{u_i |z_i| c_i^\beta} \right) \quad \text{Eq. IV-40}$$

Où u_i est la mobilité ionique de l'espèce i [$m^2/(s.V)$]. La mobilité peut être assimilée à la vitesse de l'ion par unité de champ électrique ; ce paramètre dépend notamment des caractéristiques propres à l'espèce ionique (valence, rayon de la sphère d'hydratations...) ainsi qu'à l'électrolyte environnant (viscosité, température...). La mobilité ionique est en réalité proportionnelle au coefficient de diffusion de l'espèce ionique dans l'électrolyte considéré. Cette relation est basée sur un ensemble d'hypothèses simplificatrices considérant notamment un profil de concentration linéaire et une mobilité ionique indépendante de la concentration.

Dans la littérature scientifique [187], le potentiel de diffusion est couramment assimilé à la combinaison de deux phénomènes physiques inhérents à la mesure du potentiel de corrosion : le **potentiel de jonction** et le **potentiel de membrane**. Ces deux potentiels se distinguent l'un de l'autre par la nature de la membrane traversée. Une membrane est définie comme une barrière physique entre deux électrolytes et dont la structure poreuse autorise le transport ionique par diffusion et migration. Une membrane non sélective ou diaphragme présente une différence de potentiel entre les deux solutions, appelé potentiel de jonction. A l'inverse, une membrane sélective se caractérise par une perméabilité spécifique aux ions d'un signe donné selon la polarité de la charge à la surface des pores. Par exemple, une membrane chargée négativement confèrera une mobilité réduite aux cations. Pour maintenir l'électroneutralité, un champ électrique, dénommé "potentiel de membrane", s'établit au travers de la membrane. D'un point de vue phénoménologique, le potentiel de jonction et le potentiel de membrane sont relativement proches car les deux phénomènes sont liés aux mécanismes de diffusion des espèces ioniques. Dans la

littérature, il est donc usuel de rassembler ces deux termes sous la même appellation de **potentiel de diffusion** [187].

Certains auteurs se sont attachés à montrer que la contribution du potentiel de diffusion dans la mesure du potentiel des armatures peut être significative et conduire à des erreurs d'interprétation des résultats dans le cadre d'un diagnostic. Schiegg et al [188] ont évalué la chute ohmique à travers des éprouvettes en béton armé sujettes aux deux types d'attaque rencontrés : la corrosion par chlorures et par carbonatation. Dans le cas d'une attaque localisée aux ions chlorure, une différence de potentiel de 150 mV a été mesurée entre la zone corrodée, riche en chlorures, et les zones saines épargnées par le transfert ionique. Pour les spécimens carbonatés, le potentiel chute d'environ 120 mV entre les zones saines de pH fortement basique et les zones carbonatées de plus bas pH .

▪ Potentiel de jonction et électrodes de référence

Un potentiel de jonction s'établit à l'interface entre deux solutions contenant différents électrolytes ou différentes concentrations d'un même électrolyte. Ce potentiel résulte de la distribution inégale des cations et des anions dans la jonction, en raison de la différence de vitesse de diffusion des espèces dans les deux solutions. D'un point de vue métrologique, toutes les cellules utilisées pour les mesures potentiométriques contiennent une jonction liquide entre la solution contenue dans l'électrode de référence et la solution à analyser.

Le potentiel des armatures est mesuré avec une électrode externe mise au contact du parement en béton par l'intermédiaire d'une éponge humide permettant de garantir la continuité électrolytique entre la solution contenue dans l'électrode et la solution interstitielle du béton. Cette mesure électrochimique conduit à distinguer deux potentiels de jonction successifs, représentés dans la Figure IV-12 : le potentiel de jonction entre l'électrode et l'éponge humide $E_{RE,S}$, et le potentiel de jonction entre l'éponge humide et le béton $E_{S,C}$.

Le potentiel de jonction $E_{RE,S}$ est évalué à quelques millivolts et peut être minimisé en choisissant une électrode de référence en adéquation avec la solution qui imbibe l'éponge de contact. Au contraire, le potentiel de jonction $E_{S,C}$ peut atteindre des valeurs non négligeables si la solution interstitielle du béton présente une conductivité et un pH qui diffère significativement de la solution contenue dans l'éponge. C'est particulièrement le cas lorsque la solution interstitielle du béton est fortement alcaline (béton sain) et l'éponge est imbibée d'eau, neutre et peu conductrice. La chute de potentiel à la jonction éponge-béton peut être considérablement réduite en utilisant une éponge gorgée de solution saline. Angst et al [187] ont montré que la somme de ces deux potentiels de jonction dans le cas d'un système électrode calomel-éponge-béton devient inférieure à 10 mV pour une concentration en chlorure de sodium supérieure à $0,5\text{ mol/L}$ (concentration en sel de l'eau de mer) contre 100 mV lorsque l'éponge est seulement imbibée d'eau. Dans le cas d'une cartographie de potentiel effectuée avec une électrode cuivre-sulfate de cuivre, le potentiel de jonction peut être fortement diminué en utilisant une solution de sulfate de cuivre saturée. Il faut noter que le pH et la conductivité du béton peuvent varier en surface (phénomènes de lixiviation) ce qui rend l'estimation du potentiel de jonction $E_{S,C}$ particulièrement délicate.

Si l'utilisation d'une éponge mouillée entre l'électrode externe et le béton permet de stabiliser la mesure électrochimique, la succion de la solution contenue dans l'éponge, provoquée par capillarité dans un béton particulièrement sec, peut être à l'origine d'artéfacts de mesure. De plus, un gradient de concentration entre les deux solutions peut entraîner un flux ionique par pression osmotique entre les zones hypertoniques (forte concentration) et les zones hypotoniques (faible concentration).

▪ Le Potentiel de membrane dans les matériaux cimentaires

Les travaux de Zhang et Buenfeld constituent la première contribution importante sur l'étude du potentiel de membrane dans les matériaux cimentaires et de son implication éventuelle dans les mesures de potentiel [189], [190].

La pâte de ciment présente une structure membranaire aux propriétés sélectives. En effet, la surface des hydrates qui composent la matrice cimentaire est chargée négativement et interagit ainsi avec les ions de la solution interstitielle qui remplit le réseau poreux. Au début du processus diffusionnel, les anions se déplacent plus rapidement que les cations, créant alors une dissymétrie de la charge d'espace. Cette dissymétrie génère un champ de potentiel non uniforme dans la direction de diffusion. Un champ électrique s'établit et son influence tend à ralentir les anions et accélérer les cations. L'établissement de ce champ électrique constitue un effet de rétroaction œuvrant à la conservation de l'électroneutralité globale en compensant la différence de mobilité ionique. Le potentiel de membrane dépend des propriétés de membrane de la pâte de ciment ainsi que des gradients de concentration en ions dans la solution interstitielle entre l'électrode de référence et l'acier.

D'un point de vue phénoménologique, les ions halogènes affichent une plus grande diffusivité que les ions alcalins dans le réseau poreux des pâtes de ciment hydratés. Cette différence s'accroît davantage lorsque la taille des pores de la matrice cimentaire est réduite par l'utilisation d'addition (laitiers de hauts fourneaux, cendres volantes, fumée de silice...) et/ou en diminuant la quantité d'eau de gâchage. En effet, l'interaction électrique entre la surface des hydrates et les ions est plus marquée dans des pores de plus petites dimensions.

Les gradients de concentration à l'origine de la chute de potentiel à travers le béton peuvent être occasionnés par le transport d'ions chlorures dans un béton soumis à un contact occasionnel avec un environnement salin (embruns, sels de déverglaçage...). Le profil de concentration en chlorures dépend notamment du degré de saturation du béton et de la fréquence d'exposition à cet environnement agressif. On note que la carbonatation du béton peut également conduire à l'établissement d'un potentiel de membrane entre le béton sain et le béton carbonaté. En effet, le CO_2 atmosphérique dissous dans la solution interstitielle réagit avec la portlandite $Ca(OH)_2$ pour former du carbonate de calcium. La consommation de la portlandite entraîne une acidification de la solution porale et conduit donc à l'établissement d'un gradient de concentration en ions hydroxydes entre le béton carbonaté et le béton encore sain. Les profils de pH et de concentration en chlorures sont généralement inconnus, rendant l'estimation du potentiel de membrane très complexe.

Finalement, le potentiel apparent de l'acier, noté E_{WE} , tel que mesuré en surface au moyen d'une électrode externe est altéré par ces phénomènes parasites qu'il convient de prendre en compte afin d'évaluer le potentiel réel de l'acier E . Le potentiel mesuré résulte de la contribution des différents termes suivants (Eq. IV-41) :

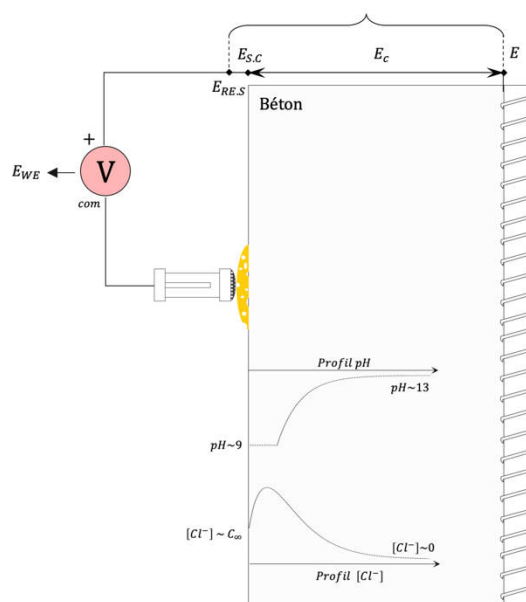
$$E_{WE} = E_{RE.S} + E_{S.C} + E_C + E \quad \text{Eq. IV-41}$$

Avec

- $E_{RE.S}$ est le potentiel de jonction entre l'électrode et l'éponge humide.
- $E_{S.C}$ est le potentiel de jonction entre l'éponge humide et le béton.

- E_C est le potentiel de membrane à travers le béton.
- E est le potentiel de l'acier

On note cependant que le potentiel de l'acier mesuré en surface du béton est égal au potentiel à sa surface uniquement dans le cas d'un système de corrosion uniforme (acier totalement actif ou passif). A l'inverse, dans un système de corrosion localisée, un champ de potentiel est induit par l'hétérogénéité du comportement électrochimique du ferrailage (acier sain et spot de corrosion) ; de ce fait, le potentiel mesuré en surface du parement n'est plus équivalent au potentiel à la surface du ferrailage en raison des effets ohmiques du matériau cimentaire.



$$E_{WE} = E_{RES} + E_{S,C} + E_C + E$$

- E_{RES} : potentiel de jonction électrode-éponge
- $E_{S,C}$: potentiel de jonction éponge-béton
- E_C : potentiel de membrane à travers le béton
- E : potentiel de l'acier

Figure IV-12 Illustration des différents phénomènes affectant la mesure de potentiel de l'acier dans le béton

IV.3.2. Mise en évidence expérimentale du potentiel de diffusion et simulation numérique

L'objectif de cette section est d'évaluer expérimentalement le potentiel de diffusion induit par le transfert des chlorures à travers un matériau cimentaire et d'éprouver la robustesse du modèle multi-ionique développé dans la section 1 de ce chapitre par la simulation numérique de ce phénomène physique.

La Figure IV-13 présente le corps d'épreuve réalisé à cet effet et le principe du protocole de mesure. Le corps d'épreuve est une éprouvette cylindrique en mortier de 31 cm de diamètre et de 4 cm de hauteur. (Figure IV-14). On note que ce spécimen ne contient pas d'acier. On reprend ici la même formule de mortier ; de ce fait les propriétés de transfert des chlorures sont connues. Un réservoir cylindrique en PVC de 5 cm de diamètre et de 4 cm de hauteur est enfoncé de quelques millimètres dans le mortier frais au moment du coulage ; l'étanchéité du réservoir est complétée par l'application d'un cordon de résine époxy à l'interface plastique-mortier. Après une période de cure de 28 jours, la surface supérieure

de l'éprouvette est nettoyée et poncée pour éliminer les éventuelles aspérités qui pourraient perturber la mesure de potentiel.

Le réservoir est ensuite rempli d'une solution de chlorure de sodium dosée à 200 g/L (Figure IV-14); une concentration élevée a été choisie ici pour accélérer le processus de transfert des chlorures. Le corps d'épreuve est placé dans une enceinte climatique pendant toute la durée de l'essai afin de maintenir une humidité relative supérieure à 90% et une température constante de 20°C. De ce fait, le degré de saturation du béton est suffisamment élevé pour négliger le transfert des chlorures par convection.

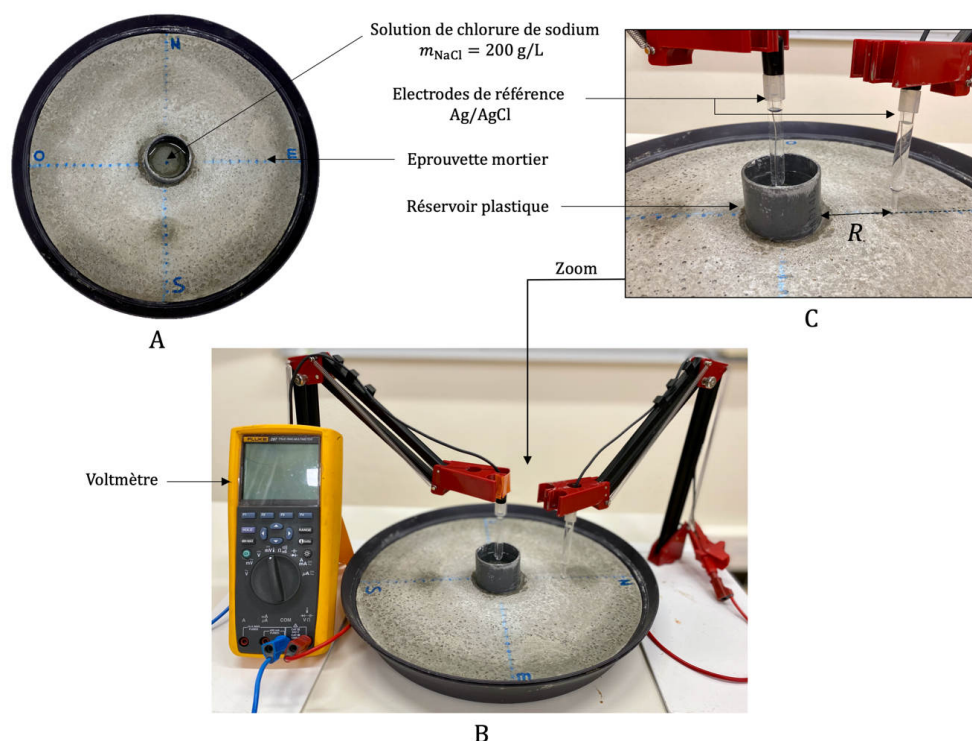


Figure IV-13 Photographies du corps d'épreuve (A) et de la mesure de la différence de potentiel induit par le transport des ions chlorures à travers le mortier (B et C). Les électrodes sont de type Ag – AgCl en contact direct avec la surface du mortier.

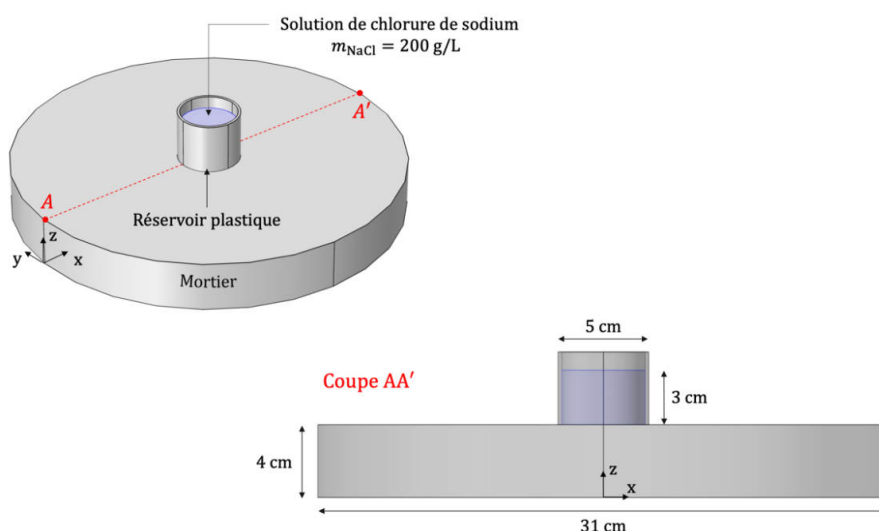


Figure IV-14 Géométrie du corps d'épreuve placé dans une atmosphère à HR=90% et T= 20°C

L'éprouvette a été exposée pendant une durée d'un an avec un renouvellement de la solution saline toutes les semaines. Le gradient de potentiel induit par le transfert des ions chlorures à travers le mortier peut être évalué au moyen de deux électrodes de référence $Ag - AgCl$; une électrode fixe, connectée à la borne COM du voltmètre, est plongée dans la solution saline et une électrode mobile balayant la surface de l'éprouvette. La différence de potentiel est mesurée tous les 5 mm le long d'un rayon de l'éprouvette aux échéances de 1, 10, 50, 100, 200, 360 jours. Les mesures de potentiel ont été réalisées selon quatre rayons orthogonaux ; une mesure de potentiel relative à une distance R [m] du réservoir correspond ci-après à la moyenne de ces quatre mesures.

Le protocole de mesure du potentiel de diffusion est décrit par le schéma de la Figure IV-15 résultant d'un calcul numérique ; les équipotentiels (en gris), normales aux lignes de courant (en bleu), sont captées en surface par l'électrode de référence mobile.

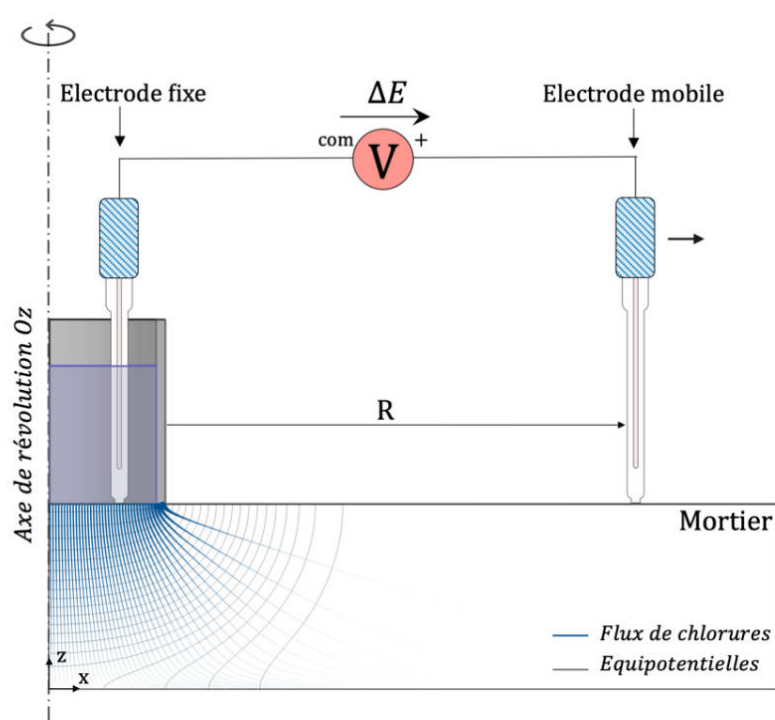


Figure IV-15 Principe de la mesure de différence de potentiel entre l'électrode fixe dans le réservoir et l'électrode mobile induit par le transport des chlorures dans l'éprouvette

A l'instar de la section précédente, le modèle numérique axisymétrique utilisé ici pour prédire la distribution du potentiel de diffusion est un modèle multi-ionique à 4 ions monovalents en conditions saturées ; les données d'entrée de ce modèle ont été évaluées expérimentalement dans la partie précédente. La principale différence réside ici dans le fait qu'une simulation bidimensionnelle est, cette fois, nécessaire pour tenir compte des composantes de diffusion verticale et radiale des espèces ioniques dans le volume de l'éprouvette. On reprend donc les données d'entrée décrites en section 2, adaptées à la nature de la solution utilisée ici. Une condition aux limites de type Dirichlet (concentration constante) est imposée sur la face supérieure du corps d'épreuve en contact avec la solution selon un disque de 5 cm de diamètre. Toutes les autres surfaces sont associées à des conditions d'isolation (flux normal nul). Le Tableau IV-8 synthétise l'ensemble des données d'entrée des simulations à suivre.

	Variables	Valeurs	Unités
Données d'entrée	p	21%	—
	D_{eff}	$4,24 \cdot 10^{-12}$	m^2/s
	μ	0,794	—
	γ	0,717	—
Conditions initiales	$[Cl^-]$	0	mol/m^3
	$[OH^-]$	100	mol/m^3
	$[K^+]$	70	mol/m^3
	$[Na^+]$	30	mol/m^3
	E	0	V
Conditions aux limites (interface mortier- solution)	$[Cl^-]$	3419	mol/m^3
	$[OH^-]$	100	mol/m^3
	$[K^+]$	0	mol/m^3
	$[Na^+]$	3419	mol/m^3
	E	0	V

Tableau IV-8 Données d'entrée des simulations du potentiel de diffusion

La Figure IV-16 représente les profils de différence de potentiel expérimentaux (points) et numériques (trait continu) entre l'électrode fixe dans le réservoir et l'électrode mobile pour les différentes échéances de temps. On constate une très bonne corrélation temporelle et spatiale entre les potentiels mesurés expérimentalement et simulés numériquement. L'approche de modélisation multi-ionique s'avère ainsi robuste pour estimer du potentiel de diffusion induit par le transport des chlorures à travers une structure en béton.

Dans cette expérience, en l'absence d'acier, la diffusion des chlorures induit un champ de potentiel dont le maximum est localisé au niveau de la zone riche en chlorure. La valeur du potentiel tend à diminuer de façon continue dans l'espace à mesure que l'on déplace l'électrode mobile vers des zones plus pauvres en chlorures. Ainsi, dans le cas du béton armé, le potentiel de diffusion aurait tendance à augmenter le potentiel de l'acier au droit des zones les plus riches en chlorures, caractéristiques des zones d'initiation de la corrosion. Cet effet tend donc à atténuer le puits de potentiel formé au niveau des zones anodiques par le couplage galvanique entre acier actif et acier passif. La non-prise en compte de ce phénomène dans le diagnostic de corrosion d'un ouvrage n'est donc pas conservatoire et les investigations in situ s'en trouvent d'autant plus compliquées.

De plus, on remarque que l'écart maximal de potentiel mesuré entre les zones riches et pauvres en chlorures augmente légèrement au cours du temps jusqu'à se stabiliser assez rapidement autour de 58 mV. Le gradient de potentiel, caractérisé au voisinage du réservoir, fort au début de l'exposition, tend à s'atténuer au fur et à mesure que la contamination du mortier par les chlorures progresse.

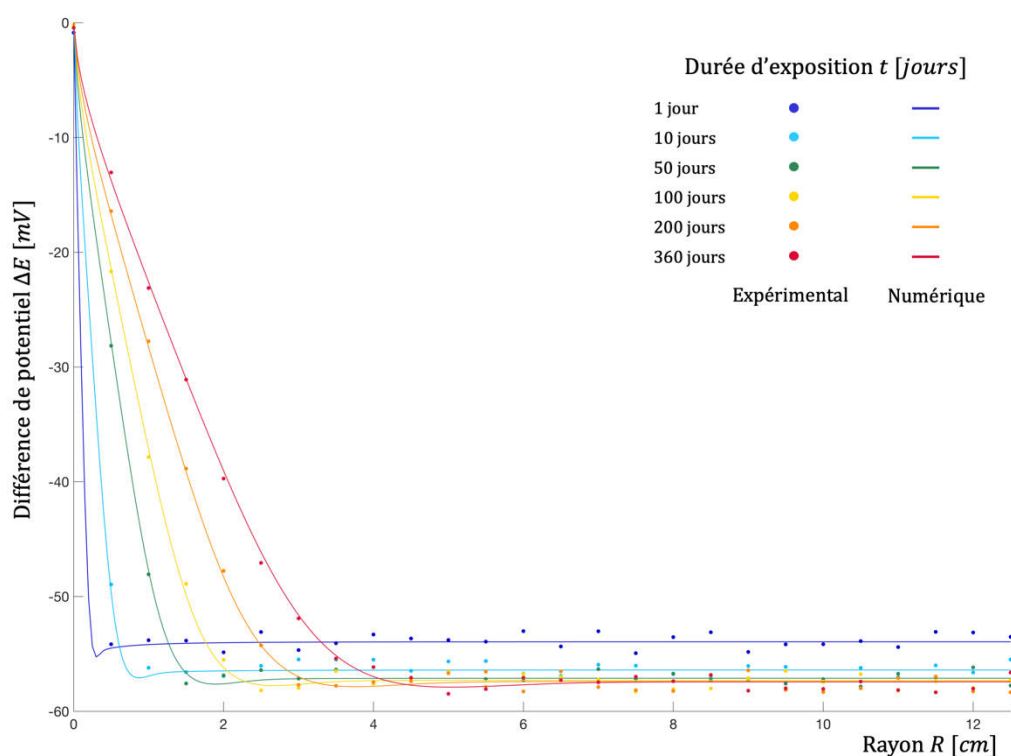


Figure IV-16 Distribution expérimentale (points) et numérique (trait continu) de la différence de potentiel entre l'électrode fixe dans le réservoir et l'électrode mobile le long de l'éprouvette pour différents échéanges de temps

Les champs de concentration simulés de chaque espèce ionique dans le volume de l'éprouvette après un an d'exposition sont illustrés dans La Figure IV-17. Les concentrations locales entre les espèces ioniques endogènes et exogènes différant de plusieurs ordres de grandeur, deux échelles sont utilisées : une échelle de 0 à 100 mol/m^3 pour les ions K^+ et OH^- (à gauche) et une échelle de 0 à 3500 mol/m^3 pour les ions Cl^- et Na^+ (à droite).

Le champ électrique induit par le transport des chlorures à travers le mortier entraîne la migration des ions hydroxydes vers la périphérie de l'éprouvette ; le modèle tend à montrer ici que la pénétration des ions chlorures dans une structure en béton conduit donc à une légère acidification du matériau aux niveaux des surfaces exposées.

De plus, la concentration des ions potassium chute à proximité du réservoir par rapport à la concentration initiale. La distribution de ces ions est cependant sensiblement différente de celle des ions hydroxydes ; en effet, la concentration en K^+ est maximale au droit du réservoir en partie basse du spécimen, alors que la concentration en OH^- est maximale en périphérie du corps d'épreuve. Ce phénomène peut s'expliquer par la différence de mobilité ionique de ces espèces ; les ions hydroxydes présentent en effet une mobilité 2,7 fois plus grande que les ions potassium. De ce fait, la diffusion des ions OH^- à travers le matériau est bien plus rapide que celle des ions K^+ . L'électroneutralité devant être respectée en tout point de l'éprouvette, les ions K^+ se déplacent en partie basse du fait de l'accumulation des ions sodium directement au droit du réservoir. Ces résultats prédits par la simulation n'ont pas été vérifiés expérimentalement à ce stade. Ce travail de vérification constitue cependant une perspective naturelle de ces travaux.

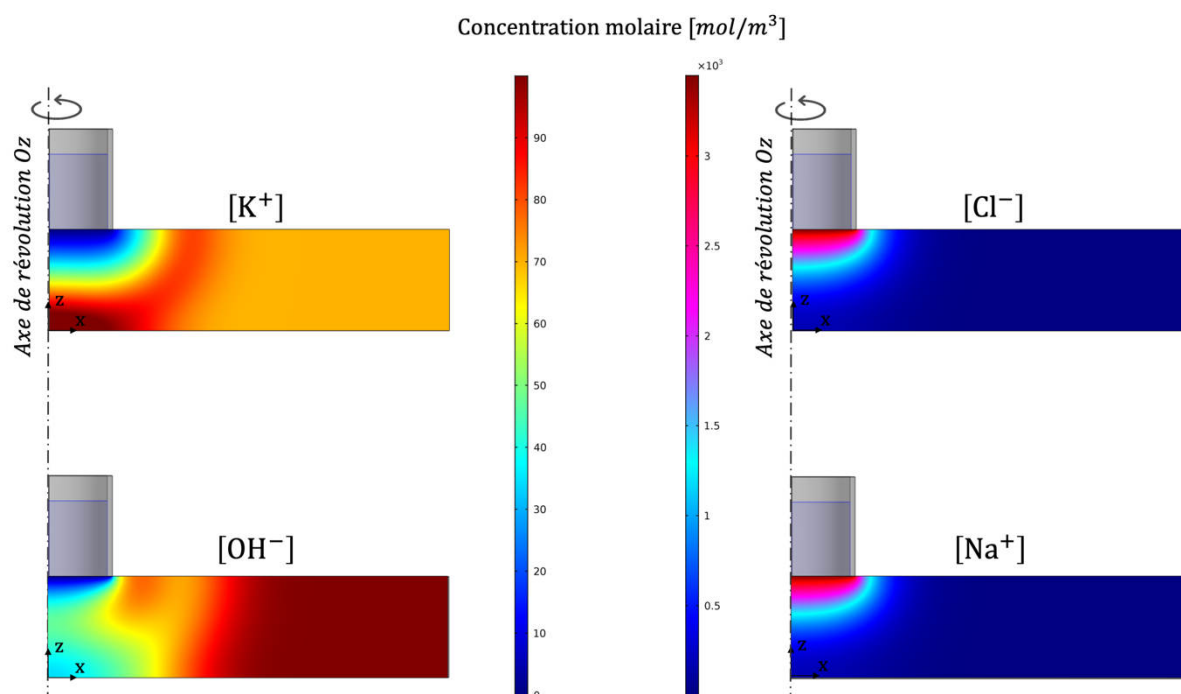


Figure IV-17 Champs de concentrations simulés des 4 espèces ioniques prises en compte dans le volume de l'éprouvette (après 360 jours d'exposition)

IV.3.3. Etude numérique de l'influence des paramètres de formulation du mortier et d'exposition sur le champ de potentiel de diffusion

Le champ de potentiel de diffusion d'une structure soumise aux chlorures dépend de nombreux paramètres comme le coefficient de diffusion et l'isotherme de fixation, ainsi que les conditions d'exposition à l'environnement extérieur. Une étude paramétrique est menée ici pour évaluer l'impact de ces différents paramètres, pris indépendamment les uns des autres, sur cette distribution de potentiel. Les paragraphes qui suivent font donc état de diverses expériences numériques.

▪ Effet du coefficient de diffusion effectif des chlorures

La Figure IV-18 illustre le champ radial de potentiel de diffusion dans l'éprouvette après un an d'exposition pour différentes valeurs du coefficient de diffusion effectif des chlorures ; les autres paramètres du modèle sont maintenus constants. Le coefficient de diffusion effectif est directement lié à la formulation du matériau cimentaire au travers notamment de son rapport E/C, du type de ciment ou encore des éventuelles additions [191]. Un béton qui présente une plus grande quantité d'eau de gâchage est nécessairement plus poreux et facilite donc la cinétique de diffusion des chlorures. Au contraire, l'ajout d'additions réactives (cendres volantes, fumée de silice...) dans la formulation du béton a tendance à réduire la porosité totale ainsi que la tortuosité du réseau poreux par un effet de tassement (particules fines) et par des réactions pouzzolaniques (formation de C-S-H) complexifiant de ce fait le transport des ions chlorures.

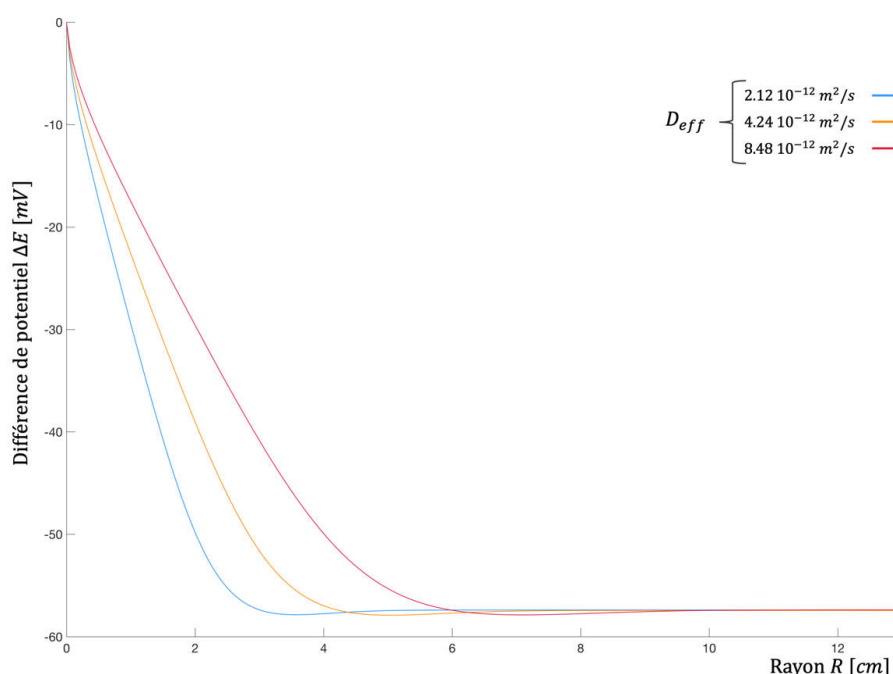


Figure IV-18 Champs simulés de potentiel de diffusion dans la direction radiale de l'éprouvette après 1 an d'exposition pour différents coefficients de diffusion effectif des chlorures à travers le matériau

On considère ici un coefficient de diffusion deux fois plus petit (en bleu) que celui du matériau de référence (en orange) ainsi qu'un coefficient deux fois plus grand (en rouge). Comme attendu, l'influence du coefficient de diffusion des chlorures se manifeste au travers des différences de raideur des profils de potentiel de diffusion. Le gradient de potentiel près de la source de chlorures est d'autant plus fort que le coefficient de diffusion est faible. Cependant, la différence de potentiel maximale mesurée entre la zone exposée et la zone saine n'est pas modifiée (autour de 58 mV). En effet, l'influence de la matrice cimentaire sur le transport diffusif est la même pour toutes les espèces ioniques ; de ce fait, la différence de mobilité à l'origine du potentiel de diffusion est identique quelle que soit la valeur du coefficient de diffusion.

▪ Effet de la capacité de fixation

La formulation du béton peut également modifier sensiblement la capacité de fixation de la matrice cimentaire. En effet, les additions réactives comme les cendres volantes ou la fumée de silice augmentent considérablement la teneur en C-S-H par leur action pouzzolanique et améliorent ainsi l'adsorption des chlorures à leur surface. Le laitier de haut fourneau favorise également la formation des phases aluminates pouvant piéger chimiquement les chlorures sous la forme de sels de Friedel. On fait le choix ici de modifier la capacité de fixation du matériau par la seule variation du paramètre empirique μ de l'isotherme de Freundlich ; les chlorures sont d'autant plus fixés par la matrice cimentaire que le paramètre μ est grand.

La Figure IV-19 illustre l'influence de la capacité de fixation de la matrice cimentaire sur le champ de potentiel de diffusion après un an d'exposition ; les autres paramètres du modèle sont maintenus constants. On considère ici une capacité de fixation 20% plus faible (en bleu) que celle du matériau initial (en orange) ainsi qu'une capacité 20% plus grande (en rouge).

À la différence du coefficient de diffusion, la capacité de fixation du matériau a une influence notable sur la différence de potentiel maximale entre la zone riche en chlorures et la zone non contaminée. Cette différence est d'autant plus faible que la capacité de fixation est grande ; elle diminue de 3 mV pour une capacité de fixation supérieure de 20% à celle du matériau initial. Cette différence de potentiel maximale, directement liée à la quantité de chlorures libres dans la solution interstitielle, se trouve ainsi affectée par la capacité de fixation de la matrice cimentaire. Le transport des ions chlorure à travers l'éprouvette est donc fortement conditionné par les interactions avec la matrice cimentaire ; pour une concentration en chlorures totaux donnée, le coefficient de diffusion apparent est donc d'autant plus faible que la capacité de fixation est grande. De ce fait, les chlorures présentent une mobilité apparente plus faible ce qui induit un champ de potentiel de diffusion nécessairement moins marqué.

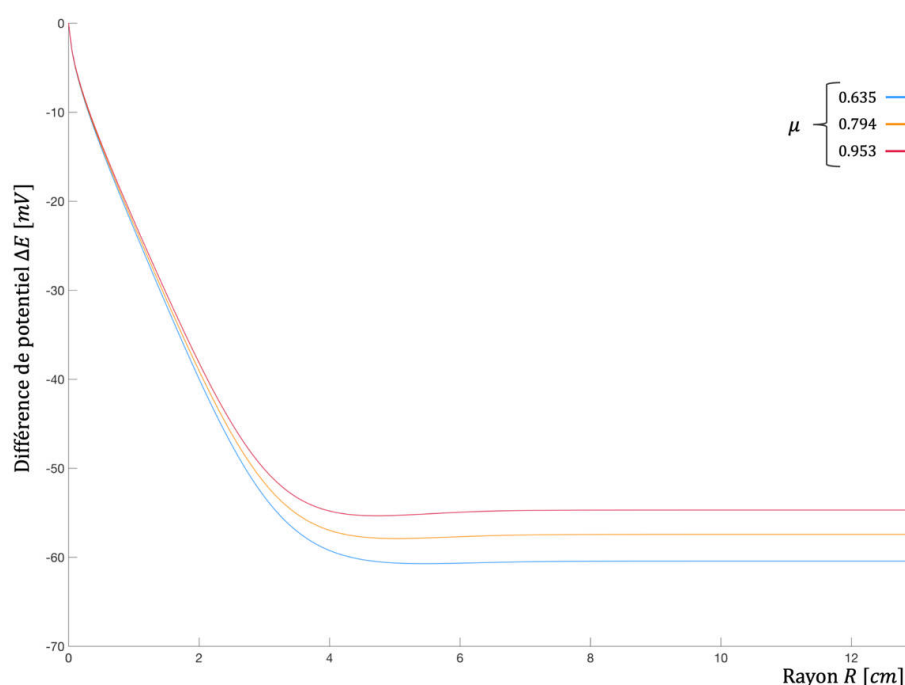


Figure IV-19 Champs simulés de potentiel de diffusion dans la direction radiale de l'éprouvette après 1 an d'exposition pour différents isotherme de fixation des chlorures par la matrice cimentaire

▪ Influence des conditions d'exposition

Après avoir étudié l'influence de la formulation du matériau sur le potentiel de diffusion induit par le transport des ions chlorures, on s'intéresse à l'effet des conditions d'exposition. La concentration en chlorures à la surface du béton varie sensiblement en fonction de l'environnement d'une structure (totalement immergée, en zone de marnage, soumise aux sels de déverglaçage...). La Figure IV-20 illustre l'influence de la concentration en chlorures de la solution de contact sur le champ de potentiel de diffusion après un an d'exposition ; les autres paramètres du modèle sont maintenus constants. On considère ici une solution deux fois moins concentrée (100 g/L en bleu roi) que celle utilisée initialement (200 g/L en bleu nuit) ainsi qu'une concentration équivalente à celle de l'eau de mer (35 g/L en turquoise).

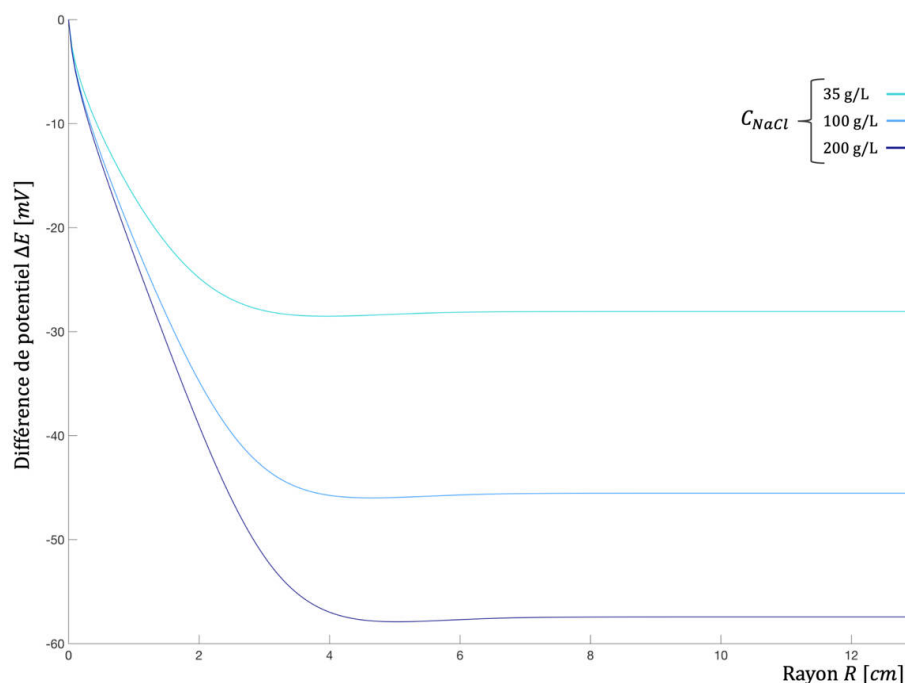


Figure IV-20 Champs simulés de potentiel de diffusion dans la direction radiale de l'éprouvette après 1 an d'exposition pour différentes concentrations en chlorure de sodium

La concentration en chlorures a naturellement une forte influence sur le potentiel de diffusion. Un fort gradient de concentration amplifie le champ électrique et exacerbe les interactions entre les espèces ioniques. Une solution deux fois moins concentrée diminue de 12 mV la différence de potentiel maximale évaluée entre la zone exposée (dans la solution) et la zone saine (à 4 cm environ du réservoir) : 46 mV en valeur absolue contre 58 mV pour une solution 200 g/L (soit une baisse de 20%). La prise en compte de ce phénomène dans les équations constitutives du modèle (Eq. IV-25 et Eq. IV-26) se traduit par la pondération du Laplacien du potentiel électrique par le gradient de concentration local. En conditions proches de celles de l'eau de mer, on note que l'impact du potentiel de diffusion s'atténue significativement, avec une différence de potentiel maximale de l'ordre de 28 mV.

▪ Influence des ions hydroxydes (ou du pH initial)

Le dernier paramètre étudié dans cette section concerne la concentration en hydroxydes de la solution porale. Le pH initial du matériau cimentaire est directement lié au type de ciment utilisé et à son dosage dans la formulation. De plus, le pH du béton diminue en général au cours du vieillissement de l'ouvrage de par les agressions physico-chimiques qu'il peut subir, notamment les phénomènes de carbonatation ou encore de lixiviation. Il est donc naturel d'étudier l'influence du pH de la solution interstitielle sur le champ de potentiel de diffusion (Figure IV-21). On considère un pH inférieur (12,5 en rouge) à celui du matériau de référence (13,0 en vert) ainsi qu'un pH supérieur (13,5 en bleu) ; les autres paramètres du modèle sont maintenus constants.

On observe ici que le champ de potentiel de diffusion est fortement influencé par le pH de la solution interstitielle (et conséquemment par la concentration en hydroxydes). La différence de potentiel entre la zone riche en chlorures et la zone non contaminée est d'autant plus grande que la solution porale est basique ; la diffusion des chlorures dans un béton à pH 13,5 induit une différence de potentiel de 72 mV (en valeur absolue) contre 58 mV pour un pH 13 (soit une augmentation de 24%). L'acidification de la solution interstitielle par carbonatation du matériau devrait donc conduire à une atténuation du phénomène.

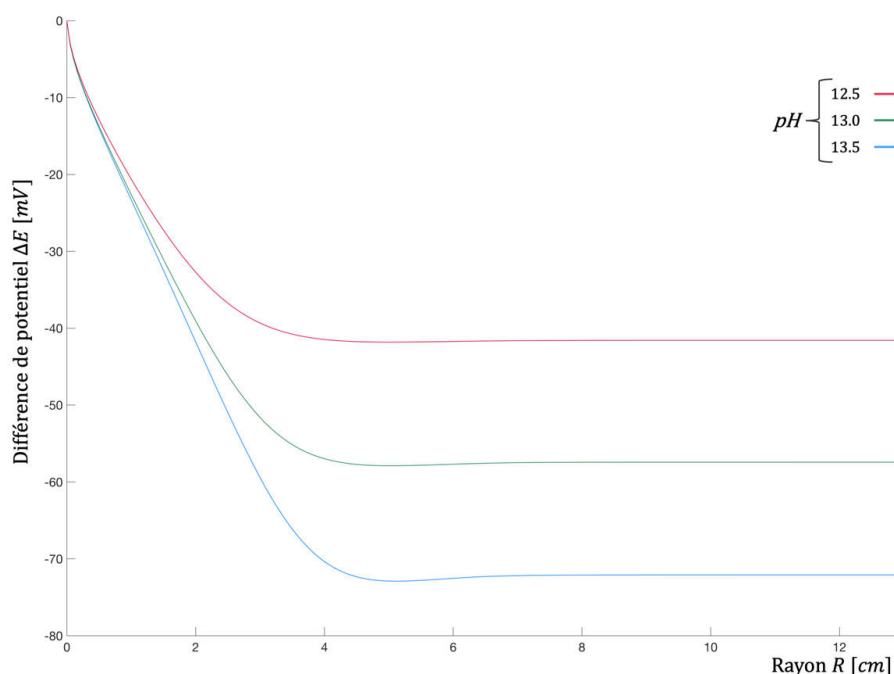


Figure IV-21 Champs simulés de potentiel de diffusion dans la direction radiale de l'éprouvette après 1 an d'exposition pour différentes valeurs de pH du matériau cimentaire

IV.3.4. Conclusion

La pénétration des chlorures exogènes dans une structure en béton s'accompagne d'un gradient de potentiel induit par la différence de mobilité entre les différentes espèces ioniques présents dans la solution porale du matériau. Le champ électrique ainsi généré est susceptible d'affecter notamment l'interprétation des mesures de potentiel réalisées in situ dans le cadre d'un diagnostic de corrosion de l'acier dans le béton. La campagne expérimentale, confortée par la simulation numérique, a montré qu'en présence de gradients de concentrations en chlorures, les zones pauvres en chlorures présentent un potentiel plus électronégatif que les zones contaminées. Une différence de potentiel de l'ordre de 60 mV (en valeur absolue) a été mesurée ici sur une distance de 5 cm environ, soit un gradient local de l'ordre de 12 mV/cm. On note que dans la littérature, un gradient de potentiel supérieur à 8 mV/cm en surface d'un ouvrage est souvent considéré comme le signe d'un site actif de corrosion sous-jacent [192], [193]. Dans cette section, on montre que de tels gradients peuvent être observés, même en l'absence d'acier, du fait du potentiel de diffusion.

Bien que nécessitant des travaux complémentaires de validation expérimentale, l'approche de simulation multi-ionique développée ici offre des perspectives en matière de prédiction numérique de ce phénomène parasite.

Au travers des quelques études numériques proposées, et sous réserve de leur vérification expérimentale, la formulation du béton et les conditions d'exposition semblent influencer plus ou moins significativement sur le champ potentiel de diffusion. On rappelle toutefois que l'influence de ces paramètres a été évaluée ici en milieu saturé. A l'exception des structures totalement immergées, le béton n'est que rarement uniformément saturé et les phénomènes d'advection accélèrent la cinétique de transport des chlorures à travers le matériau cimentaire.

IV.4. Durée de la phase d'incubation de la corrosion des armatures d'une structure en béton armé : cas d'étude numérique

L'objectif de l'étude numérique développé ci-après consiste à illustrer l'intérêt de la simulation numérique 3D dans l'estimation de la durée de la phase d'incubation de la corrosion des armatures d'une structure en béton armé. Dans cette partie, on ne s'intéresse donc pas aux phases d'initiation et de propagation qui feront l'objet des prochaines sections.

IV.4.1. Présentation du modèle

Le cas d'étude développé ici correspond à un ouvrage réel, dont la localisation ne sera pas dévoilée pour des raisons de confidentialité. Il s'agit de barrettes en béton constituant les fondations profondes d'une tour de grande hauteur. Ces fondations sont coulées en place sur plusieurs dizaines de mètres en injectant dans le forage de la boue benthonique dont les propriétés thixotropiques permettent de stabiliser les parois de l'excavation. Ce mode de réalisation complexe peut conduire à l'apparition de pathologies de type shadowing (« cage fantôme ») qui résultent de défauts de remplissage du forage par le béton. Cette pathologie, récurrente dans les ouvrages de grande hauteur, entraîne une diminution locale de l'enrobage ou, dans le pire des cas, une exposition directe de l'armature au sol environnant.

Dans cette étude de cas, l'ouvrage est situé à proximité d'un estuaire et les barrettes sont donc en contact avec un sol particulièrement agressif car totalement saturé et chargé en chlorures d'origine marine. L'objectif est de construire un jumeau numérique de la structure afin de modéliser le transport des chlorures à travers le béton des barrettes et de prédire le temps d'initiation de la corrosion. L'amorçage de la corrosion est basé sur un critère d'initiation exprimé en chlorures libres par rapport à la masse de ciment. En première approximation, on peut considérer que la corrosion est initiée lorsque le seuil critique, noté C_{crit} , est dépassé localement.

La Figure IV-22 présente un extrait des plans de ferrailage (cage d'armatures de 12 m de haut) ayant servi de base à la construction du jumeau numérique illustré en Figure IV-23. Une barrette est composée de plusieurs cages d'armatures. La géométrie de ces cages est parfaitement répétable en termes d'enrobage et de positions relatives des aciers ; seul le diamètre des aciers et l'espacement des cadres peut éventuellement varier d'une cage à l'autre, ce qui n'influence pas le phénomène de transfert des chlorures à travers le béton. Pour faciliter la construction du modèle une seule cage continue a été représentée. Les aciers non structurels (raidisseurs, crochets de levage...) n'ont pas été représentés car ils sont moins exposés au risque de corrosion que les aciers structurels. La cage d'armature du modèle numérique est donc composée des aciers longitudinaux ($n^{\circ}1$ et $n^{\circ}2$), des cadres caisson ($n^{\circ}11$) et des cadres intérieurs ($n^{\circ}12$ et $n^{\circ}13$). Le modèle numérique peut être réduit à l'étude d'une tranche d'épaisseur s qui correspond à l'espacement régulier des cadres de la barrette ; dans le cas de la cage considérée, l'espacement est alors de 200 mm.

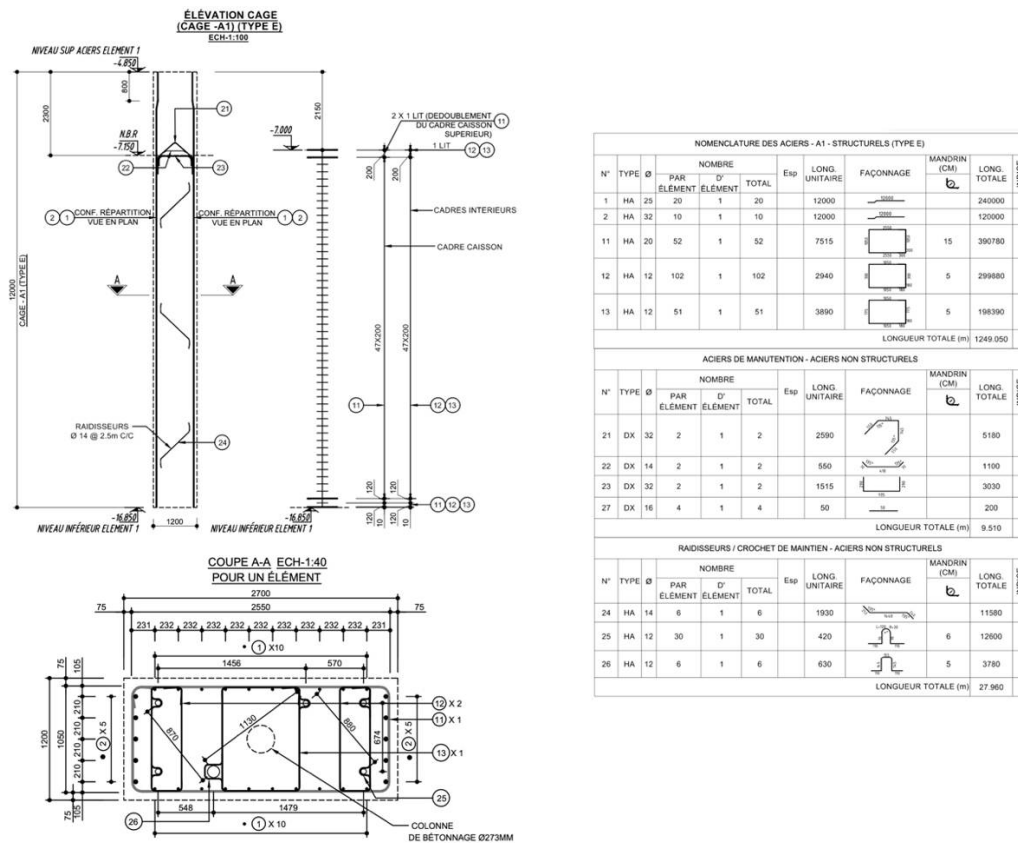


Figure IV-22 Extrait des plans de ferrailage de la barrette en béton

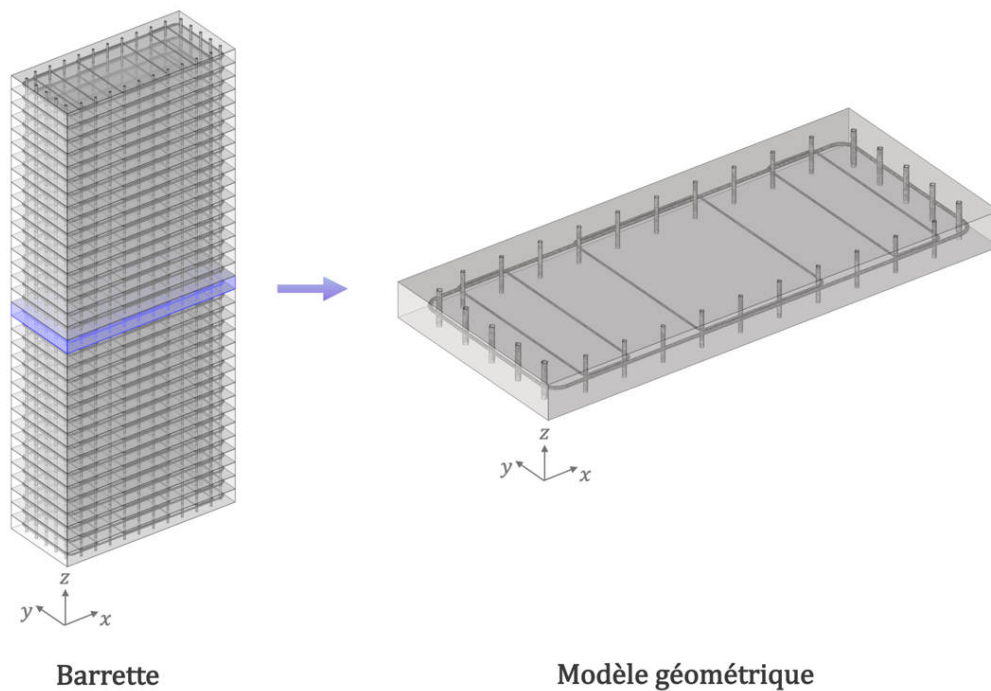


Figure IV-23 Construction du modèle numérique 3D

La géométrie du modèle numérique est précisée dans la Figure IV-24. L'enrobage de 75 mm initialement prévu et indiqué sur les plans de ferrailage (Figure IV-22) est rarement respecté sur la totalité de la hauteur de l'ouvrage du fait des défauts de mise en œuvre de la cage d'armatures conjugués aux défauts de shadowing. Dans ce type d'étude, l'enrobage des aciers, noté e , constitue alors un paramètre d'étude du modèle numérique. Il est donc intéressant d'évaluer la durabilité de la structure au regard d'une diminution d'enrobage.

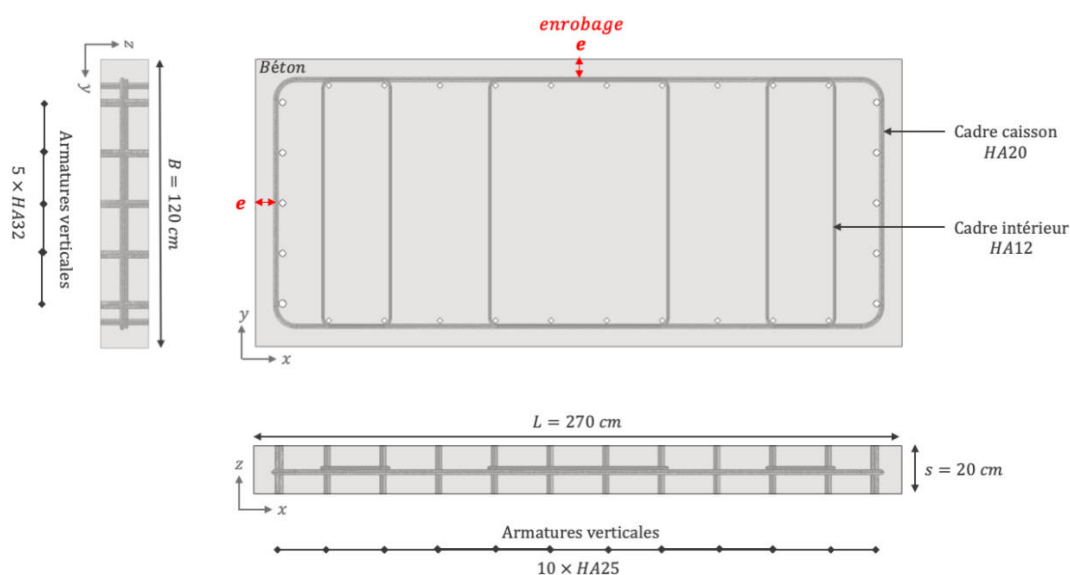


Figure IV-24 Géométrie du modèle numérique 3D

La barrette présente une double symétrie selon les axes $\vec{x}$ et $\vec{y}$ illustrée dans la Figure IV-25. Il est alors possible de réduire le modèle numérique en considérant uniquement un quart du domaine de calcul. L'exploitation de cette double symétrie permet d'affiner le maillage du modèle et de gagner ainsi en précision dans le calcul de la concentration en chlorures.

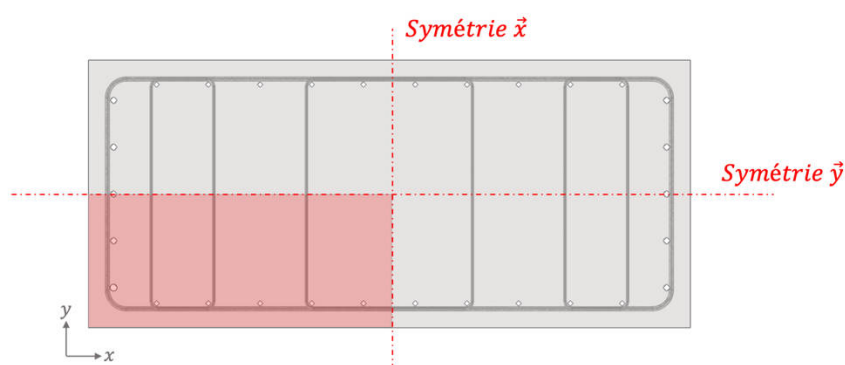


Figure IV-25 Axes de symétrie du modèle numérique

Une concentration en chlorures libres de 28,4 g/L a été appliquée à la surface du béton des barrettes (Figure IV-26) ; elle correspond à la concentration de la nappe phréatique évaluée en laboratoire. La température du béton constitue également un paramètre environnemental pris en compte dans cette étude. En effet, les variations spatiales (surface ou profondeur) et temporelles (cycle saisonnier) de la température génèrent des effets non négligeables sur la cinétique de transport des ions chlorure.

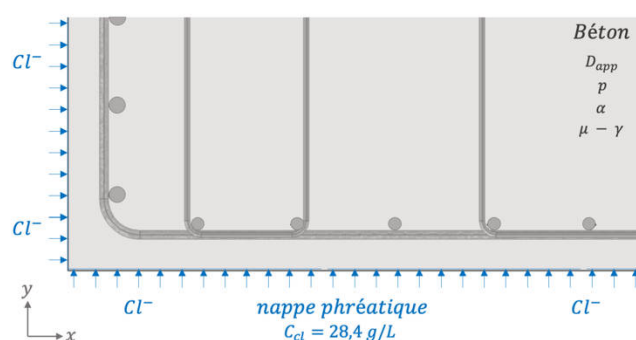


Figure IV-26 Conditions aux limites du modèle numérique

Une hypothèse pessimiste a été adoptée, consistant à considérer un béton ordinaire d'ouvrage d'arts sans additions particulières de nature à améliorer les propriétés physiques de transport (porosité, isotherme de fixation, coefficient de diffusion...) et ainsi ralentir la pénétration des chlorures. En se basant sur des essais réalisés en laboratoire et des données issues de la littérature, les données d'entrée relative au matériau cimentaire sont consignées dans le Tableau IV-9. Les interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire sont décrites par une isotherme de Freundlich dont les coefficients μ et γ sont précisés dans ce tableau. Le phénomène de vieillissement du béton à l'origine de l'amélioration des propriétés de transport au cours de l'hydratation différée du matériau cimentaire est également pris en compte et modélisé selon l'équation (Eq. IV-17) avec un coefficient de vieillissement de 10%. Dans le calcul du facteur de vieillissement et de température, le coefficient de diffusion effectif des chlorures a été mesuré expérimentalement à $t_0 = 90$ jours pour une température de $T_0 = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Paramètre	Unité	Béton ordinaire
Nature du liant	-	CEM I 52,5
Additions	-	-
α	-	0,1
μ	-	0,787
γ	-	0,537
M_{liant}	kg/m^3	400
p	%	12
D_{app}	m^2/s	$4,9 \cdot 10^{-12}$
c_{crit}	% // masse liant	0,5

Tableau IV-9 Propriétés physico-chimiques d'un béton ordinaire d'ouvrage d'art utilisées comme données d'entrée de l'étude numérique

L'approche de simulation numérique adoptée est basée sur la modélisation multi-ionique présentée précédemment ; les concentrations des quatre espèces ioniques impliquées ainsi que le potentiel sont les 5 variables d'état du système. Les valeurs de ces variables à l'instant initial ainsi que les conditions aux limites appliquées sur les faces du béton exposées au sol sont précisées dans le Tableau IV-10. Toutes les autres surfaces (aciers, faces internes...) sont associées à des conditions à flux nul. On précise que l'électrochimie des aciers n'est pas modélisée ici, s'agissant de prédire uniquement le temps d'incubation.

Variable	Unité	Conditions initiales	Conditions aux limites
$[Cl^-]$	mol/m^3	0	485
$[OH^-]$	mol/m^3	100	0
$[K^+]$	mol/m^3	70	0
$[Na^+]$	mol/m^3	30	485
E	V	0	0

Tableau IV-10 Conditions initiales et aux limites utilisées dans le modèle multi-ionique

IV.4.2. Identification des zones d'initiation de la corrosion

Il est primordial d'identifier au préalable les zones du ferrailage où la concentration en chlorures libres est maximale et peut potentiellement dépasser le seuil critique en chlorures responsable de l'initiation de la corrosion. En effet, une fois la corrosion amorcée, le champ électrique généré par le système de corrosion entraîne la redistribution des chlorures dans le volume de béton. Les sites passifs avoisinant les sites actifs de corrosion se polarisent cathodiquement et se retrouvent ainsi partiellement décontaminés. Ce phénomène 3D complexe n'est pas l'objet de cette partie mais sera étudié de manière exhaustive dans la section 6.

On rappelle que le seuil critique est une propriété de l'interface acier-béton et est donc fortement influencé par formulation du béton. Dans le cas d'un béton ordinaire d'ouvrage d'art, la dépassement de l'acier par les chlorures libres se produit à des concentrations massiques de l'ordre de 0,5%, exprimées par rapport à la masse de liant [70].

L'enrobage des aciers, les caractéristiques du béton ou encore la température ne modifient pas la localisation de ces zones mais seulement la durée de la phase d'incubation. Dans cette partie de l'étude, on fixe la température à 18°C et l'enrobage à 50 mm . Dans un deuxième temps, une étude paramétrique est réalisée (section IV.4.3) afin d'étudier l'impact des différents facteurs influents sur la durée d'initiation au niveau de la zone critique identifiée.

La Figure IV-27 représente les champs simulés de concentrations massiques en chlorures libres (à gauche) et liés (à droite) après 100 ans de diffusion naturelle à travers le béton.

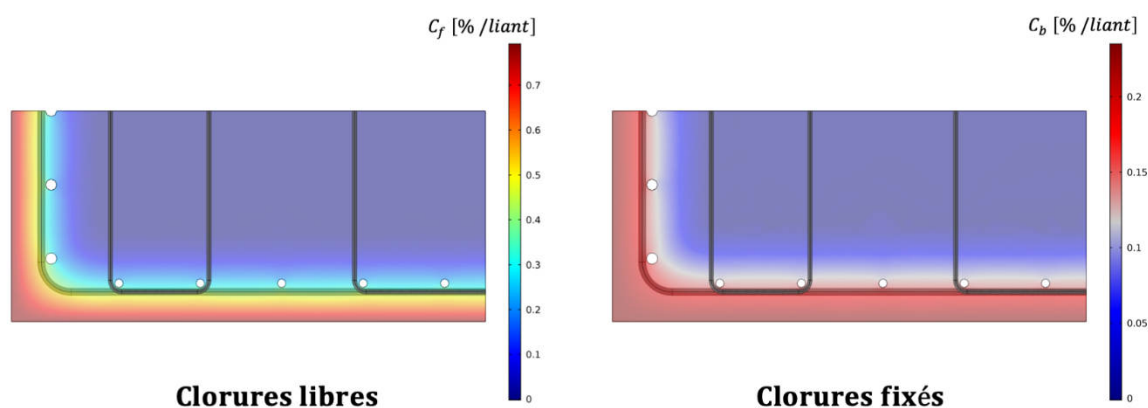


Figure IV-27 Champs simulés de concentrations en chlorures libres et liés après 100 ans de diffusion (Enrobage 50 mm – Température 18°C)

Il est intéressant de constater que le coefficient de diffusion apparent varie à l'intérieur de la structure (Figure IV-28), soulignant ainsi toute l'utilité d'un modèle numérique 3D pour rendre compte du phénomène. La cinétique de diffusion est d'autant plus rapide que la concentration en chlorures libre est élevée. En effet, une concentration élevée de chlorures diminue la capacité de fixation de la matrice par effet de saturation, laquelle capte alors moins de chlorures en proportion de la quantité totale présente. La cinétique de diffusion est alors maximale en surface et minimale au cœur de la barrette.

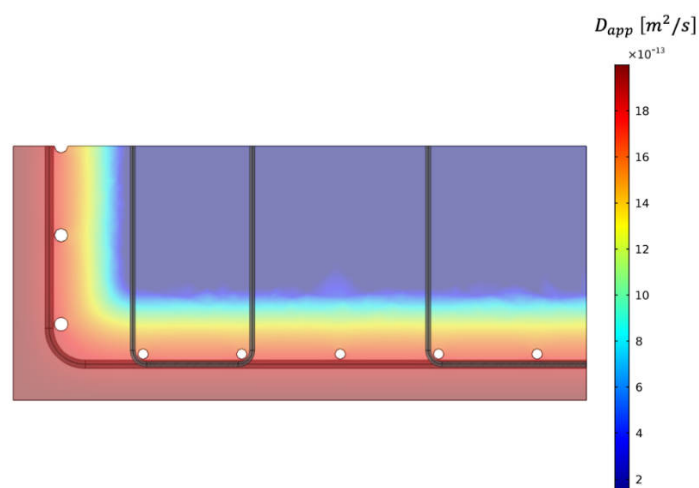


Figure IV-28 Champ du coefficient de diffusion apparent des chlorures dans la barrette après 100 ans de diffusion (Enrobage 50 mm – Température 18°C)

La Figure IV-29 présente les champs de teneur en chlorures libres à la surface des armatures après 50 ans et 100 ans de diffusion naturelle. L'étude numérique confirme que le cadre caisson, le plus proche du parement, est naturellement l'armature structurale la plus exposée aux chlorures. En second rang, parmi les armatures longitudinales, la plus exposée est l'armature HA32 (n°2), la plus proche de l'angle, par effet de surconcentration locale.

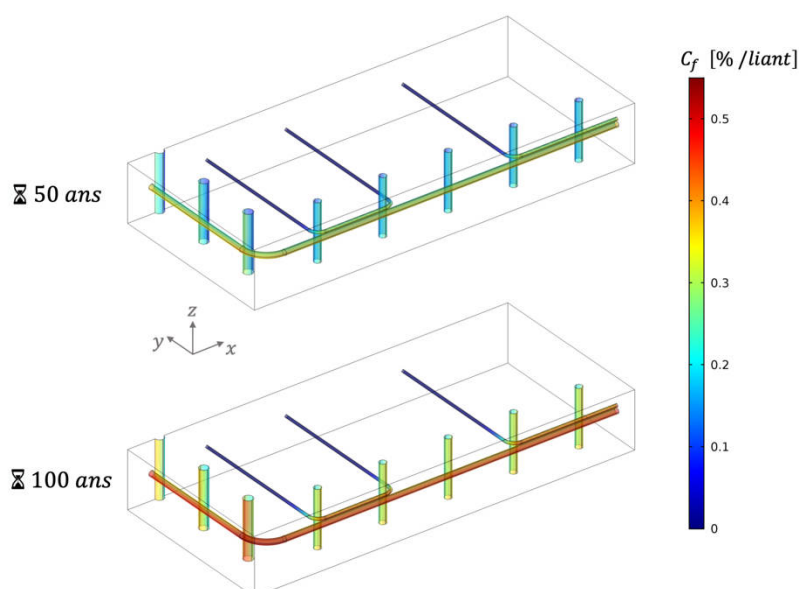


Figure IV-29 Champs de teneurs en chlorures libres à la surface des armatures de la barrette après 50 ans et 100 ans (Enrobage 50 mm – Température 18°C)

De façon à localiser les points de contamination maximale par les chlorures, des profils de concentration sont tracés le long du cadre caisson (en bleu sur la Figure IV-30) et de l'armature verticale HA32 (en rouge sur la Figure IV-30). Des points de référence, notés A à D pour le cadre et E à G pour l'armature longitudinale, y sont repérés et les profils de concentration sont reportés dans les Figure IV-31 et Figure IV-32.

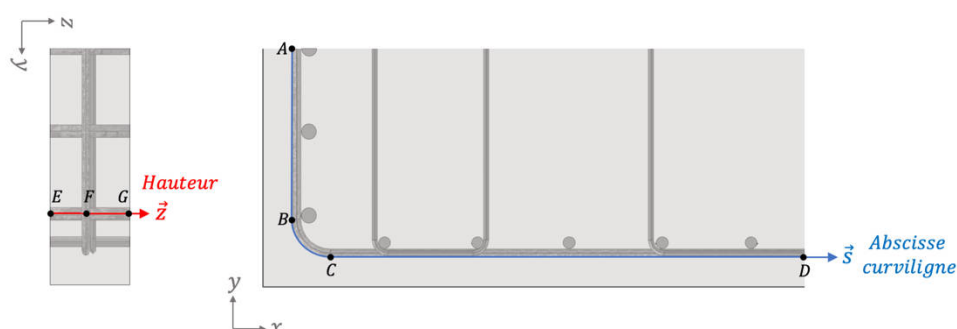


Figure IV-30 Identification des profils de teneur en chlorures libres sur le ferrailage et repérage des points de référence.

Comme attendu, de par l'effet de surconcentration induit dans les zones angulaires de la structure, il apparaît que la teneur en chlorures est maximale au niveau du coude du cadre caisson pour les 2 échéances de temps, et plus particulièrement en B. Dans cette zone singulière, la concentration en chlorures est supérieure de 10% environ par rapport au reste de la barre. On note ici que cet effet géométrique ne peut naturellement pas être prédit, ni quantifié par une approche de modélisation unidirectionnelle.

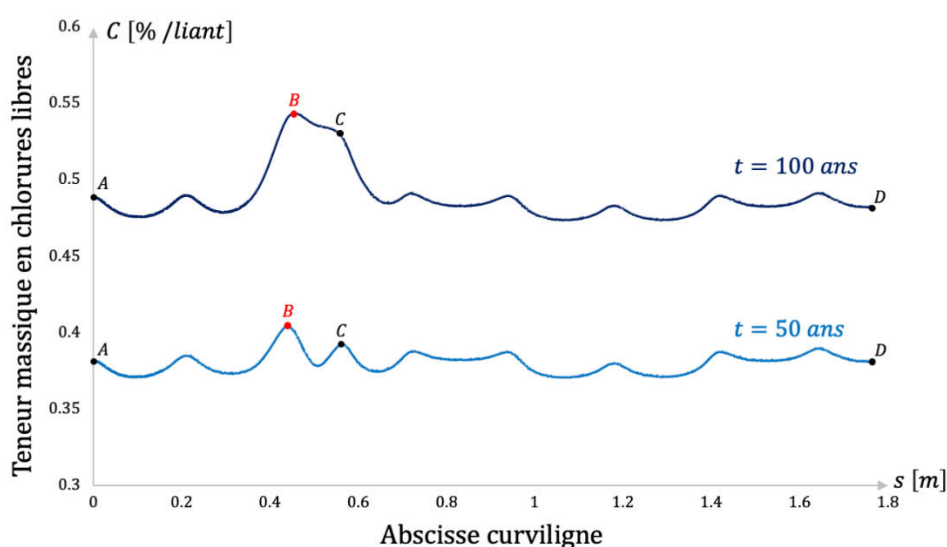


Figure IV-31 Profil de teneur en chlorures libres le long du cadre caisson après 50 ans et 100 ans (Enrobage 50 mm – Température 18°C)

Par ailleurs, la teneur en chlorures au niveau de l'armature verticale (Figure IV-32) est logiquement moins élevée qu'au niveau du cadre caisson car plus profonde (concentrations de 0,05 à 0,1% inférieures en valeur absolue). On note que le risque d'initiation est moins élevé dans la zone environnant le point F, qui bénéficie de l'effet de barrière physique à la diffusion induit par le cadre caisson.

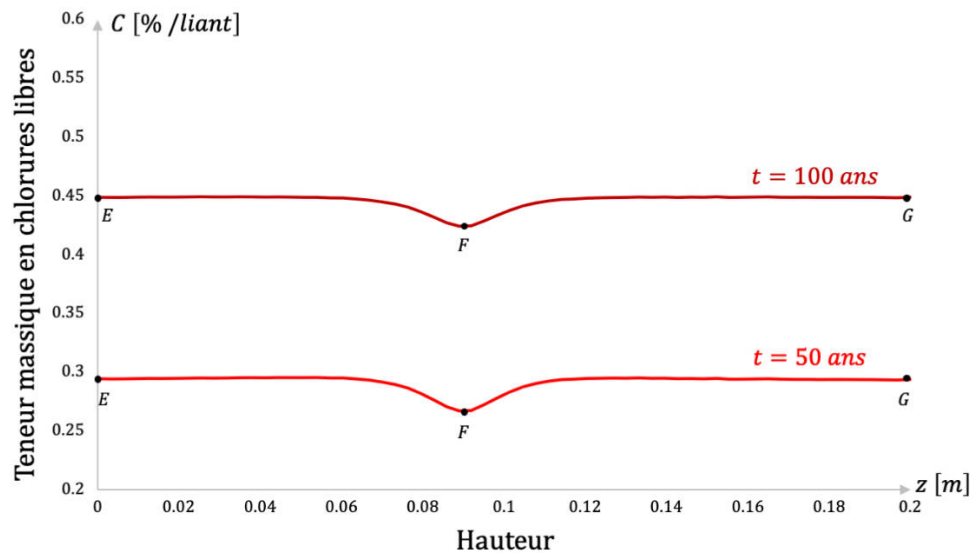


Figure IV-32 Profil de teneur en chlorures libres le long de l'armature verticale HA32 la plus exposée après 50 ans et 100 ans (Enrobage 50 mm – Température 18°C)

En conclusion, cette petite étude numérique préliminaire a permis de mettre en évidence la zone du ferrailage présentant le risque le plus élevé d'initiation de la corrosion au regard des champs de concentrations en chlorures prédits par les simulations. Ici, la zone de risque maximal est située au niveau des coudes des cadres caisson. Un défaut d'enrobage au niveau du point B serait donc préjudiciable à la durabilité de la colonne. Ci-après, le délai d'amorçage de la corrosion (incubation) est alors déterminé à partir du calcul de la teneur en chlorures libres au niveau du point B, en intégrant différents scénarios d'enrobage.

IV.4.3. Étude paramétrique

Dans cette section, la durée d'incubation est estimée numériquement à partir de la concentration massique en chlorures libres au niveau du coude du cadre caisson. La Figure IV-33 illustre l'évolution de cette concentration locale au cours de la durée de service de l'ouvrage. Les différentes courbes correspondent aux valeurs d'enrobage simulées : 30 mm (en orange), 32 mm (en jaune), 35 mm (en vert), 40 mm (en bleu) et 50 mm (en violet). Le seuil critique d'initiation (0,5% de chlorures libres par rapport à la masse de liant) est également reporté afin d'identifier graphiquement la durée d'incubation, noté t_{crit} . Chaque graphe est établi pour une température différente du sol en contact du béton : 13°C, 18°C et 23°C. Les durées d'incubation ont été extraites des simulations pour chaque enrobage et synthétisées dans l'histogramme de la Figure IV-34.

On remarque que la température du béton est un paramètre très influent de la cinétique de diffusion des ions chlorure à travers la matrice cimentaire. Une température de 13°C ralentit le phénomène de diffusion et retarde ainsi l'initiation de la corrosion quand une température de 23°C l'accélère. Proche de la surface (profondeur inférieure à 4 m), la température du sol est fortement influencée par les variations saisonnières (hiver-été) [194]. La diffusion des chlorures est donc accélérée en été (température moyenne de 23°C basée sur les données météorologiques locales) et ralentie en hiver (température moyenne de 13°C basée sur les données météorologiques locales). Avec la profondeur, les fluctuations de températures sont très atténuées et tendent vers une température constante et représentative de la valeur moyenne annuelle. En s'appuyant sur les données météorologiques, la température moyenne annuelle dans la zone géographique de la structure est de 18°C. La suite de

l'analyse se focalise donc sur une température de 18°C (en vert sur l'histogramme de la Figure IV-34) qui correspond à la température moyenne du béton au cours de la vie de l'ouvrage.

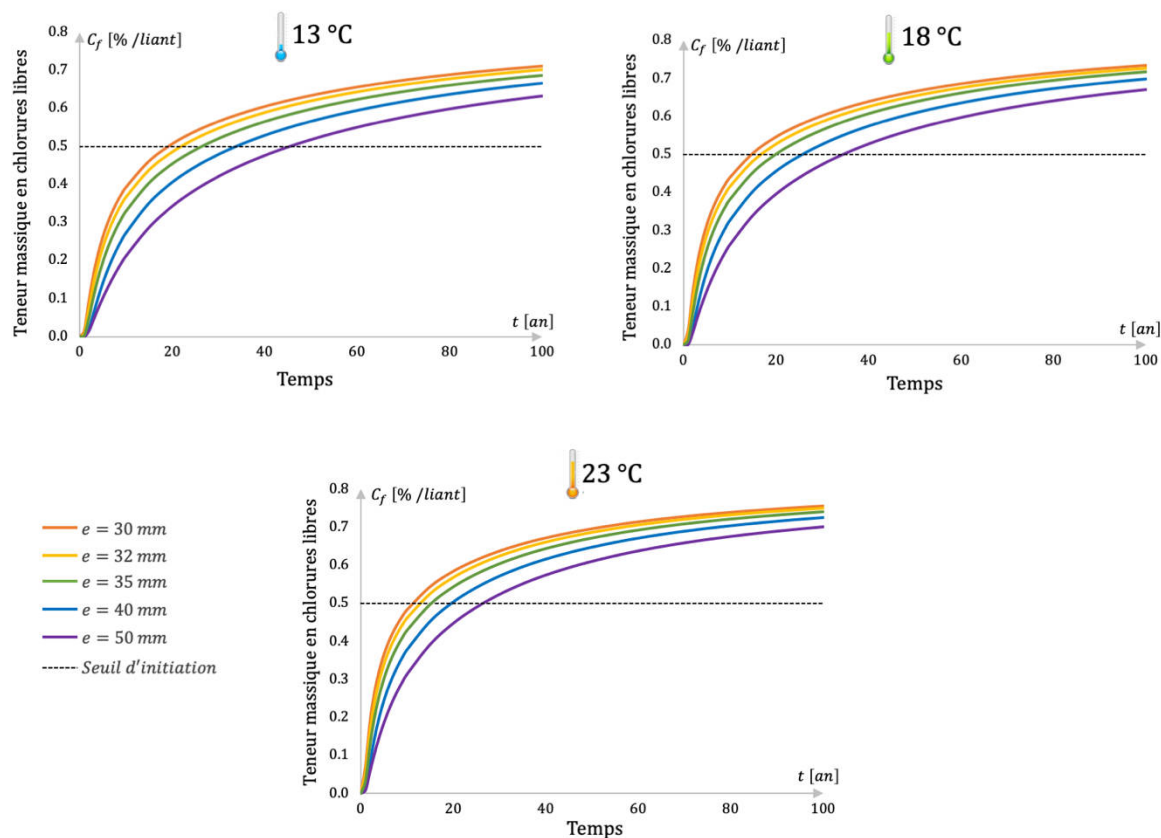


Figure IV-33 Évolution de la teneur en chlorures au point B du coude du cadre caisson pour différents enrobages (**Béton ordinaire**)

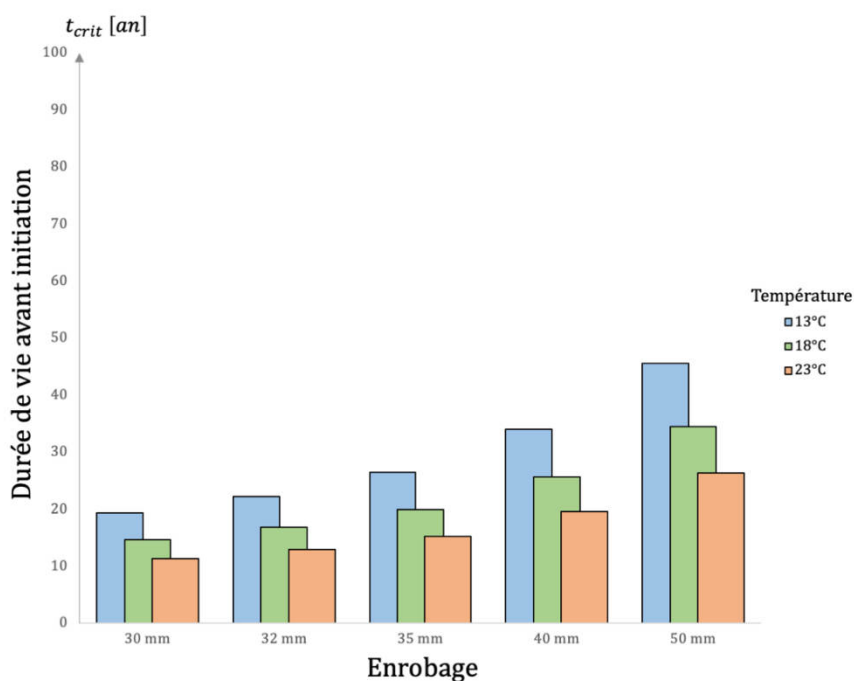


Figure IV-34 Délai d'incubation de la corrosion pour différents enrobages et températures (**Béton ordinaire**)

Dans le cas d'un béton ordinaire, une réduction de l'enrobage des aciers du fait des aléas inhérents à la mise en œuvre des fondations profondes est particulièrement préjudiciable pour la durabilité de la structure, car conduisant à la corrosion précoce des armatures. En effet, un enrobage de 40 mm conduit à l'amorçage de la corrosion à l'issue de 25 ans seulement de diffusion naturelle (à une température moyenne de 18°C), soit à peine le quart de la durée de vie théorique de l'ouvrage. Il convient néanmoins de tempérer ce résultat du fait du choix d'un béton ordinaire exposé à un milieu agressif. D'autre part, il est nécessaire de distinguer durée de vie avant initiation et durée de service de la structure. En effet, l'initiation de la corrosion n'engendre pas systématiquement une détérioration mécanique de la structure pouvant causer sa ruine. En l'absence de dioxygène, par exemple, la phase de propagation d'un site de corrosion formé sur les coudes des cadres serait certainement associée à une cinétique de dissolution très lente et des produits de corrosion non expansifs (cf. chapitre 1).

Afin d'allonger la durée de la phase d'incubation et donc de service, une autre formulation de béton plus performante est testée. L'utilisation d'un béton correspondant à la classe d'exposition aux chlorures d'origine marine, XS3 par exemple, permet en effet d'améliorer les propriétés de transport de la matrice cimentaire (diminution du coefficient de diffusion). Les nouvelles données d'entrée relatives à cette formule de béton sont consignées dans le Tableau IV-11. Ici, les cendres volantes ont une action à long terme sur le coefficient de diffusion au travers du coefficient de vieillissement du matériau cimentaire (0,25 contre 0,1 pour le béton ordinaire). En outre, la capacité de fixation de la matrice cimentaire augmente sensiblement par l'ajout de ces additions pouzzolaniques. On note que le seuil critique est toujours pris égal à 0,5% en poids de liant car à la différence des laitiers, ce type d'addition pouzzolanique ne semble pas avoir d'impact significatif sur l'initiation de la corrosion par les chlorures [70]. Les Figure IV-35 et Figure IV-36 représentent les résultats obtenus pour cette formule alternative, assurément plus réaliste vis-à-vis du contexte environnemental de l'ouvrage.

Paramètre	Unité	Béton pour travaux maritimes (Cendres Volantes)
Nature du liant	-	CEM I 52,5 PM
Additions	-	15% Cendres Volantes
α	-	0,25
μ	-	0,737
γ	-	0,277
M_{liant}	kg/m ³	400
p	%	12
D_{app}	m ² /s	4,9 10 ⁻¹²
c_{crit}	% // masse liant	0,5

Tableau IV-11 Propriétés physico-chimique d'un béton avec cendres volantes

Dans le cas de cette formule, la durée de la phase d'incubation est de 90 ans pour un enrobage de 50 mm soit près de 3 fois plus qu'un béton ordinaire. Naturellement, ce résultat n'est pas une surprise au regard de l'état de l'art actuel en matière de durabilité des bétons. Il montre néanmoins que la simulation numérique conduite ici reflète bien la criticité de la formulation du béton quant à l'effet des chlorures dans une structure en béton armé.

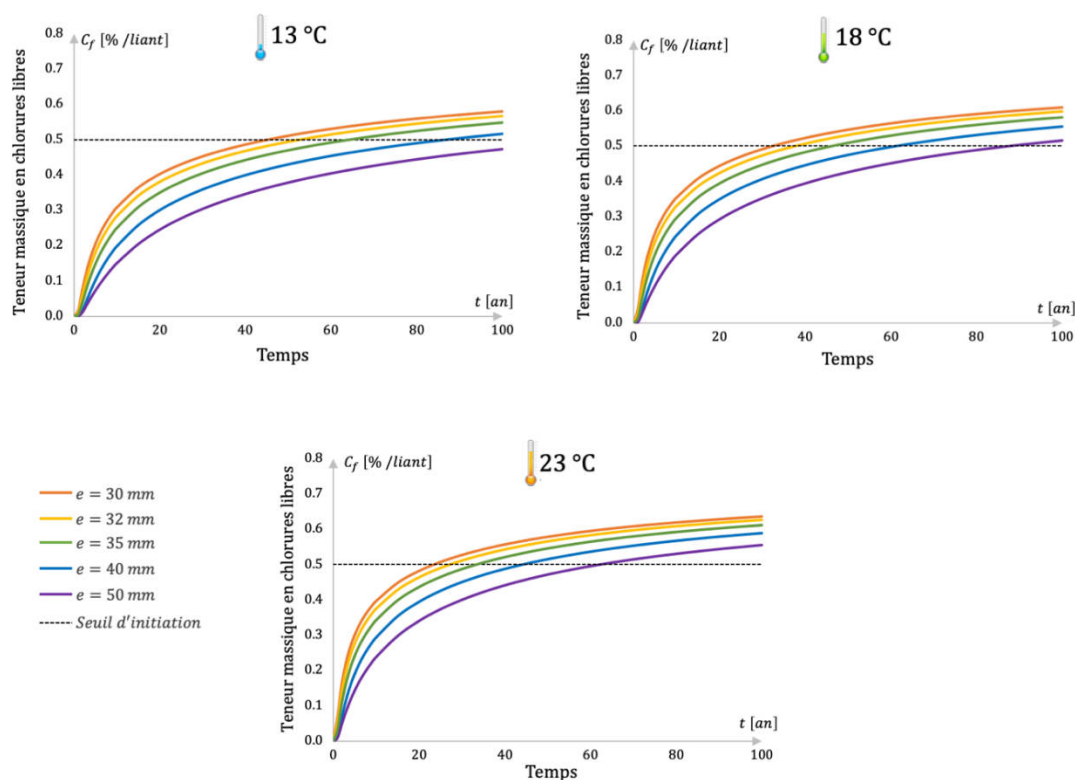


Figure IV-35 Évolution de la teneur en chlorures au point B du coude du cadre caisson pour différents enrobages enrobages (Béton avec cendres volantes)

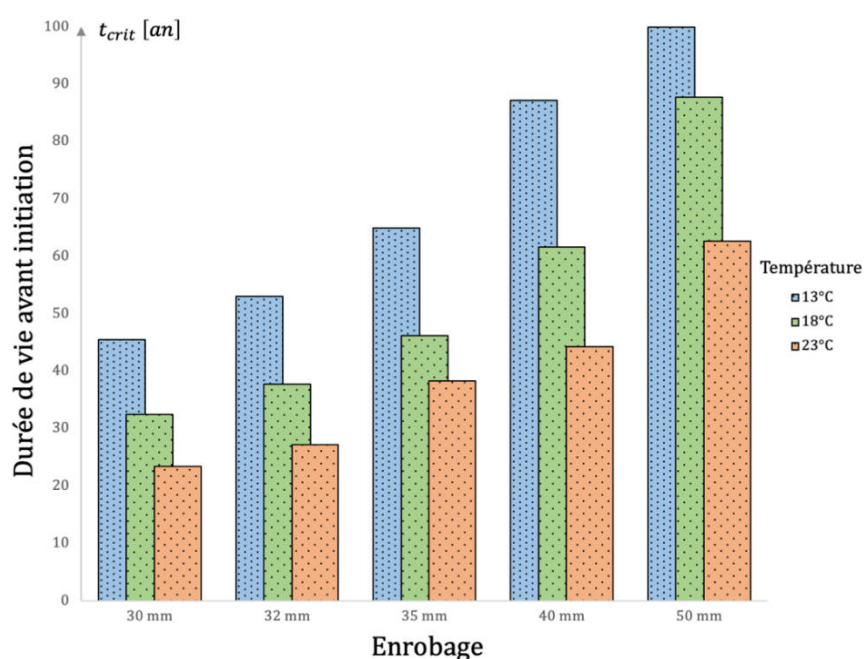


Figure IV-36 Durée de vie avant initiation de la corrosion pour différents enrobages et températures (Béton avec cendres volantes)

Les résultats de simulations relatifs deux compositions de béton considérées (figures 34 et 36) montrent un infléchissement assez rapide des courbes d'évolution de la teneur en chlorures, le phénomène de pénétration ayant tendance à ralentir avec le temps. Subséquemment, la diminution des pentes de ces courbes d'évolution au voisinage de la valeur $C_f = 0,5\%$ rend le délai d'amorçage de la corrosion très sensible à l'enrobage des aciers.

IV.4.4. Conclusion

Cette étude a permis d'illustrer ici l'intérêt et le potentiel de la simulation numérique dans l'identification de la zone du ferrailage la plus exposée au risque de corrosion par les chlorures exogènes. Dans ce cas d'étude, la simulation prédit que la corrosion est initiée préférentiellement au niveau des angles des cadres caissons, par un phénomène de surconcentration locale due à un effet purement géométrique (analogue au concept de pont thermique dans les bâtiments). Ces effets géométriques, assurément fréquents dans les structures de génie civil, ne peuvent être appréhendés par une approche de modélisation unidimensionnelle. L'étude paramétrique réalisée a permis de tester plusieurs scénarios relatifs à l'effets de différents facteurs influents sur la durée de la phase d'incubation. Ce travail montre ici qu'en phase de conception structurelle, l'outil numérique peut également contribuer efficacement à la justification du choix d'une formule de béton ou d'un enrobage spécifique.

Une étude numérique complémentaire pourrait être menée pour évaluer la propagation de la corrosion après initiation, afin d'estimer si la durée de vie prévue (100 ans) est atteinte avant l'apparition des premières fissures ou avant d'atteindre un pourcentage critique de perte de section. Ici, du fait de l'immersion totale de la barrette, le renouvellement en dioxygène, indispensable au processus de corrosion, est fortement limité. Une durée de vie théorique de 100 ans pourrait être alors assurée même pour une forte réduction d'enrobage. Pour étudier rigoureusement la pertinence de ce scénario, il apparaît nécessaire de mettre en œuvre une modélisation numérique 3D de propagation en présence de chlorures et tenant compte la cinétique de renouvellement en dioxygène.

Il convient de rappeler que la modélisation fait l'hypothèse favorable d'une teneur en ciment uniforme dans le volume de béton. Cependant, les pathologies de type « channeling » (cheminées de remontées d'eau), fréquentes dans les ouvrages de grande hauteur peuvent conduire à une diminution locale de la teneur en ciment. La pression hydrostatique du béton frais peut en effet générer des canaux longitudinaux le long de la fondation profonde dans lesquels les fines du béton sont entraînées par la migration de l'eau de gâchage et provoquant la ségrégation du squelette granulaire [195]. La teneur en chlorures libres étant inversement corrélée à la teneur en ciment, le risque de corrosion est donc sous-évalué dans les zones inférieures de ces cheminées de remontées d'eau. Pour prendre en compte ce phénomène, il est possible de pondérer le seuil critique d'initiation par le coefficient de réduction de la teneur en ciment. Par exemple, une diminution de 20% de la teneur en ciment (320 kg/m^3 au lieu de 400 kg/m^3) conduirait à considérer un seuil critique de 0,4% dans l'analyse précédente réduisant significativement la durée de vie avant initiation. Cependant, peu de travaux de recherche ont été menés pour quantifier ce phénomène.

IV.5. Étude expérimentale et numérique de l'initiation de la corrosion

Dans l'étude précédente, les phénomènes de transport des chlorures à travers le béton ont été simulés pendant la phase d'incubation, avant initiation de la corrosion. Le ferrailage présentait alors un état électrochimique uniforme n'entraînant pas de gradient de potentiel dans le volume de béton susceptible de perturber la diffusion des chlorures. L'objectif de cette partie est d'étudier la phase d'initiation de la corrosion au cours de laquelle les mécanismes de transfert des chlorures sont couplés aux phénomènes électrochimiques induits par le couplage galvanique entre l'acier actif (localement dépassivé), et le reste du ferrailage demeurant à l'état passif. Cette étude est basée à la fois sur des expériences de laboratoire et sur des simulations numériques

IV.5.1. Présentation du protocole expérimental

Le corps d'épreuve expérimental est une éprouvette prismatique en mortier de dimensions $16 \times 14 \times 4 \text{ cm}^3$ dont le ferrailage est constitué de 2 tronçons d'acier HA6 de 12 cm de longueur positionnés à 2 cm des bords de l'éprouvette (Figure IV-37). Les aciers sont maintenus à l'aide de cales en plastique collées en fond de moule, permettant de maîtriser un enrobage de 2 cm avec la face supérieure de l'éprouvette.

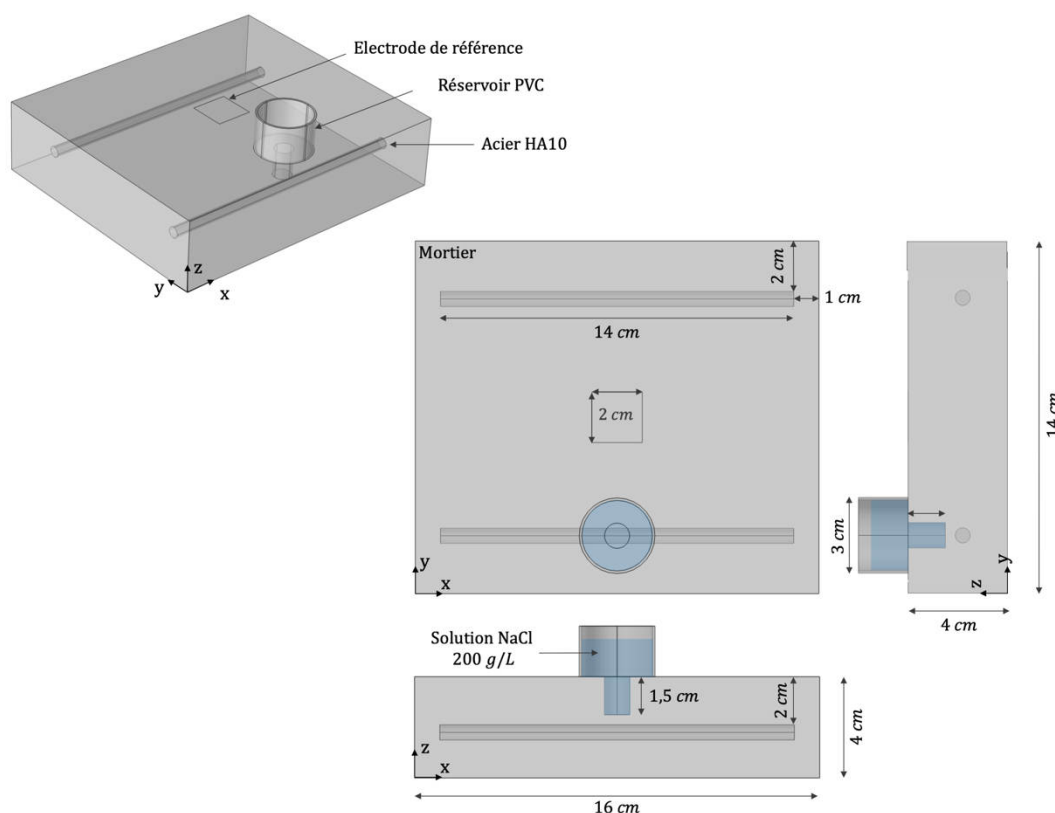


Figure IV-37 Géométrie du corps d'épreuve pour l'étude de l'initiation de la corrosion par les chlorures

Des fils de cuivre ont été soudés à l'étain sur chaque tronçon d'acier afin de réaliser les connexions électriques. Étant donnée l'hétérogénéité de comportement électrochimique entre l'acier et l'étain, un couplage galvanique peut théoriquement être induit au niveau des soudures. Cependant, l'étain se passive très rapidement dans un milieu fortement basique ; le courant de macrocellule échangé devient alors négligeable après quelques heures.

Un réservoir cylindrique en PVC de 3 cm de diamètre est positionné sur la face supérieure du corps d'éprouve au droit de l'un des deux aciers. Il est enfoncé de quelques millimètres dans le mortier encore frais au moment du coulage ; l'étanchéité du réservoir est complétée par l'application d'un cordon de résine époxy à l'interface plastique-mortier après prise. Ce réservoir est ensuite rempli d'une solution chlorurée.

Une réservation cylindrique de 1 cm de diamètre et 1,5 cm de profondeur est réalisée au centre de ce réservoir comme illustrée sur la Figure IV-37. Cette réservation permet d'accélérer le processus de diffusion des chlorures vers l'acier en diminuant localement l'enrobage à 5 mm. Une telle réduction d'enrobage peut se produire de manière accidentelle sur des ouvrages de grande hauteur comme des fondations profondes ou des ouvrages de soutènement (partie 4).

On reprend ici la formulation de mortier décrite en début de chapitre et explicitée dans le Tableau IV-2 ; de ce fait les propriétés physiques de transfert des chlorures sont connues. Le corps d'éprouve est placé en cure humide pendant 28 jours pour stabiliser les propriétés de transfert. Il est ensuite placé dans une enceinte climatique pendant toute la durée de l'essai afin de maintenir une humidité relative supérieure à 90% et une température constante de 20°C. Le degré de saturation du béton est alors suffisamment élevé pour négliger le transport des chlorures par advection. De plus, la température a été choisie de façon à respecter les conditions de mesure du comportement électrochimique de l'acier actif implanté dans le modèle multi-physique [63]. Par la suite, le réservoir est rempli d'une solution de chlorure de sodium à 200 g/L ; une concentration élevée, typique des concentrations extrêmes rencontrées dans le cas de l'exposition aux fondants routiers, a été choisie pour accélérer le processus de transfert des chlorures jusqu'à l'armature.

Afin d'éviter les dérives des mesures de potentiel associées aux électrodes de référence usuelles, on utilise ici une électrode métallique collée au moyen d'un gel ionique adhérent au centre de l'éprouvette. L'utilisation de ce type d'électrode génère des mesures de potentiel d'une très grande stabilité, en particulier sur les bétons non saturés car on s'affranchit de la nécessité de mouillage de la surface. Cette électrode est connectée électriquement aux aciers via un potentiostat-galvanostat BioLogic® VMP3 multivoies permettant de mesurer au cours du temps le potentiel des aciers, noté E_{WE} [V], en surface du béton. Pour faciliter l'interprétation des mesures, les potentiels mesurés sont exprimés par rapport à l'électrode $Ag - AgCl$. Le courant galvanique échangé entre les deux tronçons d'acier, noté I_g [A], est également monitoré via une voie d'acquisition du potentiostat précité, configurée en mode ZRA (Zero Resistance Ammeter). À la différence de la mesure de potentiel, une mesure de courant de ce type est impossible dans le cadre d'un diagnostic corrosion car le ferrailage est généralement continu ; cependant, cette discontinuité peut être introduite facilement en laboratoire. Cet observable présente l'avantage de caractériser sans ambiguïté le démarrage d'activité de corrosion car elle quantifie directement un flux d'électrons généré par le système de corrosion.

Ces deux observables électrochimiques, E_{WE} et I_g , sont enregistrées selon un taux d'échantillonnage de 1 Hz (1 mesure par seconde) pendant une durée de 100 heures à partir de l'exposition de l'éprouvette à la solution saline. La Figure IV-38 explicite les différents branchements électriques réalisés. Des photographies du corps d'éprouve et du protocole expérimental sont présentées en Figure IV-39.

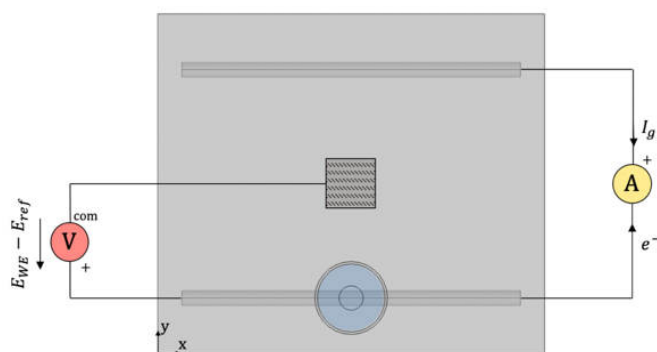


Figure IV-38 Montage électrique pour le suivi du potentiel libre des aciers et du courant échangé entre les deux armatures

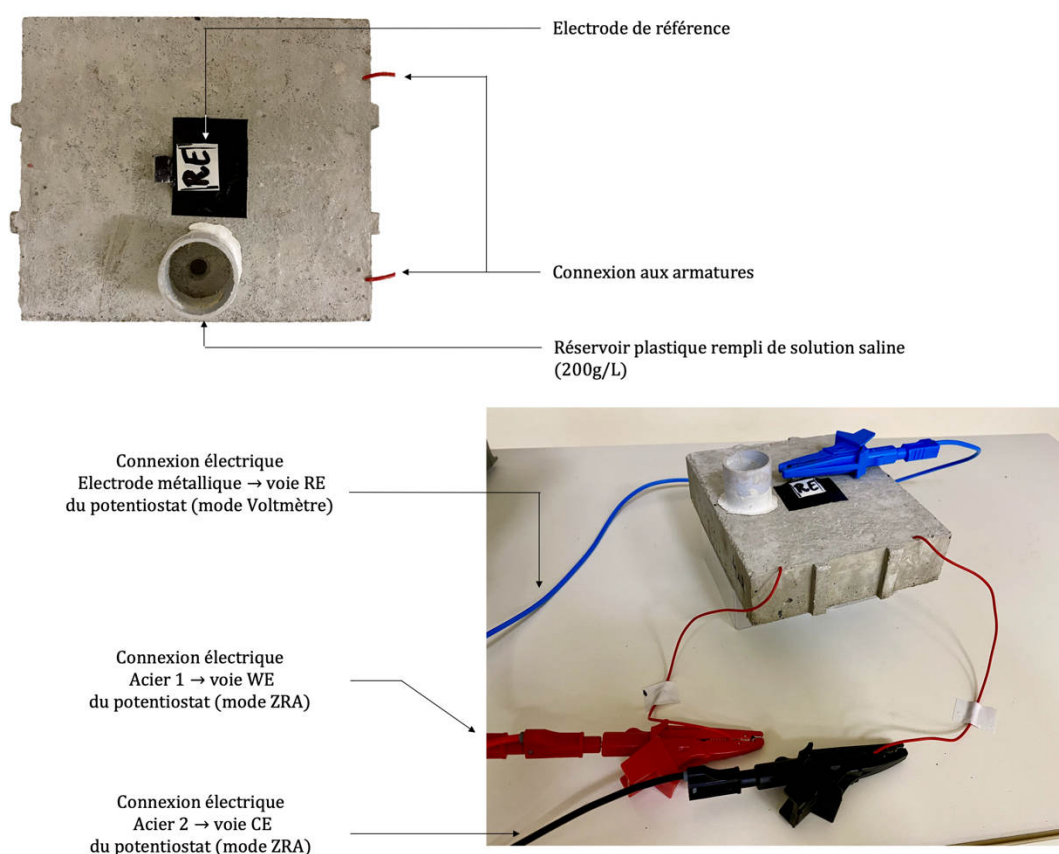


Figure IV-39 Photographies du corps d'épreuve et des branchements électriques réalisés

IV.5.2. Résultats expérimentaux et simulations numériques

Une modélisation numérique 3D de l'expérience a été réalisée en respectant exactement la géométrie du corps d'épreuve. L'objectif est de simuler numériquement le potentiel libre mesuré au niveau de l'électrode de référence à la surface du mortier, ainsi que le courant galvanique échangé entre les deux barres.

L'approche de modélisation multi-physique a été détaillée dans la section 1 de ce chapitre. Le transport des chlorures à travers le matériau cimentaire est décrit par le modèle multi-ionique en conditions

saturées utilisé dans les précédentes études. Les mécanismes électrochimiques aux interfaces acier-mortier sont modélisés par les équations de Butler-Volmer. Le couplage entre les deux physiques est réalisé grâce à la loi semi-empirique qui relie le coefficient de Tafel anodique à la concentration locale en chlorures libres. Une hétérogénéité de la concentration en chlorures le long de l'armature induit de fait un couplage galvanique entre les zones à forte concentration en chlorures libres constituant l'anode du système de corrosion et les zones à faible concentration qui sont alors polarisées cathodiquement. De plus, l'initiation d'une corrosion localisée de l'acier génère inévitablement un champ électrique associé à un gradient de potentiel dans le volume de mortier du fait la résistance ohmique entre les cellules anodiques et cathodiques. Ce champ électrique génère une action directe sur le transport des chlorures libres présents dans la solution porale ; les chlorures sont ramenés vers l'anode du système de corrosion par migration, modifiant de ce fait le comportement électrochimique local de l'acier et donc le champ de potentiel dans le volume. Il y a donc une interaction forte entre la cinétique de corrosion de l'acier et le transport des chlorures à travers le réseau poreux. La Figure IV-40 illustre le principe du mécanisme de migration des chlorures sous l'effet du champ électrique induit par l'initiation d'une corrosion localisée ; la distribution des lignes de courant et des équipotentielles résulte d'un calcul numérique 2D.

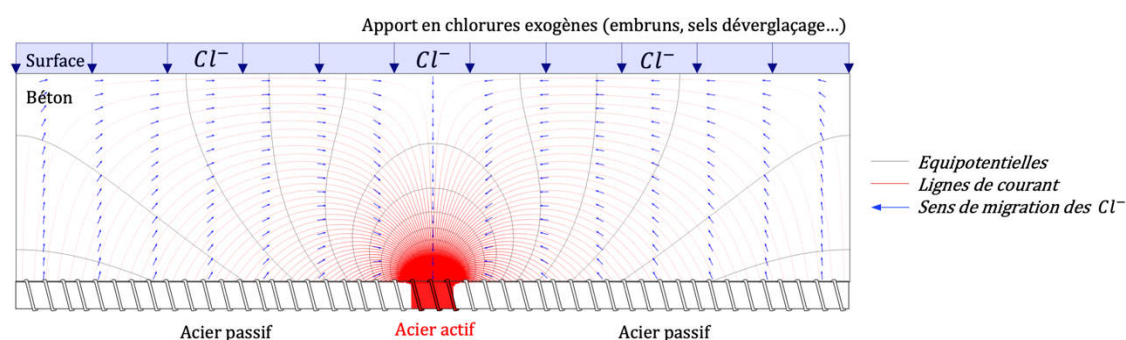


Figure IV-40 Schéma de principe du mécanisme de migration des chlorures induit par le champ électrique généré par un système de corrosion localisé

Le transport du dioxygène n'a pas été pris en compte dans ce modèle malgré un degré de saturation élevé du mortier qui aurait pu limiter son renouvellement. Cependant, la quantité de dioxygène contenue ab initio dans l'éprouvette est suffisante pour alimenter la réaction cathodique au niveau des sites passifs pendant la durée limitée du test (100 h).

La concentration en chlorures est maintenue constante au droit des faces exposées (réservoir et réservation). Les concentrations initiales des différentes espèces ioniques sont identiques à celles de la section 3. Une condition aux limites de type Neumann est imposée à toutes les interfaces acier-mortier qui sont associées à la même loi de comportement électrochimique, mais dont les paramètres sont calculés et actualisés dans le temps en fonction de la concentration locale en chlorures (Figure IV-3 et la Figure IV-4). L'absence initiale de chlorures à la surface des tronçons impose un comportement exclusivement passif et un champ de potentiel uniforme avant initiation. Le champ de résistivité du béton est directement corrélé au champ de concentration en chlorures à partir de la relation empirique (Eq. IV-33).

La Figure IV-41 synthétise les relevés expérimentaux de potentiel (à gauche) et de courant galvanique échangé (à droite), ainsi que les résultats de la simulation numérique transitoire (points) pour chaque observable électrochimique.

Au début de l'expérience, on observe un potentiel libre des aciers relativement stable de l'ordre de $-140 \text{ mV}/\text{Ag} - \text{AgCl}$, caractéristique d'un comportement passif. De plus, le courant échangé entre les deux tronçons est inférieur à $1 \mu\text{A}$, ce qui témoigne d'une absence d'activité de corrosion. Cette phase d'incubation correspond à la diffusion pure des chlorures à travers le matériau.

A partir de 28 heures, la concentration en chlorures libres dépasse le seuil critique (autour de 0,5%), modifiant de ce fait le comportement électrochimique de l'acier au droit du réservoir ; une activité de corrosion est alors détectée. Le courant galvanique augmente brutalement et atteint près de $30 \mu\text{A}$ en moins de 7 heures. De façon analogue, le potentiel libre chute brutalement de 220 mV sur la même période de temps. Dans la suite de l'essai, on observe un ralentissement de ces effets transitoires et une stabilisation progressive des observables : le potentiel diminue de 50 mV supplémentaires et le courant augmente de $15 \mu\text{A}$ au cours des 65 h restantes. Cette phase correspond à la propagation de la corrosion au cours de laquelle le site actif continue de s'étendre sur la barre provoquant l'oxydation du fer et la précipitation de produits de corrosion plus ou moins expansifs (chapitre 2). La formation du champ électrique généré par le système de corrosion galvanique initié tend alors à confiner les chlorures sur les zones déjà activées, freinant ainsi l'activation de zones supplémentaires. Ce phénomène peut expliquer le ralentissement observé, qui peut alors être défini comme une transition entre les phases d'initiation et de propagation. La dynamique de propagation semble logiquement plus lente que la dynamique d'initiation. Compte tenu de la durée limitée de l'essai, la phase d'endommagement résultant de la fissuration de la matrice cimentaire induite par la précipitation des oxydes expansifs n'a pas été observée.

On constate une très bonne corrélation entre les données mesurées et simulées numériquement par l'approche multi-physique décrite plus haut ; les différentes phases (incubation, initiation et propagation) semblent en effet relativement bien identifiées. Ce résultat témoigne d'un degré élevé de robustesse de l'approche de modélisation numérique développée pour décrire l'initiation et la propagation de la corrosion de l'acier dans le béton.

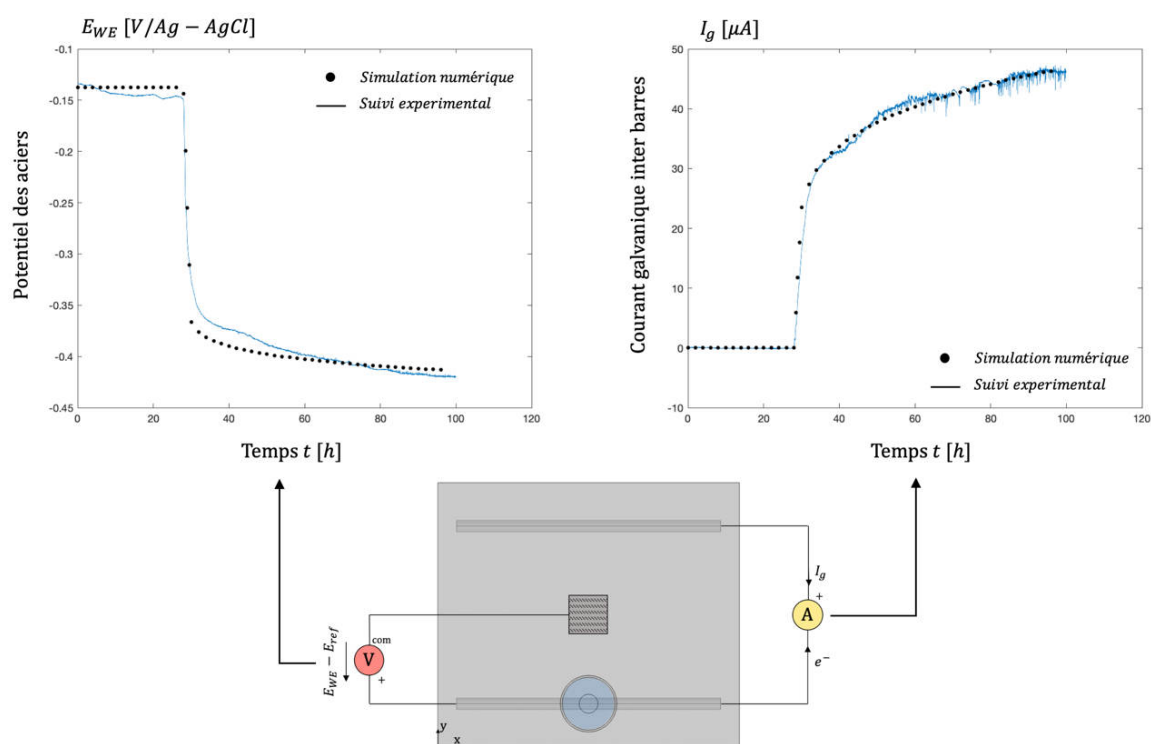


Figure IV-41 Signaux temporels de potentiel (à gauche) et de courant échangé entre les armatures (à droite) (fréquence d'échantillonnage de 1 Hz) et comparaison avec les prédictions numériques (points)

Dans le cadre d'un diagnostic, la mesure du potentiel des aciers renseigne rapidement sur l'activité de corrosion d'une structure, même si son interprétation peut s'avérer complexe dans certains cas (chapitre 1). En laboratoire, une mesure directe du courant échangé entre une barre d'acier corrodée et une barre saine ne souffre d'aucune contestation possible et permet de compléter cette analyse. Cependant, le courant de corrosion mesuré expérimentalement dans l'expérience réalisée ici est sous-estimé par rapport à la cinétique réelle du site de corrosion. En effet, toute la surface de la barre active n'est pas corrodée, il y subsiste des surfaces passives. Il existe donc des échanges de courant de corrosion au sein de cette même barre, échanges malheureusement non mesurables à l'aide d'un ampèremètre. De plus, la cinétique de corrosion doit être estimée à l'échelle du site actif de corrosion et nécessite donc l'évaluation de la surface anodique. La simulation numérique 3D permet alors d'extrapoler les données mesurées ici afin d'apporter un complément phénoménologique à cette étude.

Le post-traitement des données de simulation permet en effet de distinguer le courant échangé entre les sites anodiques et cathodiques d'une même barre (courant intra barre) du courant échangé entre les deux armatures (courant inter barres). Le courant total de dissolution du site actif correspond à la somme de ces deux courants. L'évolution temporelle du courant intra barre (en rouge) et inter barres (en bleu) a été représentée dans la Figure IV-42 (a). La distribution des lignes de courant dans le volume de l'éprouvette a également été illustrée (b) en utilisant le même code couleur ; l'épaisseur des lignes est proportionnelle à la norme de la densité de courant locale.

On remarque que le courant échangé entre le site de corrosion et les sites passifs localisés sur la même barre est plus intense que le courant échangé avec les sites passifs de la barre opposée. Ce phénomène s'explique simplement par les effets ohmiques de l'électrolyte qui pilotent la distribution du courant dans le volume de mortier. En effet, le chemin électrique entre les sites anodiques et cathodiques d'une même barre présente une résistance ohmique plus faible. La résistivité de l'électrolyte est tout d'abord bien plus faible à proximité de l'anode du fait du champ électrique qui attire les chlorures vers les zones anodiques. De plus, la distance à parcourir est bien plus courte comme on peut le voir sur la distribution des lignes de courant. De ce fait, le courant total débité par le site de corrosion est estimé ici à $153 \mu A$ au terme des 100 heures de l'essai. Le courant inter barres mesuré au cours de l'expérience ne correspond donc qu'à environ 30% du courant de corrosion total.

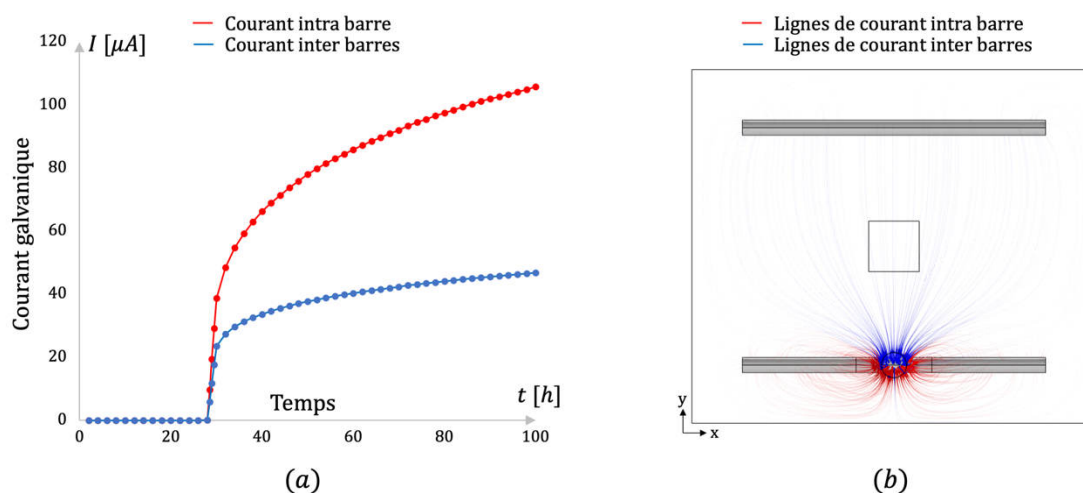


Figure IV-42 Évolution temporelle des courants de corrosion intra-barre et inter-barres (à gauche)–
Distribution des lignes de courant dans le volume de mortier (100h)

Comme évoqué, le courant total précédemment estimé numériquement doit être ramené à la surface du site de corrosion pour appréhender correctement la vitesse réelle de consommation de l'acier. A cet effet, la simulation numérique permet d'identifier la surface d'acier actif, polarisée anodiquement et échangeant avec le reste du ferrailage passif. La Figure IV-43 représente l'évolution temporelle de l'aire de la surface anodique résultant de cette simulation instationnaire (a), ainsi que l'évolution de la distribution spatiale des sites cathodiques (en bleu) et anodique (en rouge) sur la barre corrodée pour différentes échéances de temps (b) ; l'autre armature n'est pas représentée car elle reste entièrement passive durant l'essai. La Figure IV-44 complète la figure précédente en précisant l'évolution du champ du coefficient de Tafel anodique β_a à la surface de la barre active pour différentes échéances de temps durant la phase d'initiation (schéma à l'échelle). On rappelle que, selon la thèse développée ici dans la continuité des travaux de Chalhoub et al. [63], ce paramètre électrochimique est directement corrélé à la concentration en chlorures libres au niveau de l'interface acier-mortier et constitue le paramètre discriminant entre état actif et état passif. Ainsi, le champ surfacique du coefficient de Tafel anodique permet ici de délimiter les zones actives et les zones passives.

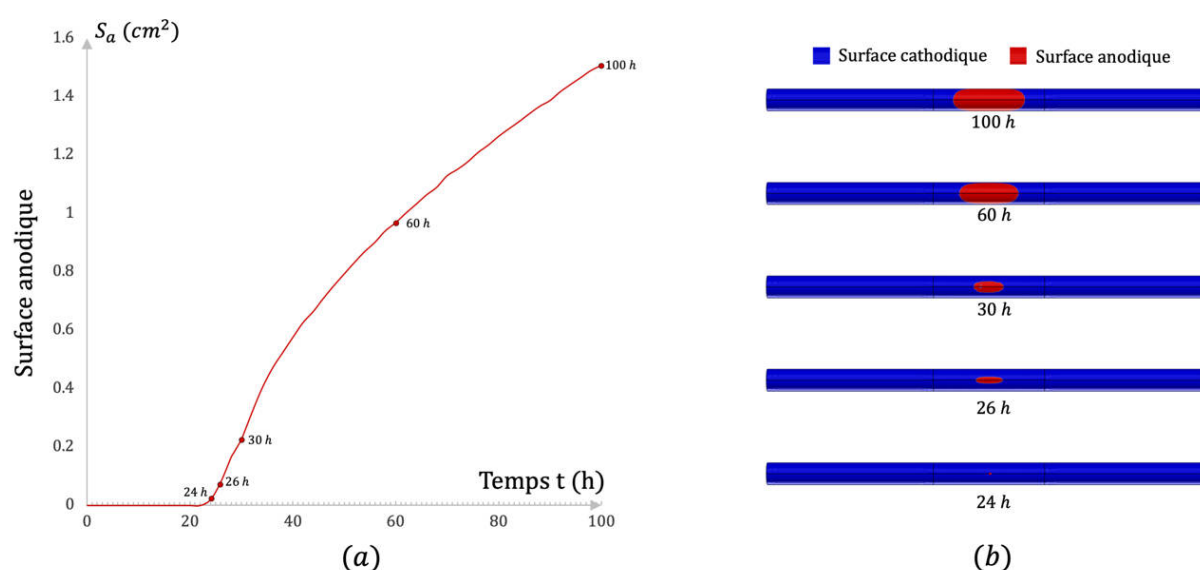


Figure IV-43 Évolution temporelle (a) et distribution spatiale (b) de la surface anodique

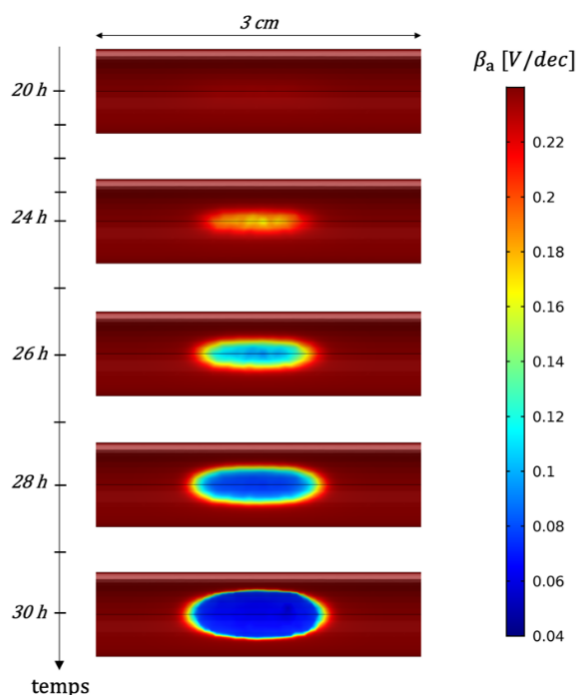


Figure IV-44 Évolution du champ surfacique de la pente de Tafel anodique sur la barre d'acier active pour différentes échéances de temps

On observe ici que le seuil critique en chlorures (autour de 0,5% par rapport au poids de liant) est atteint localement après environ 24 h de diffusion naturelle des chlorures à travers le matériau. L'acier actif ne représente cependant que $0,02 \text{ cm}^2$ (petite ellipse rouge au centre de l'acier sur la Figure IV-43). Pour cette échéance de temps, l'activité de corrosion n'est pas détectable expérimentalement même si le comportement électrochimique de l'acier n'est plus uniforme (Figure IV-44). Le coefficient de Tafel anodique diminue en effet de quelques dizaines de millivolts par rapport à l'état passif (240 mV/dec) modifiant de ce fait le comportement électrochimique de l'acier avec notamment une augmentation de i_{corr} et une diminution de E_{corr} . Cependant, la différence de potentiel entre cette surface active naissante et le reste de l'acier toujours à l'état passif n'est pas suffisante pour engendrer un courant mesurable entre les barres.

La transition d'un comportement passif vers un comportement actif de l'acier se poursuit progressivement avec l'apport de chlorures qui migrent de plus en plus rapidement vers l'anode. La surface anodique est multipliée par 4 en seulement deux heures (soit $0,08 \text{ cm}^2$) et le courant échangé entre les sites anodiques et cathodiques commence à augmenter. Cependant, au cours de l'essai, l'activité de corrosion n'est réellement détectée qu'à partir de 28 h de diffusion pure des chlorures par la mesure conjointe du potentiel et du courant inter barres ; selon la simulation, le site anodique ellipsoïdal mesure alors près de $0,16 \text{ cm}^2$. Après 30 h, le coefficient de Tafel anodique chute localement au centre du site actif, à des valeurs communément rencontrées dans la littérature scientifique autour de 50 mV/dec (Tableau I-4)

La Figure IV-45 explicite l'évolution temporelle de la densité de courant moyenne au niveau du site anodique. La cinétique est maximale au début du processus de corrosion ($277 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ après 30 h) car la surface anodique est très faible devant la surface cathodique. Même si le courant total généré par le site actif augmente au cours du temps, la vitesse de consommation moyenne de l'acier décroît avec l'augmentation progressive de la surface anodique. A la fin de l'expérience, la zone active estimée

numériquement représente une surface de $1,5 \text{ cm}^2$ et la densité de courant de corrosion moyenne est alors évaluée à près de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La durée de l'essai est cependant trop courte pour pouvoir vérifier cette cinétique de corrosion par une analyse destructive consistant à mesurer la masse de l'acier perdue au cours du processus de corrosion.

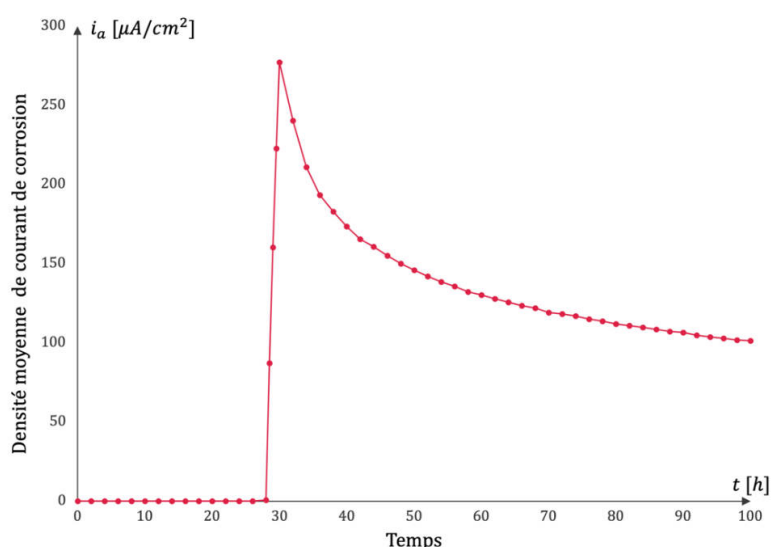


Figure IV-45 Évolution temporelle de la densité de courant moyenne au niveau du site de corrosion

Comme évoqué dans le chapitre 1, cette densité de courant de corrosion correspond à une moyenne sur la surface du site actif. En réalité, la cinétique d'oxydation du fer et de réduction du dioxygène n'est pas uniforme le long de l'armature du fait de la résistivité de l'électrolyte. La distribution spatiale simulée de la densité de courant normal à l'interface acier-mortier est tracée le long de l'armature corrodée (fibre supérieure) pour 3 échéances de temps, respectivement après 30 h, 50 h, et 100 h d'exposition (Figure IV-46).

Comme observé précédemment dans d'autres études de cette thèse, le courant local est maximal aux interfaces entre l'acier actif et l'acier passif, zones où la distance à parcourir par les porteurs de charges ioniques est la plus courte. Le courant local aux interfaces peut être directement associé à l'expansion latérale du site de corrosion. À l'inverse le courant local au centre du site anodique est plus faible car le centre de la zone active échange avec les zones passives les plus éloignées. Ce courant est directement relié à l'expansion en profondeur du site de corrosion, contribuant à réduire la section d'acier. Par conséquent, la progression du site actif apparaît plus rapide en surface qu'en profondeur.

On remarque que la cinétique de corrosion locale évolue également dans le temps. La diminution des vitesses de dissolution latérale V_x et transversale V_y s'explique par l'augmentation de la taille du site actif, qui agit sur le ratio surfacique anode-cathode. Cependant, cette diminution ne s'opère pas au même rythme pour les 2 composantes et on observe une augmentation du rapport des vitesses de corrosion V_z/V_y . En effet, au début du processus de corrosion, l'expansion latérale est près de 2,5 fois plus rapide que l'expansion transversale alors que le rapport des vitesses n'est que de 1,8 à la fin de l'essai. Ce phénomène peut s'expliquer par la redistribution des chlorures qui sont ramenés vers le centre du site anodique, conduisant localement à une baisse conjuguée de la résistivité et du coefficient de Tafel anodique.

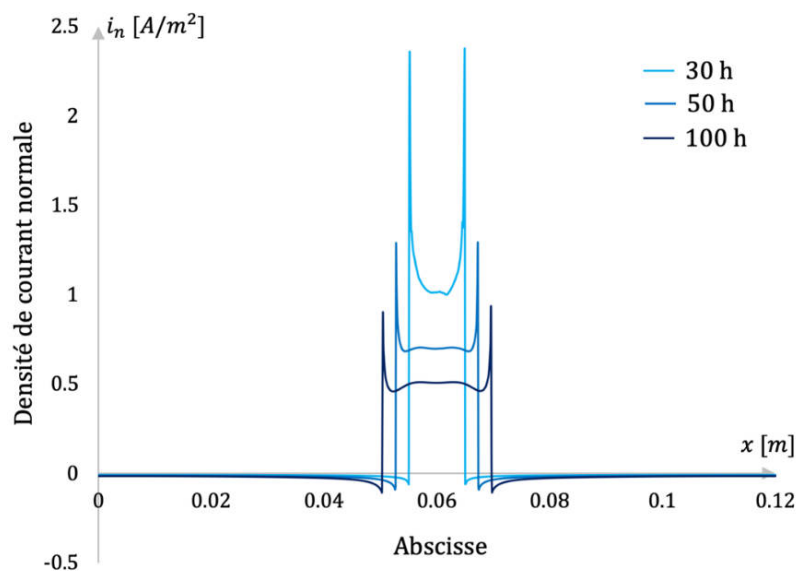


Figure IV-46 Distribution de la densité de courant normale le long de l'armature corrodée à 30h, 50h et 100h après le début de l'exposition à la solution saline

En s'appuyant sur un essai en laboratoire, cette section a démontré qu'un modèle multi-physique basé sur le couplage entre transport des chlorures à travers le matériau cimentaire et réactions électrochimiques aux interfaces, s'est avéré robuste pour prédire les phases d'initiation et de propagation de la corrosion. Par extrapolation, le modèle a été utilisé pour proposer une analyse phénoménologique complémentaire. Le but de cette analyse est aussi de montrer que la simulation numérique 3D peut permettre d'extrapoler les données mesurées dans le but d'élargir le diagnostic corrosion des structures auscultées et d'estimer ainsi des grandeurs non accessibles aux moyens métrologiques actuels (surface corrodée, vitesse de corrosion locale...).

IV.6. Étude expérimentale et numérique de la redistribution des chlorures induite par le champ électrique généré par un système de corrosion localisée de l'acier dans le béton

La partie précédente a montré qu'il était possible de prédire, numériquement et de façon robuste, l'initiation de la corrosion par les chlorures et d'estimer ensuite sa propagation sur le ferrailage. Cette dernière section a pour objectif de compléter l'étude précédente par une analyse approfondie du phénomène de redistribution des chlorures sous l'action du champ électrique généré par la dépassement locale de l'acier. Les chlorures sont en effet attirés par l'anode du système de corrosion et les sites cathodiques situés à proximité sont ainsi partiellement décontaminés (Figure IV-40). Dans le cadre d'un diagnostic de corrosion, ce phénomène permet d'expliquer que deux carottes prélevées dans une zone exposée aux embruns, éclaboussures marines ou autres sels fondants routiers peuvent présenter des profils de concentrations en chlorures significativement différents alors même que les conditions d'exposition semblent identiques.

Le dispositif expérimental décrit en section 5 de ce chapitre ne permet pas de mettre en évidence ce phénomène de redistribution des chlorures car la quasi-totalité des chlorures présents dans l'éprouvette est localisée à proximité du site de corrosion au moment de sa création. Ce type d'expérience rend compte par exemple de l'effet d'un défaut local d'enrobage dans une structure réelle. En l'absence de défaut d'enrobage et autres effets géométriques spécifiques, le front de pénétration de chlorures étant relativement homogène comme en attestent les observations en laboratoire et sur site, des armatures situées à une même profondeur présentent sensiblement le même risque d'initiation de la corrosion. Une fois la corrosion initiée localement, il convient alors de mieux comprendre la phénoménologie de redistribution des chlorures sous le champ électrique créé par un essai spécifique.

IV.6.1. Présentation du protocole expérimental

L'objectif de cette section consiste à élaborer un protocole expérimental permettant de reproduire en laboratoire un front de diffusion homogène des chlorures conduisant à une initiation locale de la corrosion de l'acier et d'observer le phénomène de redistribution subséquent.

La campagne expérimentale est séparée en deux phases successives :

- La **Phase 1** qui consiste à générer dans un spécimen un front de pénétration homogène des chlorures jusqu'à initiation locale de la corrosion d'une barre d'acier. Compte tenu des échéances très courtes, l'application d'un champ électrique externe permet d'accélérer le processus de transport des chlorures à travers le béton par migration. Se pose alors la question de la représentativité de ce protocole, l'objectif étant de reproduire au mieux la corrosion d'une structure réelle par des chlorures exogènes.
- La **Phase 2** au cours de laquelle les chlorures sont redistribués sous l'action du champ électrique généré par le système de corrosion créé en phase 1. L'objectif de cette phase est d'apprécier expérimentalement la redistribution des chlorures par une série de mesures électrochimiques.

Le corps d'épreuve utilisé est une éprouvette prismatique en mortier de dimension $28 \times 7 \times 7 \text{ cm}^3$ traversée en son centre par une armature HA10 de 24 cm de longueur. L'acier est attaché à des fils de nylon fixés au moule afin d'éviter l'utilisation de cales en plastique (Figure IV-47); un enrobage de

3 cm est assuré avec la face supérieure. Un fil de cuivre a été soudé à l'étain afin d'établir une connexion électrique avec l'acier pour la mesure des observables électrochimiques.

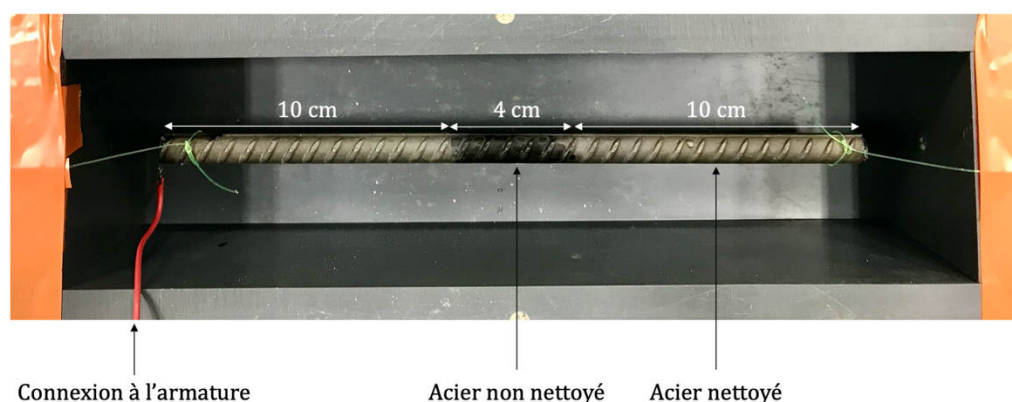


Figure IV-47 Photographie du corps d'épreuve avant coulage ; la zone centrale n'a pas été nettoyée sur une longueur de 4 cm

Un réservoir rectangulaire en PVC, dont les dimensions intérieures correspondent aux dimensions du corps d'épreuve, est maintenu contre les parois en partie supérieure du corps d'épreuve à l'aide de serre joint. Un adhésif silicone est ensuite appliqué sur toutes les jointures entre le réservoir et l'éprouvette afin d'en assurer la fixation et l'étanchéité à l'eau. Des photographies du corps d'épreuves sont présentées plus bas dans la figure 48.

La formule de mortier utilisée, explicitée dans le Tableau IV-2, est identique à celle utilisée dans les sections précédentes afin de conserver les mêmes propriétés physiques de transfert des chlorures. Le corps d'épreuve est placé en cure humide pendant 28 jours pour stabiliser les propriétés de transfert. Il est ensuite placé dans une enceinte climatique pendant toute la durée de l'essai afin de maintenir une humidité relative supérieure à 90% et une température de 20°C. De ce fait, le degré de saturation du béton est suffisamment élevé pour négliger le transfert des chlorures par convection. Le réservoir est par la suite rempli d'une solution de chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$)_{aq} dosée à 35 g/L, représentative des conditions d'exposition marine.

IV.6.1.1.Phase 1 : Migration des chlorures et initiation de la corrosion

Dans la littérature scientifique, de nombreux protocoles de corrosion accélérée sont basés sur le principe de migration des chlorures à travers une éprouvette de béton mise en contact avec une solution saline [196], [197]. Dans ces dispositifs expérimentaux, un champ électrique est imposé par l'intermédiaire d'un générateur entre une contre-électrode externe plongée dans la solution saline et l'armature à corroder. Ces protocoles de corrosion accélérée induisent inévitablement une très forte polarisation anodique de l'acier qui est directement relié à la borne positive du générateur. Compte tenu des surtensions appliquées (plusieurs volts voire dizaines de volts), l'électrolyte autour de l'acier est profondément modifié par la redistribution des ions initialement présents ainsi que la formation de nouvelles espèces comme les cations métalliques provenant de l'oxydation du fer. Au moment de l'initiation de la corrosion, l'interface acier-béton n'est alors plus représentative d'une structure réelle.

Ce problème peut cependant être résolu en utilisant deux électrodes externes au corps d'épreuve ; l'acier n'est alors plus directement connecté au circuit de migration. Dans l'essai présenté ici, la borne négative du générateur (cathode) est connectée à un treillis de titane MMO découpé aux dimensions du réservoir et plongé dans la solution saline. Une électrode métallique est ensuite collée par l'intermédiaire d'un gel

ionique adhésif sur la face inférieure de l'éprouvette et reliée à la borne positive du générateur (anode). On note tout de même que le champ électrique généré pour la migration des chlorures induit un léger phénomène de courant vagabond et donc nécessairement une polarisation de l'acier. Comme vu au chapitre 3, il est possible de quantifier cette polarisation en s'appuyant sur une modélisation numérique 3D (cf. section IV.6.2.2). La durée de cette phase ainsi que l'intensité du courant injecté par le générateur seront explicitées plus bas dans cette section.

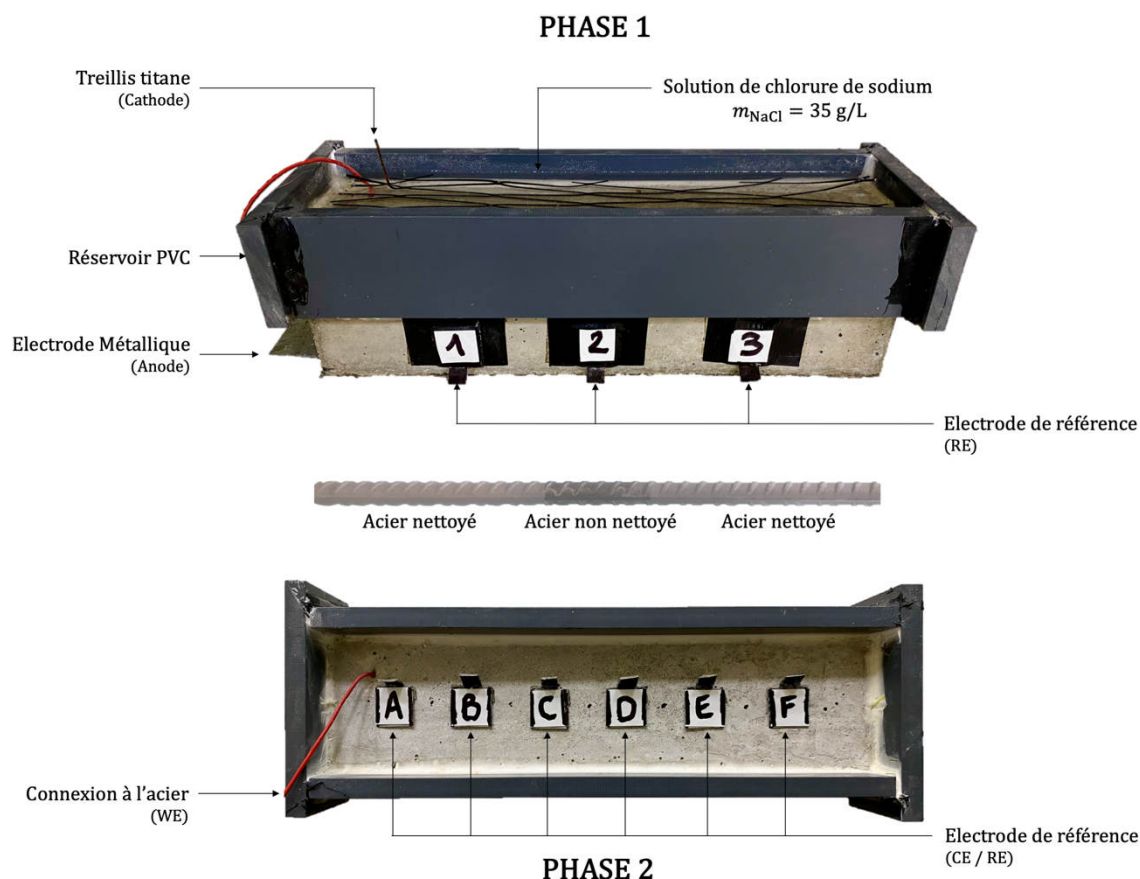


Figure IV-48 Photographies du corps d'épreuve pour les deux phases de l'expérience

À la différence de l'expérience précédente, une inconnue demeure sur la localisation de la zone de dépassivation de l'acier où la concentration en chlorure libres dépassera localement le seuil d'initiation. En effet, cette zone n'est pas prédéfinie car ce type de protocole induit un front de chlorures relativement uniforme à la surface de l'acier. Une façon efficace de contrôler la zone d'initiation peut consister à isoler une partie de l'acier en appliquant par exemple une résine époxy pour circonscrire la zone d'initiation de la corrosion. Cependant, cette technique réduirait la surface électrochimique disponible pour les réactions de corrosion et, de ce fait, la cinétique de dissolution de l'acier serait considérablement affectée. De plus, l'isolation électrique des zones protégées modifierait le champ électrique naturel induit par la formation des macrocellules de corrosion ; la redistribution des chlorures présents dans le volume de mortier ne serait alors plus représentative de la réalité.

Pour éviter ces problèmes, la méthode proposée dans cette étude consiste à traiter préalablement une partie de l'armature afin d'en améliorer sa résistance à la corrosion sans pour autant pénaliser ses

capacités d'échanges cathodiques, et ainsi de contraindre la dépassement de l'acier dans une zone non traitée. Dans la littérature scientifique, de nombreux auteurs ont montré que l'état de surface de l'acier pouvait avoir une influence notable sur le seuil d'initiation en chlorures [198]–[200]. Les armatures entreposées sur chantier pour constituer les cages d'armatures d'éléments en béton coulés in situ sont généralement recouvertes d'une couche d'oxydes qui se superpose à la couche de calamine issue du processus de fabrication des armatures en acier (laminage à chaud). Lors de l'entreposage extérieur des aciers, la couche de calamine se recouvre alors d'une couche d'oxydes de fer plus ou moins homogène. Cette couche de calamine combinée à d'éventuels produits de corrosion atmosphérique présente le plus souvent de multiples défauts (fissures, crevasses...) propices à l'initiation d'une corrosion cavernueuse locale et constituant des chemins préférentiels pour la pénétration des chlorures. La présence de cette couche irrégulière à la surface de l'acier au moment du coulage semble donc favoriser le processus de dépassement de l'acier. De nombreux auteurs ont montré que l'élimination de cette couche par différentes méthodes comme un polissage mécanique ou encore un décapage chimique à l'acide [201] permettait la formation d'une couche de passivation plus épaisse et plus dense que celle obtenue avec un acier non-traité. De ce fait, un traitement de surface conduit à une augmentation de la résistance à la corrosion de l'acier avec un seuil critique d'initiation C_{crit} plus grand. Dans le cas de la formulation de mortier adoptée ici (Tableau IV-2), une armature brute présente un seuil critique d'amorçage de la corrosion par les chlorures de l'ordre de 0,5% en masse de ciment alors que le seuil C_{crit} est supérieur à 2% lorsque la couche de rouille et de calamine est préalablement décapée à l'acide selon le protocole ISO 8407 [70].

Dans cette étude, un décapage chimique selon le protocole ISO 8407 a donc été mis en œuvre pour traiter uniquement une partie de l'armature. Ainsi, la zone centrale n'a volontairement pas été nettoyée sur une longueur de 4 cm afin d'y favoriser l'initiation de la corrosion (Figure 48).

Le traitement de surface employé modifie naturellement le comportement électrochimique de l'interface acier-électrolyte par rapport à la loi de comportement décrite dans le chapitre 1. Le comportement électrochimique de l'acier passif décapé, au contact du mortier, a ainsi été caractérisé expérimentalement par un essai de polarisation par échelons potentiostatiques. Ce protocole est décrit dans le chapitre 3 pour la détermination du comportement de l'acier des palplanches au contact des différents prélèvements de sol.

Le corps d'épreuve utilisé à cet effet est une éprouvette cylindrique de 8 cm de diamètre et 16 cm de hauteur ; une armature HA10 préalablement nettoyée à l'acide est positionnée au centre du spécimen avant coulage du mortier ; la formule du matériau cimentaire est identique à celle utilisée pour l'éprouvette prismatique. Après une période de cure de 28 jours, l'éprouvette est immergée dans l'eau et entourée d'un grillage titane utilisé comme contre-électrode pour polariser l'acier (électrode de travail). Une électrode de référence $Ag - AgCl$ plongée dans l'eau complète cette configuration de mesure à 3 électrodes. Une éprouvette témoin avec un acier brut (acier tel que reçu) est également confectionnée afin d'apprécier l'influence du traitement de surface sur le comportement électrochimique de l'acier. La cellule électrochimique ainsi constituée est illustrée par la Figure IV-49.

La Figure IV-50 présente les courbes de polarisation de l'acier décapé (à droite) et brut (à gauche) obtenues pour 3 éprouvettes identiques ; les courbes de polarisation sont présentées ici après correction des effets de chute ohmique. Un modèle de Butler-Volmer est ajusté sur ces points expérimentaux et les 4 paramètres électrochimiques du modèle sont précisés pour chaque courbe ajustée.

Au-delà de l'augmentation de sa résistance à la corrosion, le traitement de surface modifie également le comportement électrochimique de l'acier nettoyé par rapport à l'acier tel que reçu :

- Une cinétique de corrosion légèrement plus faible (-17%) ;
- Un potentiel de corrosion légèrement plus électronégatif ($-165\text{ mV}/\text{Ag} - \text{AgCl}$ contre $-140\text{ mV}/\text{Ag} - \text{AgCl}$) ;
- Un coefficient de Tafel cathodique 60% plus élevé ($180\text{ mV}/\text{dec}$ contre $115\text{ mV}/\text{dec}$) ;
- Un coefficient de Tafel anodique deux fois plus grand ($583\text{ mV}/\text{dec}$ contre $240\text{ mV}/\text{dec}$) traduisant un caractère passif beaucoup plus marqué à la suite du nettoyage.

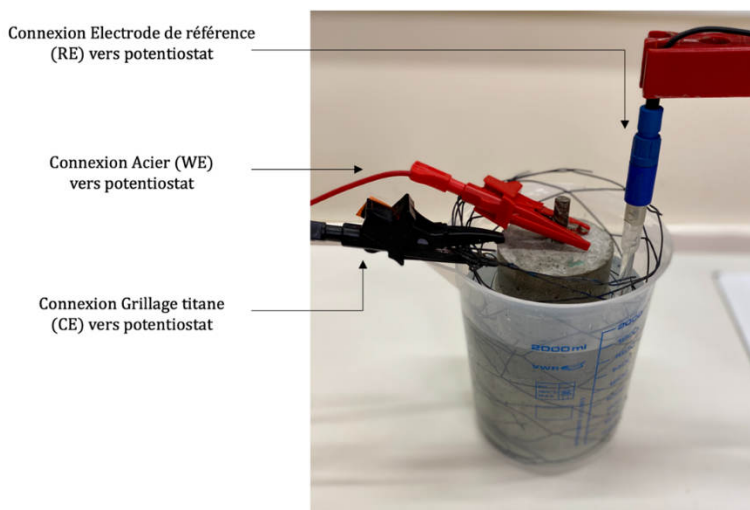


Figure IV-49 Montage expérimental pour la mesure du comportement électrochimique de l'acier dans le mortier

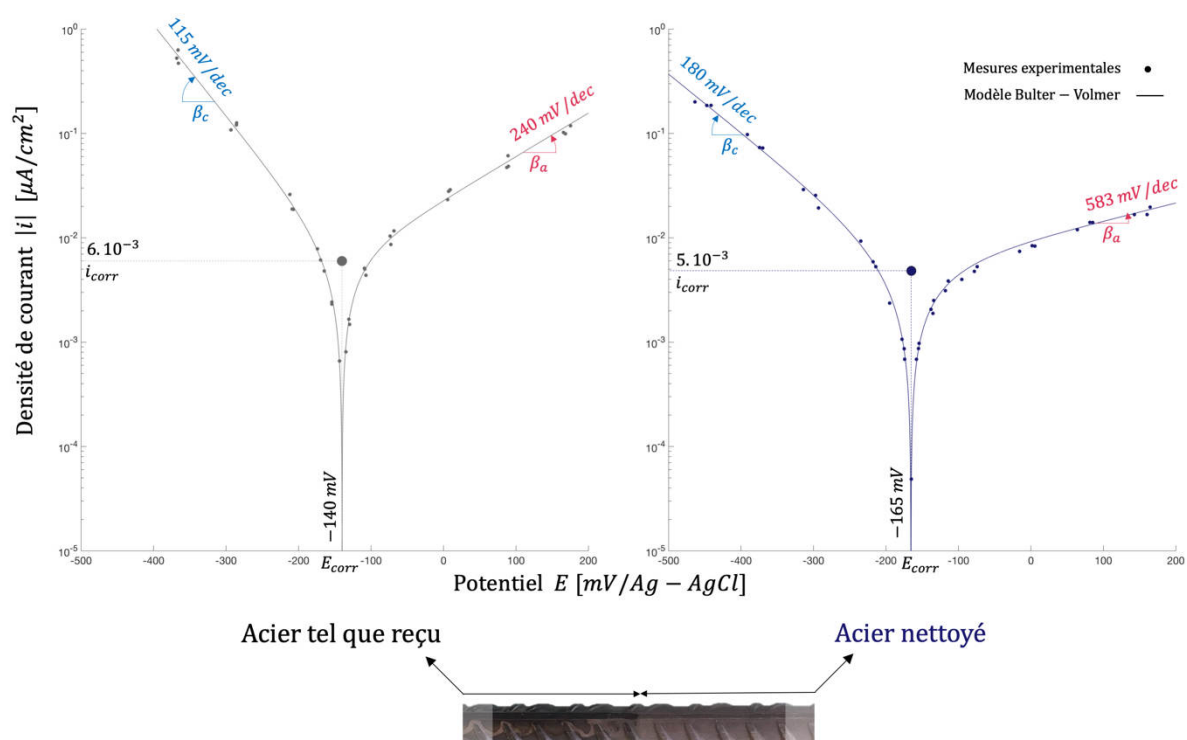


Figure IV-50 Courbes de polarisation de l'acier décapé (à droite) et brut (à gauche) et ajustement d'un modèle théorique de Butler-Volmer (trait plein)

La cinétique d'échanges électrochimiques à travers la couche passive de l'acier préalablement décapé est clairement plus lente, tant du point de vue anodique que cathodique (augmentation des 2 coefficients de Tafel). Cet effet va dans le sens d'une couche passive plus épaisse et plus dense que celle de l'acier brut. À partir des propriétés électrochimiques mesurées, on peut estimer la résistance de polarisation associée à une surtension d'origine interne (couplage galvanique) ou externe (protection cathodique) ; L'acier décapé présente alors une résistance de polarisation linéaire deux fois plus grande que l'acier brut ($1170 \Omega.m^2$ contre $563 \Omega.m^2$).

La Figure IV-51 affiche une représentation schématique du protocole expérimental de la phase 1 décrit ci-dessus ; toutes les dimensions sont précisées dans la figure. Le traitement de surface des zones latérales de l'acier permet de forcer l'initiation de la corrosion en partie centrale non nettoyée, alors même que le front de pénétration des chlorures est quasiment uniforme. L'étude précédente a montré qu'il est possible de détecter une activité de corrosion par un suivi temporel du potentiel de l'acier mesuré par rapport à une électrode de référence externe appliquée en surface du corps d'épreuve. Trois électrodes de références métalliques de dimensions $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ sont alors collées par l'intermédiaire d'un gel ionique adhésif sur une face latérale de l'éprouvette (visibles dans la Figure 48 sur la photographie du haut). La Figure IV-52 explicite le montage électrique utilisé pour mesurer le potentiel de l'acier au droit d'un capteur.

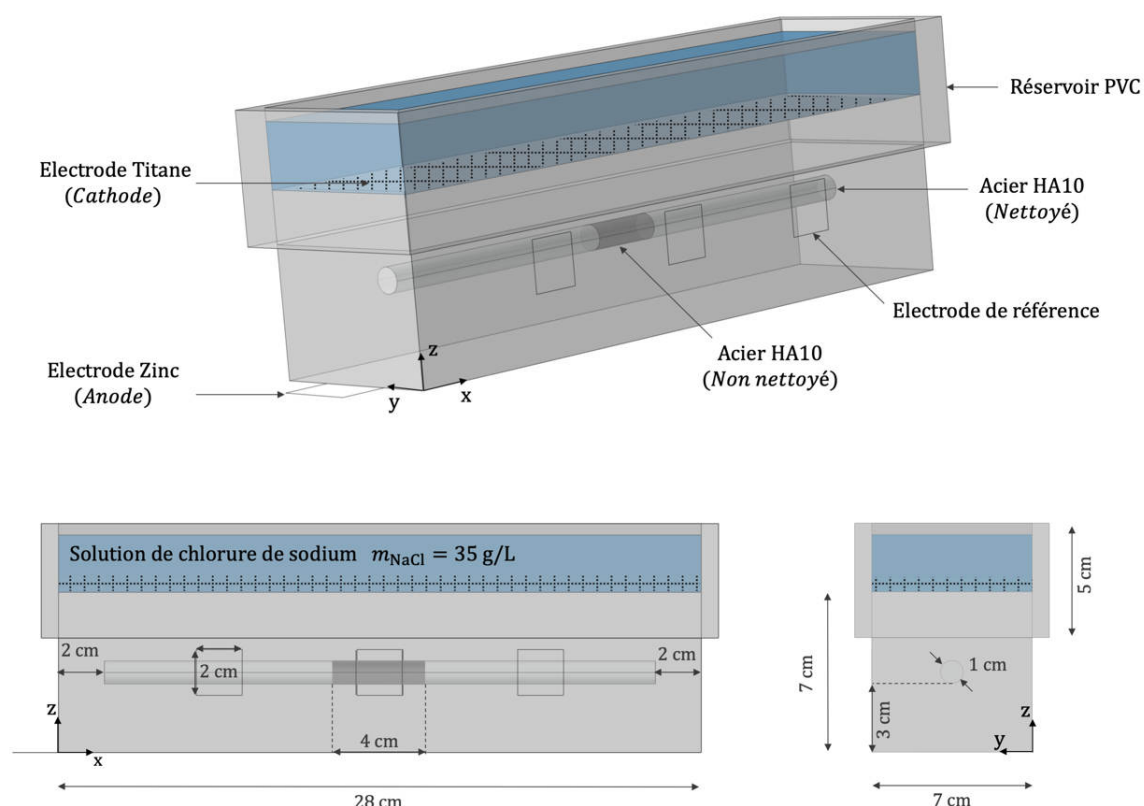


Figure IV-51 Géométrie du corps d'épreuve expérimental pour l'essai de migration des chlorures sous champ électrique (phase 1)

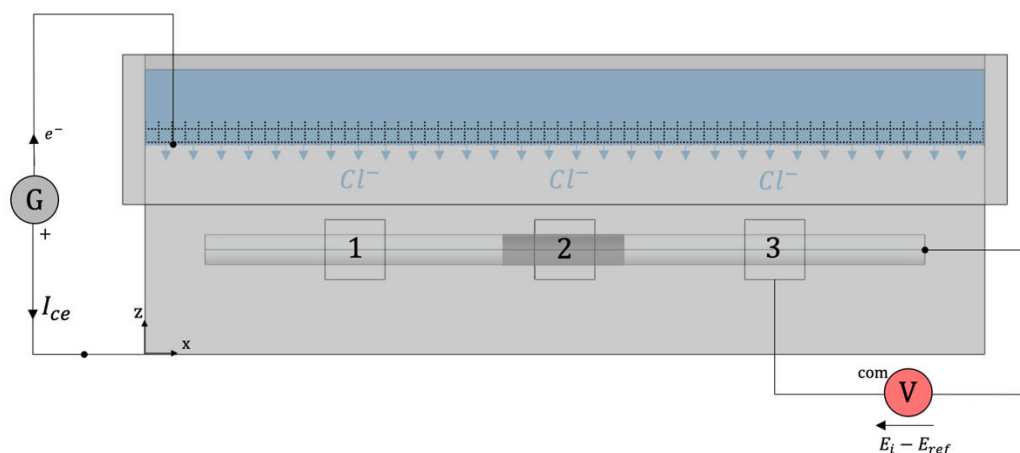


Figure IV-52 Montage expérimental de l'essai de phase 1 : migration des chlorures à travers la matrice cimentaire et suivi de potentiel

IV.6.1.2.Phase 2 : Évaluation de la redistribution des chlorures induite par le système de corrosion

Après détection de l'initiation de la corrosion par mesure de potentiel, le générateur utilisé pour la migration des chlorures est débranché et le réservoir est entièrement vidé de la solution saline. Au cours de cette phase, l'acier n'est donc plus polarisé par le champ électrique externe et les chlorures commencent à se redistribuer sous l'action du champ électrique interne généré par le système de corrosion initié lors de la phase 1. L'objectif de la phase 2 est de développer un dispositif expérimental original permettant de quantifier de façon non destructive le phénomène de redistribution des chlorures au cours du temps.

On rappelle que la concentration en chlorures libres affecte directement la résistivité de l'électrolyte ainsi que le comportement électrochimique de l'interface acier-béton. De ce fait, afin de quantifier de façon indirecte l'évolution du champ de concentration en chlorures dans le volume de matériau (redistribution spatiale), on propose ici de suivre 2 observables électrochimiques extraites de différents essais de polarisation conduits périodiquement sur la barre l'acier et réalisés selon différentes configurations géométriques :

- mesure expérimentale de la résistance ohmique apparente locale ;
- mesure des résistances de polarisation apparentes locales (anodique et cathodique).

Les tests périodiques de polarisation sont réalisés au moyen de 6 électrodes métalliques externes (notées de A à F sur la photographie de la figure 48) disposées sur la face supérieure de l'éprouvette en différents points régulièrement espacés le long de l'armature. L'évolution temporelle du champ de résistance apparente mesuré via ces 6 électrodes permet d'apprécier expérimentalement la redistribution des chlorures. La disposition précise de ces électrodes est explicitée dans le schéma de la Figure IV-53 : six électrodes carrées de 2 cm de côté sont collées sur la face supérieure du corps d'éprouve avec un espacement régulier de 2 cm. Le montage électrique utilisé pour la mesure de la résistance ohmique et des résistances de polarisation est illustré par la Figure IV-54 ; les électrodes sont distinguées les unes des autres par une lettre de A à F. Dans cette cellule électrochimique à 2 électrodes, l'acier correspond à l'électrode de travail et l'électrode métallique est utilisée à la fois comme contre-électrode et électrode de référence. On note que la résistance de polarisation de l'électrode est très faible en comparaison de la résistance de polarisation de l'acier (passif ou actif). De ce fait, cette électrode peut être considérée

comme une électrode impolarisable ; son potentiel n'est alors pas affecté lors des essais de polarisation anodique ou cathodique. Les observables sont donc évalués au droit de chaque électrode pour différentes échéances de temps ; consécutivement à 0, 1, 5, 10, 50, 100 et 200 jours après la fin de la phase 1 (noté t_1). Le protocole de mesure de ces résistances extraites d'essais de polarisation est décrit dans le chapitre 3. Les valeurs de résistance ohmique apparente sont déduites ci-après des réponses instantanées à des tests de polarisation galvanostatiques. Les valeurs de résistances de polarisation apparentes sont calculées à partir des réponses asymptotiques. Le montage de phase 2 est illustré par la photographie du bas de la figure 48.

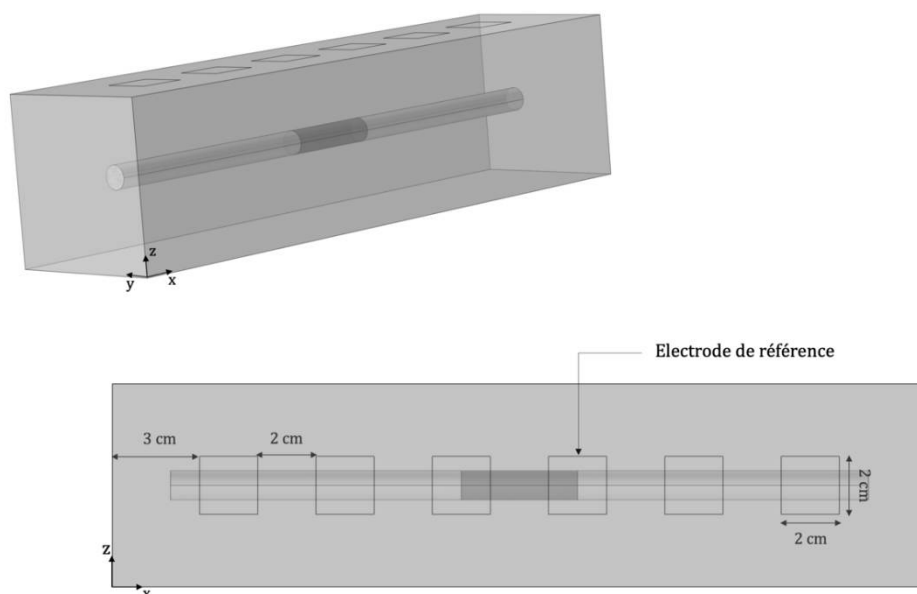


Figure IV-53 Géométrie du corps d'épreuve pour la mesure des champs de résistance ohmique apparente et de résistances de polarisation apparente (anodique et cathodique) (phase 2)

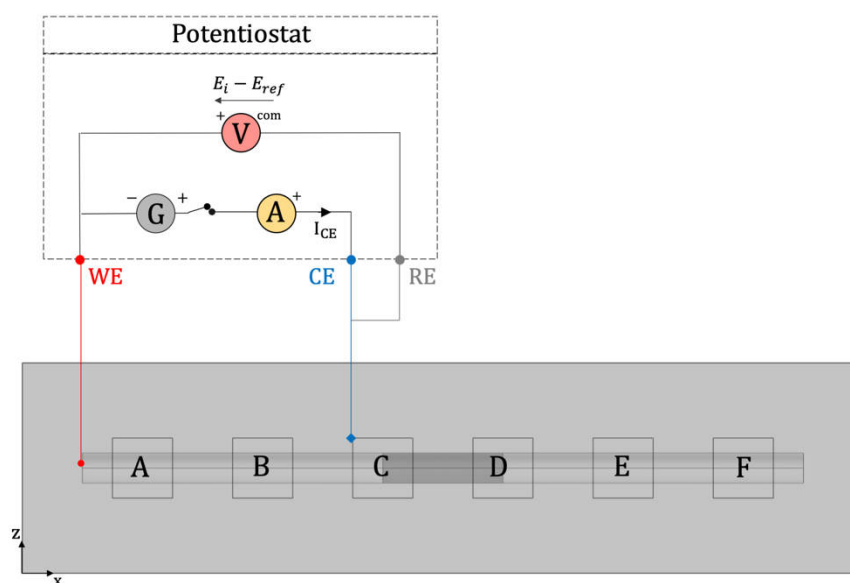


Figure IV-54 Montage électrique pour la mesure de la résistance ohmique de l'électrolyte et des résistances de polarisation apparente (phase 2)

IV.6.2. Résultats expérimentaux et simulations numériques par une approche de modélisation multi-physique

L'objectif de cette partie est de présenter les résultats expérimentaux obtenus pour chacune des deux phases de l'expérience puis de comparer les données mesurées avec les résultats des simulations numériques. Dans un premier temps, on précise l'approche de modélisation mise en œuvre ici, basée en grande partie sur le modèle multi-physique présenté en section 1. Les résultats expérimentaux et numériques de chaque phase sont par la suite exposés dans les deux sous-sections suivantes.

IV.6.2.1. Approche de modélisation numérique 3D

Pour les deux phases de l'expérience, l'approche de modélisation numérique est similaire à celle décrite dans la section IV.5.2. Un couplage multi-physique est réalisé entre le transport du courant et le transport des espèces ioniques à travers le matériau cimentaire. Le transport du courant est régi par la loi d'Ohm locale et la conservation du courant alors que le transport des espèces ioniques est gouverné par la loi de Nernst et la conservation de la masse. La formulation du matériau étant identique, les propriétés de transport et les concentrations initiales des espèces ioniques endogènes sont connues et ont été déterminées en section 2. Le comportement électrochimique des zones nettoyées de l'acier HA10 a été modélisé par l'équation de Butler-Volmer avec les paramètres électrochimiques déterminés dans la section IV.6.1.1. Compte tenu de sa résistance accrue à la corrosion par les chlorures (seuil d'initiation supérieur à 2 % en masse de liant), le comportement électrochimique de l'acier décapé est supposé ne pas être affecté par la concentration en chlorures et reste constant durant toute la durée de l'expérience. Pour la zone centrale de l'armature, le comportement électrochimique est directement piloté par la concentration locale en chlorures libres suivant la loi empirique décrite par l'équation (Eq. IV-32) à l'instar de la section IV.5.2. En effet, on ne distingue pas initialement les frontières entre aciers actif et passif pour la zone non nettoyée ; la transition de comportement électrochimique est uniquement le fruit de l'augmentation locale de la concentration en chlorures libres à l'interface acier-béton.

Quelques différences d'approche de modélisation existent cependant entre les protocoles expérimentaux relatifs aux deux étapes successives. Ces différences doivent donc être prises en compte dans leurs modèles numériques respectifs.

Pour le jumeau numérique de la phase 1, une condition aux limites de Dirichlet (concentration constante) est imposée sur la face supérieure du corps d'épreuve en contact avec la solution saline titrée à 35 g/L. La principale différence avec l'approche numérique utilisée jusqu'à présent réside dans le fait qu'un champ électrique externe est généré dans l'éprouvette au moyen d'un générateur de courant continu. Un circuit électrique est alors implanté dans le modèle numérique assurant la connexion électrique entre les deux électrodes métalliques externes. En première approximation, la résistance électronique dans ce circuit externe a été négligée devant la résistance électrolytique du mortier. Les électrons générés par l'électrode métallique collée sur la face inférieure du corps d'épreuve sont entièrement collectés par le treillis titane plongé dans la solution saline. La condition aux limites appliquée sur la face supérieure et inférieure de l'éprouvette correspond donc à l'équation ci-dessous (Eq. IV-42) :

$$\iint_{S_{CE}} i_n dS = k \cdot I_{CE} \quad \text{Eq. IV-42}$$

Où

- I_{CE} est le courant de contre-électrode imposé par le générateur [A]

- i_n est le densité de courant normal à l'interface électrode-mortier [A/m^2]
- S_{CE} est la surface électrochimique de l'électrode [= 0,196 m^2]
- k est une constante adimensionnelle égale à -1 pour la face supérieure (polarisation cathodique) et 1 pour la face inférieure (polarisation anodique)

Pour la phase 2, les deux conditions aux limites explicitées ci-dessus ne sont plus imposées au modèle car le générateur est débranché et le réservoir entièrement vidé. Le champ de concentration obtenu à la fin de la simulation de la phase 1 est utilisé comme condition initiale de cette nouvelle simulation numérique. L'approche de modélisation s'apparente alors à l'expérience de la section IV.5 dans laquelle le système de corrosion est laissé libre et génère ainsi son propre champ électrique interne par l'hétérogénéité de comportement entre la zone centrale active et les zones périphériques passives. Une simulation numérique transitoire est réalisée pendant 200 jours afin d'obtenir les champs de concentration en chlorures libres associés aux échéances de temps auxquelles les observables électrochimiques sont mesurées, soit 0, 1, 5, 10, 50, 100 et 200 jours après la fin de la phase 1.

Ces observables sont calculées numériquement à partir d'un modèle stationnaire purement électrique et électrochimique. Le transport des espèces ioniques n'est donc pas pris en compte dans ces simulations stationnaires car la mesure des résistances est réalisée sur un temps très court (moins d'une heure). Le champ de concentration en chlorures calculé au cours de la simulation transitoire pour une échéance de temps donnée est uniquement utilisé pour évaluer le champ de résistivité et le comportement électrochimique local de l'acier constituant les données d'entrée d'un modèle purement électrique. On rappelle que la résistance ohmique est évaluée expérimentalement ici à partir de la réponse instantanée à une polarisation galvanostatique et les résistances de polarisation sont calculées à partir des réponses asymptotiques à un courant de polarisation anodique ou cathodique.

Un modèle primaire de distribution du courant permet de calculer la résistance ohmique de la cellule électrochimique pour chaque position des contre-électrodes utilisées (A à F). La distribution du courant de polarisation dans le volume de mortier est alors uniquement déterminée par la loi d'Ohm et la conservation de la charge électrique. Ce type de simulation permet de reproduire la phénoménologie du transport électrique à l'instant initial de polarisation de l'acier. En effet, à l'instant initial, la capacité d'interface électrochimique agit comme un court-circuit et l'état électrochimique de l'acier ne modifie par la chute ohmique instantanée. En d'autres termes, les phénomènes électrochimiques relatifs au transfert de charge à l'interface ne sont pas perceptibles à l'instant initial. La résistance apparente dépend alors uniquement de phénomènes ohmiques induits par la résistivité de l'électrolyte et la configuration géométrique de la cellule électrochimique. Dans ce modèle primaire, des potentiels uniformes sont appliqués comme conditions aux limites de Dirichlet à la surface de la contre-électrode utilisée et à la surface de l'acier (électrode de travail) :

$$E(M) = 0 \quad M_{x,y,z} \in \Omega_{CE} \quad \text{Eq. IV-43}$$

Et

$$E(M) = \Delta E \quad \text{pour } M_{x,y,z} \in \Omega_{WE} \quad \text{Eq. IV-44}$$

Où

- ΔE est la différence de potentiel entre la contre électrode et l'électrode de travail [V] ; cette surtension est choisie de manière purement arbitraire car dans un modèle primaire il y a proportionnalité entre la surtension appliquée et le courant collecté.
- $E(M)$ est le potentiel au point du maillage $M_{x,y,z}$

- Ω_{CE} est la surface du maillage associée à la contre électrode (électrode métallique 2 cm x 2 cm)
- Ω_{WE} est la surface du maillage associée à l'électrode de travail (acier)

La valeur du courant échangé à l'instant initial, noté I_{CE} [A], résulte de l'intégration surfacique de la densité de courant normale i_n [A] produite par la contre-électrode et respectivement collectée par l'acier (en valeur absolue). La résistance ohmique de l'électrolyte $R_e(i)$ [Ω] au droit de l'électrode i s'exprime alors par la relation (Eq. IV-45):

$$R_e(i) = \frac{\Delta E}{I_{CE}} \quad \text{Eq. IV-45}$$

Avec

$$I_{CE} = \iint_{\Omega_{CE}} i_n dS \quad \text{Eq. IV-46}$$

A l'inverse, les résistances de polarisation anodique et cathodique sont calculées en utilisant un modèle secondaire de distribution du courant. En effet, ce type de simulation stationnaire permet de reproduire la réponse asymptotique du système de corrosion soumis à une polarisation anodique ou cathodique. On fait l'hypothèse que la surtension est suffisamment faible et courte pour négliger les mécanismes de transports des espèces impliquées dans les réactions électrochimiques.

Une première simulation numérique du couplage galvanique naturel permet d'estimer le potentiel libre $E_0(i)$ au droit de l'électrode i . Le potentiel au même point sous polarisation anodique $E_a(i)$ ou cathodique $E_c(i)$ est ensuite calculé au cours d'une deuxième simulation en imposant la condition aux limites suivantes au niveau de la contre-électrode considérée :

$$\iint_{\Omega_{CE}} i_n dS = k I_{CE} \quad \text{Eq. IV-47}$$

Où

- i_n est le densité de courant normal à l'interface entre le mortier et l'électrode [A/m^2]
- I_{CE} est le courant de contre-électrode imposé [A]
- k est une constante adimensionnelle qui est égale respectivement à 1 pour le calcul de $E_a(i)$ et à -1 pour $E_c(i)$

Les résistances de polarisation apparentes anodique $R_{p,a}(i)$ [Ω] et cathodique $R_{p,c}(i)$ [Ω] sont alors calculées pour chaque électrode i par les relations (Eq. IV-48) et (Eq. IV-49) comme suit :

$$R_{p,a}(i) = \frac{E_a(i) - E_0(i)}{I_{CE}} \quad \text{Eq. IV-48}$$

Et

$$R_{p,c}(i) = \frac{E_c(i) - E_0(i)}{-I_{CE}} \quad \text{Eq. IV-49}$$

IV.6.2.2. Résultats de la Phase 1 (Migration des chlorures)

L'objectif principal de la phase 1 est d'initier la corrosion de l'armature dans sa zone centrale, non décapée, par migration des chlorures contenus dans la solution saline en contact avec la face supérieure de l'éprouvette. Le protocole expérimental de la phase 1 a été présenté dans la section IV.6.1.1 sans préciser cependant la durée de l'essai, ni l'intensité du courant injecté par le générateur.

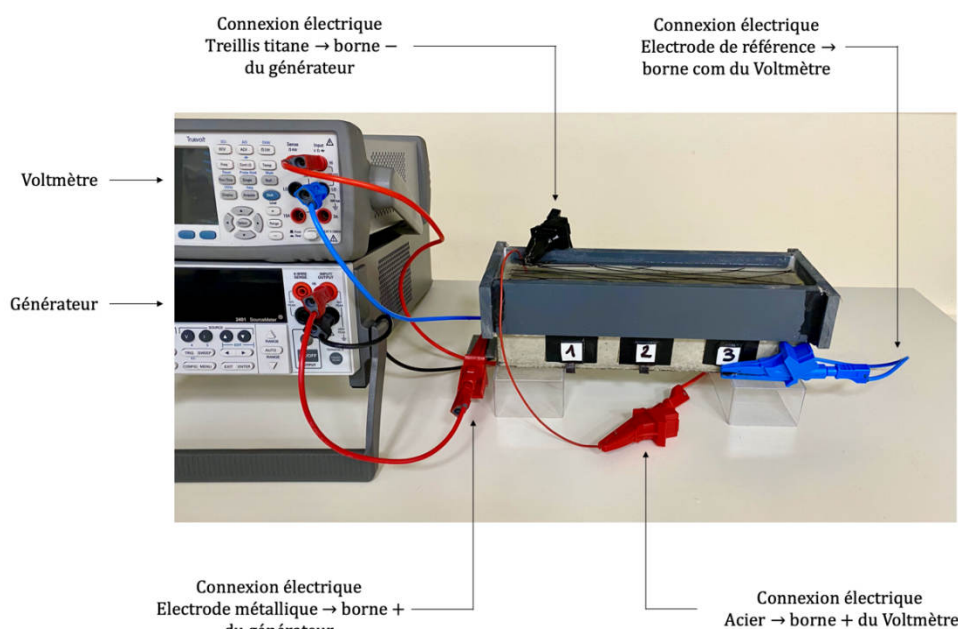


Figure IV-55 Photographie du dispositif expérimental de la phase 1

Dans le cas de la diffusion pure des chlorures, la durée de la phase d'incubation est directement liée aux conditions d'exposition (concentration de la solution saline, température...), aux propriétés de transport à travers le matériau (coefficient de diffusion, isotherme de fixation...), ou encore à l'interface acier-béton (seuil critique d'initiation). En laboratoire, la durée de cette phase a été écourtée en accélérant le transport des chlorures par un champ électrique externe imposé au moyen d'un générateur de courant ; l'intensité du courant imposé (ou la tension) ainsi que la résistivité électrique du matériau deviennent alors des paramètres supplémentaires à prendre en compte dans l'étude d'un essai de migration sous champ électrique.

On rappelle que l'originalité de ce protocole est d'utiliser deux électrodes externes à l'éprouvette, permettant de ce fait de ne pas polariser directement l'armature contrairement à ce qui est généralement rapporté dans la littérature scientifique. L'armature se polarise cependant de manière induite car elle constitue un chemin électrique préférentiel pour le courant de contre-électrode dans un milieu électrolytique résistif. La circulation de ce courant dans l'armature induit une polarisation cathodique de l'acier à l'entrée du courant et une polarisation anodique à sa sortie. La réduction du dioxygène est donc favorisée au niveau de la face inférieure de l'armature et l'oxydation de l'acier est catalysée au niveau de sa face supérieure. L'évaluation de la cinétique de corrosion induite par cet essai de migration requiert l'utilisation d'un modèle numérique 3D. Une pré-étude numérique est alors proposée dans le but de comparer l'influence de l'essai de migration sur la cinétique de corrosion pour les deux protocoles précédemment cités, à savoir le protocole employé par une large partie de la communauté scientifique (protocole 1 : connexion directe à l'armature) et la méthode proposée dans cette étude (protocole 2 : sans connexion à l'armature).

Pour le protocole 1, la densité de courant de corrosion $i_1 [A/m^2]$ peut être calculée simplement comme le rapport du courant injecté par le générateur $I_{CE} [A]$ sur la surface totale de l'acier en contact avec le matériau cimentaire $S_a [m^2]$.

$$i_1 = \frac{I_{CE}}{S_a} \quad \text{Eq. IV-50}$$

A l'inverse, le calcul de la densité de courant de corrosion $i_2 [A/m^2]$ induit par le protocole de migration 2 n'est pas trivial et nécessite l'utilisation d'un modèle numérique 3D. En effet, seule une partie de l'acier est polarisée anodiquement par un phénomène de type courant vagabond ; la surface anodique $S_{Fe} [m^2]$ ainsi que le courant total d'oxydation du fer $I_{Fe} [A]$ se déduisent des relations (Eq. IV-52) et (Eq. IV-53) :

$$i_2 = \frac{I_{Fe}}{S_{Fe}} \quad \text{Eq. IV-51}$$

Avec

$$I_{Fe} = \iint_{S_a} i_n H(i_n) dS \quad \text{Eq. IV-52}$$

Et

$$S_{Fe} = \iint_{S_a} H(i_n) dS \quad \text{Eq. IV-53}$$

Où

- $H(i_n)$ est la fonction Heaviside qui permet d'exclure les cellules cathodiques ($i_n < 0$) dans le calcul du courant d'oxydation du fer et de la surface anodique totale

La Figure IV-56 présente le rapport des densités de courant d'oxydation du fer (i_2/i_1) en fonction du courant injecté par le générateur et permet donc de comparer les cinétiques de corrosion induites par les deux protocoles de migration.

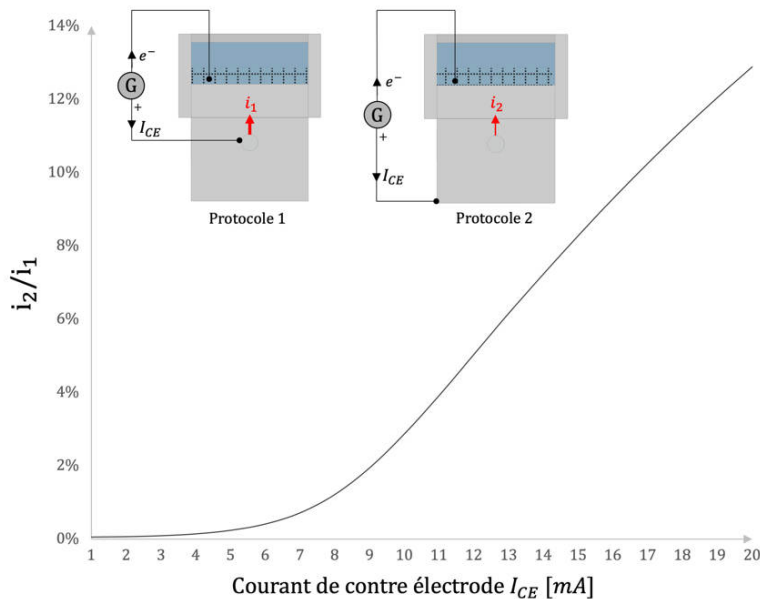


Figure IV-56 Comparaison des densités moyennes de courant d'oxydation de l'acier induit par les deux processus de migration des chlorures en fonction du courant de contre-électrode imposé par le générateur (phase 1)

Pour un courant inférieur à 7 mA, la cinétique de dissolution de l'acier est 100 fois plus faible lorsque l'armature n'est pas connectée au circuit électrique (protocole 1). Cette cinétique de corrosion devient inévitablement plus forte lorsqu'on augmente l'intensité du courant de contre-électrode mais reste tout de même inférieure à 10 % de la densité de courant relative au protocole 1 lorsque le courant de contre-électrode est inférieur à 16 mA. La différence de potentiel entre les deux électrodes externes est estimée à 8 V pour cette intensité de courant.

On remarque ainsi que le protocole proposé permet de réduire de manière très significative le phénomène parasite d'oxydation du fer induit par le processus de migration. Pour la suite de l'étude, un courant de 13 mA est imposé par l'intermédiaire d'un générateur de courant durant 7 jours ; une densité de courant de corrosion de $10 \mu A/cm^2$ s'applique sur une surface anodique de $47 cm^2$ soit près de 16 fois moins que pour une connexion directe à l'armature.

Le potentiel de l'acier sous ce champ électrique stationnaire a été suivi au cours du temps au droit des électrodes de référence 2 (centrale) et 3 (périphérique) à raison d'une mesure toutes les 12 minutes. Ces potentiels ont également été calculés par une simulation numérique transitoire décrite dans la partie précédente. Pour chaque électrode, les résultats expérimentaux et numériques sont illustrés sur un même graphe respectivement dans les Figure IV-57 et Figure IV-58.

L'application du champ électrique a une influence directe sur le potentiel de l'acier qui passe de $-140 mV/Ag - AgCl$ avant d'imposer le courant à $+70 mV/Ag - AgCl$. En effet, la résistance de polarisation anodique de l'acier passif étant supérieure à sa résistance de polarisation cathodique ($\beta_a > \beta_c$), la surtension anodique imposée à la face supérieure est nécessairement plus grande que la surtension cathodique subie par la face inférieure. De ce fait, le potentiel mesuré sous polarisation induite est supérieur à son potentiel libre initial car l'électrode est située au droit de l'armature.

De plus, la migration des chlorures amplifie ce phénomène en diminuant progressivement la résistivité électrique de la partie supérieure de l'éprouvette alors que sa partie inférieure conserve une résistivité constante ; le potentiel devient ainsi supérieur à $+100 mV/Ag - AgCl$ après 3,5 jours de migration.

A partir du 5^{ème} jour de l'essai, une chute nette du potentiel est constatée, signe que les chlorures ont atteint l'armature et modifié localement le comportement électrochimique de l'acier. Le comportement électrochimique de l'acier évolue progressivement d'un état passif vers un état actif local et le potentiel chute alors de près 450 mV en 2 jours. On peut noter que le potentiel est légèrement inférieur au droit de l'électrode centrale ($-320 mV/Ag - AgCl$ contre $-270 mV/Ag - AgCl$ pour l'électrode 3), l'électrode centrale étant plus proche de la zone centrale localement dépassivée par les chlorures. Après 7 jours de migration, le générateur est déconnecté et le potentiel libre mesuré est de l'ordre de $-400 mV/Ag - AgCl$ au droit de l'électrode 2 après dépolarisation de l'acier. La différence de potentiel entre la zone centrale et les zones latérales passives génère alors un champ électrique qui tend à pousser les chlorures présents dans le volume de l'éprouvette vers le site anodique formé en zone centrale.

Enfin, on remarque une très bonne corrélation entre les résultats de la simulation numérique prédictive et les suivis expérimentaux de potentiel, témoignant de la pertinence de l'approche numérique présentée en matière de prédiction de l'initiation de la corrosion de l'acier, y compris dans un contexte de migration de chlorures exogènes.

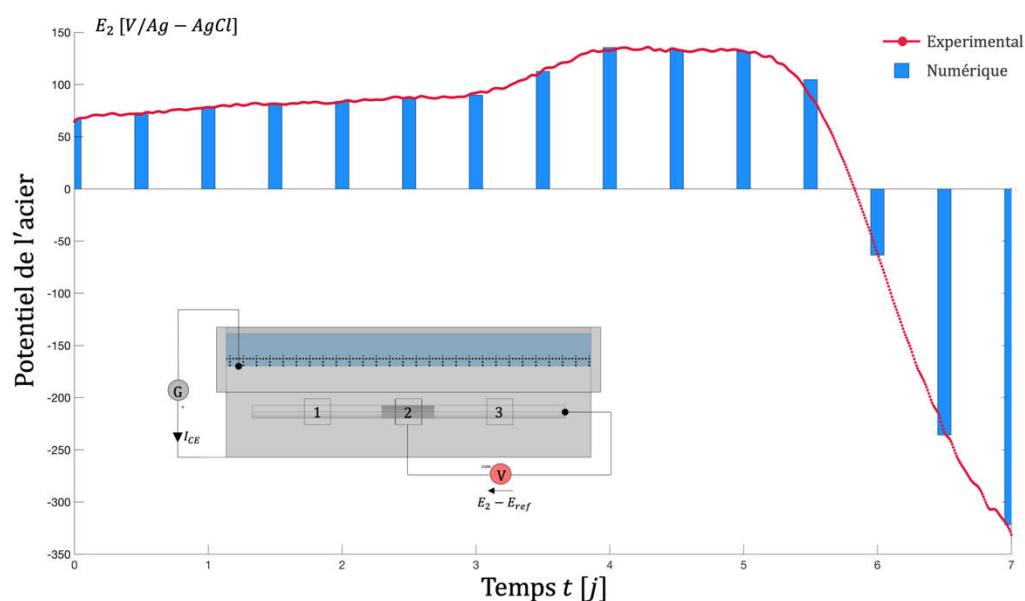


Figure IV-57 Suivi expérimental (en rouge) et prédiction numérique (en bleu) du potentiel de l'acier mesuré au droit de l'électrode de référence 2 lors de l'essai de migration sous champ électrique (phase 1)

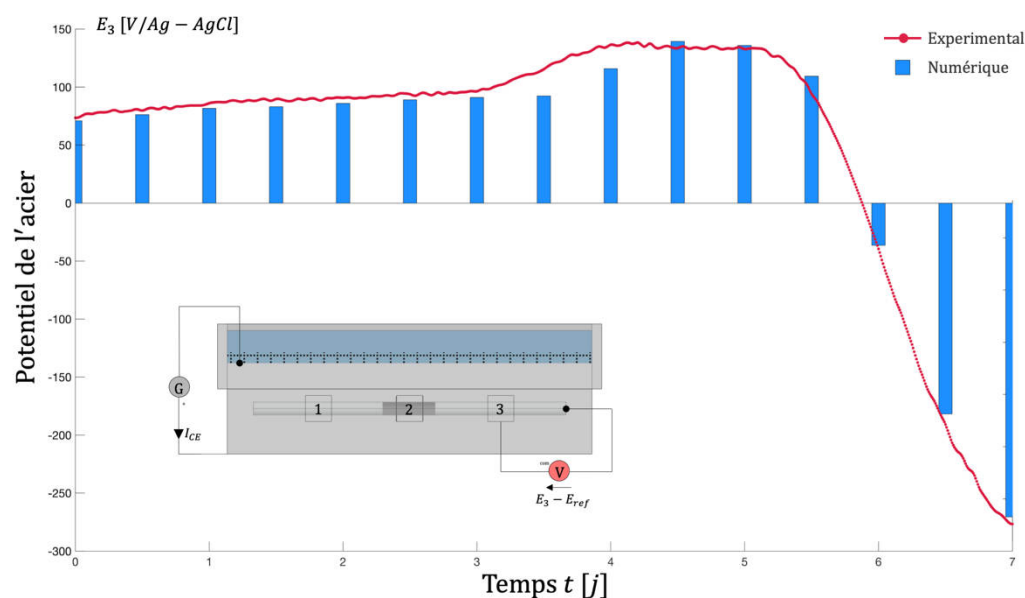


Figure IV-58 Suivi expérimental (en rouge) et calcul numérique (en bleu) du potentiel de l'acier mesuré au droit de l'électrode de référence 3 lors de l'essai de migration sous champ électrique (phase 1)

IV.6.2.3. Résultats de la Phase 2 (Redistribution des chlorures dans le volume)

La partie précédente vise à montrer qu'il est possible de dépassiver très localement l'acier par un essai de migration des chlorures, tout en garantissant une certaine représentativité de l'essai par rapport à la phénoménologie naturelle de l'initiation de la corrosion dans une structure réelle. Une fois le générateur déconnecté, les chlorures sont soumis à la seule action du champ électrique généré par le système de corrosion galvanique initié. Les distributions des lignes de courant (schéma du haut) et des équipotentielles (schéma du bas) dans le volume de l'éprouvette sont illustrées dans La Figure IV-59. L'acier actif polarisé anodiquement au cours du processus de corrosion galvanique est coloré en rouge,

l'acier passif subissant une polarisation cathodique est représenté en gris (clair pour les zones latérales découpées et foncé pour la zone centrale brute).

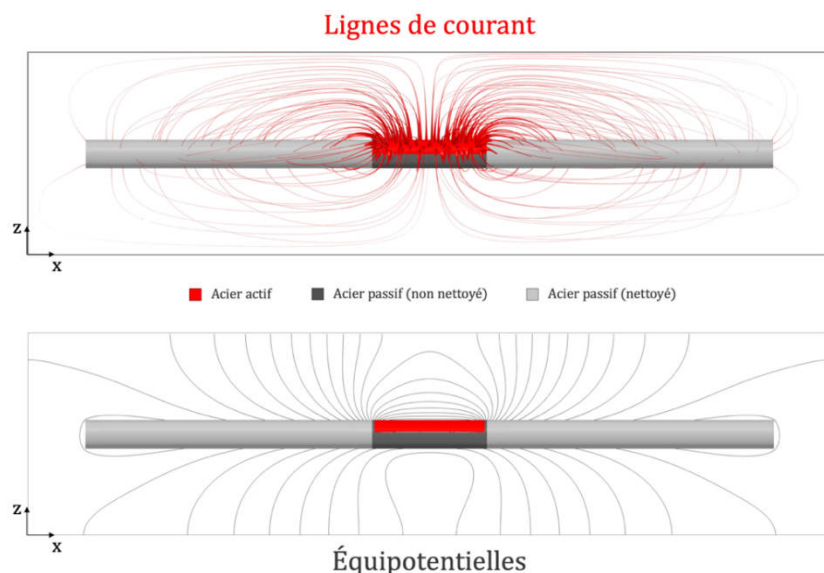


Figure IV-59 Illustration des distributions spatiales des lignes de courant et des équipotentiellles dans le volume de l'éprouvette (phase 2)

Une simulation numérique transitoire est ensuite réalisée afin d'apprécier la redistribution théorique des chlorures présents dans l'éprouvette sous l'action de ce champ électrique généré par la dépasseivation de la zone centrale. La distribution spatiale de la concentration massique en chlorures libres à l'interface acier-mortier a été calculée pour différentes échéances de temps et illustrée dans la Figure IV-60 ; les profils sont tracés le long de l'arrête supérieure de l'armature.

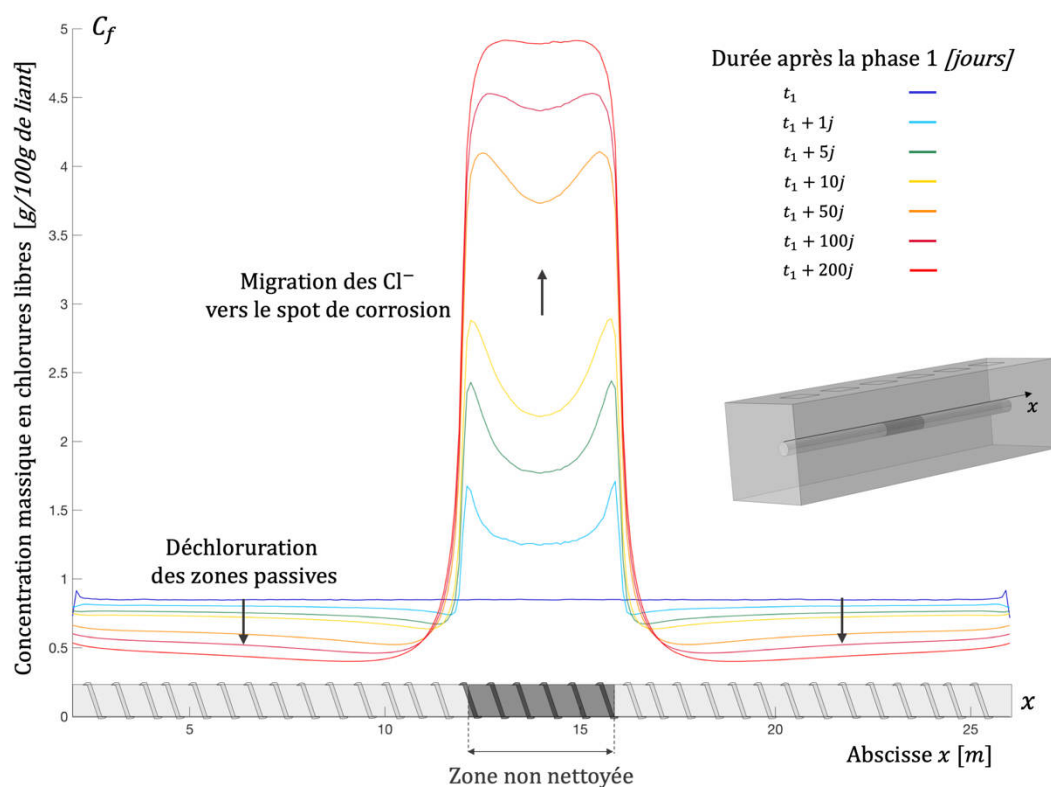


Figure IV-60 Évolution au cours temps de la distribution spatiale de la concentration massique en chlorures libres le long de l'interface acier-mortier (fibre supérieure de l'armature)

A la fin de la phase 1, on observe un profil de concentration en chlorures uniforme le long de l'acier autour de 0,8 % en masse de ciment (en bleu foncé). On note que le seuil critique d'initiation de la corrosion sur l'acier nettoyé (2 % en masse de ciment) n'a donc pas été dépassé lors de l'essai de migration ; l'hypothèse de modélisation initialement formulée qui consistait à considérer les zones latérales de l'armature comme des surfaces uniquement passives avec un comportement électrochimique stable et indépendant de la concentration en chlorures est donc en accord avec cette simulation.

Au cours du temps, l'action du champ électrique généré par le système de corrosion galvanique formé modifie progressivement ce profil de chlorures en phase 2. En effet, les chlorures libres présents au niveau des zones passives sont attirés par le site de corrosion. Ce phénomène entraîne une augmentation locale de la concentration en chlorures au niveau de l'acier actif et inversement une décontamination du mortier près de l'acier passif. La concentration est maximale à l'interface actif-passif où la cinétique de corrosion est la plus forte. De même, l'effet de déchloruration de l'acier passif est d'autant plus fort que les cellules cathodiques se trouvent proches de l'anode. Dans une structure réelle où des sites de corrosion localisée sont initiés, la décontamination des zones de béton adjacentes aux zones passives serait donc maximale à proximité des zones actives. L'intensité du champ électrique diminuant avec la distance à l'anode, les zones passives éloignées du site actif sont donc moins sujettes à ce processus de décontamination.

Ce phénomène de redistribution permet d'expliquer certaines singularités constatées par la profession dans les dosages en chlorures effectués sur des échantillons de béton prélevés sur site. Deux carottes prélevées à proximité l'une de l'autre peuvent par exemple présenter des profils de concentration en chlorures très différents alors même que les conditions d'exposition semblent identiques et les dégradations observées en surface relativement uniformes. Selon la discussion proposée ci-dessus, un échantillon de béton prélevé au droit d'une zone active qui a attiré les chlorures au cours du processus de corrosion présente logiquement des concentrations plus élevées qu'un échantillon prélevé à proximité au droit d'une zone passive voisine, ayant bénéficié de cet effet de décontamination.

Comme déjà évoqué dans ce mémoire de thèse, la concentration en chlorures libres a une influence notable sur la résistivité électrique apparente du béton. De ce fait, le phénomène de redistribution des chlorures modifie significativement le champ de résistivité du béton. Dans la Figure IV-61, on représente les champs simulés de résistivité électrique pour les différentes échéances de temps étudiées. Les chlorures présents dans le volume de mortier sont attirés par l'anode entraînant une chute de la résistivité dans l'environnement immédiat du site actif qui passe très rapidement de 60 $\Omega.m$ (turquoise) à la fin de la phase de migration à moins de 20 $\Omega.m$ (bleu foncé) en seulement quelques jours. À l'inverse les zones de mortier proche de l'acier passif voient leur résistivité augmenter, avec une hausse de près de 40 $\Omega.m$ pour les cellules cathodiques les plus proches du site actif où la décontamination est maximale (100 $\Omega.m$ après 200 jours contre 60 $\Omega.m$ initialement).

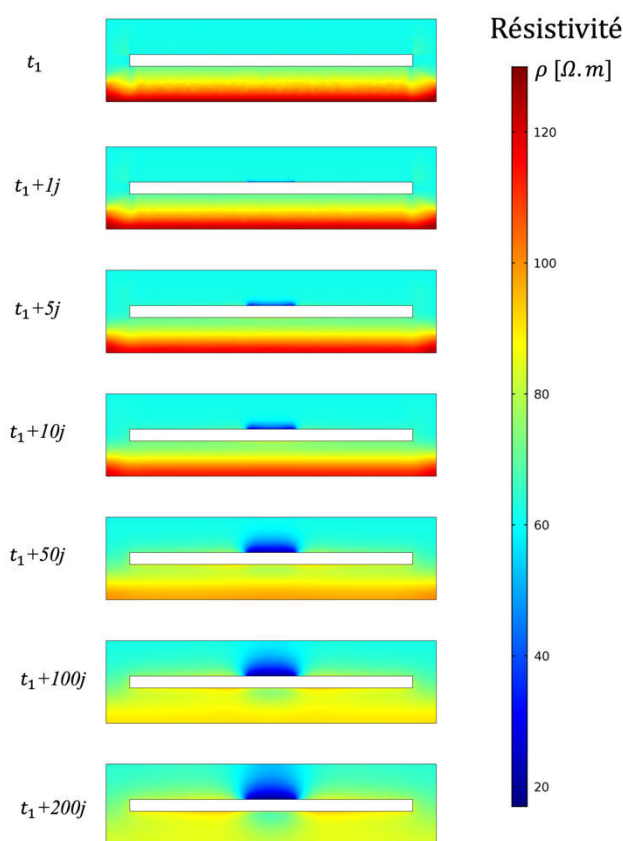


Figure IV-61 Champ de résistivité électrique de l'électrolyte pour différentes échéances de temps après initiation de la corrosion par les chlorures

Ce phénomène de redistribution mis en évidence par la simulation numérique précédente peut être appréhendé et quantifié expérimentalement à partir des mesures de résistance ohmique apparente et de résistance de polarisation apparente collectées en différents points de l'éprouvette par les 6 électrodes métalliques. La résistance ohmique représente la résistance électrique opposée par le matériau cimentaire au transport du courant ionique et est donc directement proportionnelle à la résistivité du milieu. Pour une même configuration géométrique, un béton riche en chlorures présente une résistance ohmique plus faible qu'un béton sain.

La résistance de polarisation traduit quant à elle la capacité de l'électrode à se polariser sous l'application d'une sollicitation extérieure. On note que la résistance de polarisation mesurée à la surface d'une structure en béton est une grandeur apparente qui tient compte à la fois de la résistance de l'électrolyte traversé par le courant de polarisation et de la résistance de transfert de charge à l'interface acier-mortier ; toute correction de chute ohmique est à proscrire ici du fait de la nature tridimensionnelle des phénomènes en jeu. Pour une même résistivité, l'acier actif présente une résistance de polarisation apparente inférieure à celle de l'acier passif.

Dans la littérature scientifique, la résistance de polarisation linéaire est souvent utilisée pour évaluer la cinétique de corrosion des aciers dans le béton armé sur la base de la théorie développée par Stern-Geary en 1957 [25]. Cependant, cette méthode repose sur des hypothèses fortes d'uniformité, à la fois de la sollicitation et du comportement électrochimique. En pratique, ces hypothèses ne sont jamais vérifiées dans une structure réelle. Dans cette étude, le concept de résistance de polarisation brute apparente est utilisé de manière relative, pour comparer l'hétérogénéité du comportement électrochimique de l'acier

résultant de la redistribution des chlorures ; la vitesse de corrosion n'est en aucun cas estimée à partir des résistances de polarisation apparentes mesurées.

Ces observables sont déterminées simultanément ici à partir d'essais de polarisation galvanostatique réalisés en différents points par le biais des 6 contre-électrodes collées en surface supérieure du spécimen. Comme évoqué, la résistance ohmique est évaluée à partir de la surtension mesurée à l'instant initial du test de polarisation, alors que la résistance de polarisation est calculée à partir de la réponse asymptotique en potentiel. L'acier (électrode de travail) est polarisé pendant 120 secondes par un courant de contre-électrode de $50 \mu A$ (en valeur absolue) ; les deux sens de polarisation sont explorés permettant d'appréhender les résistances de polarisation anodique et cathodique.

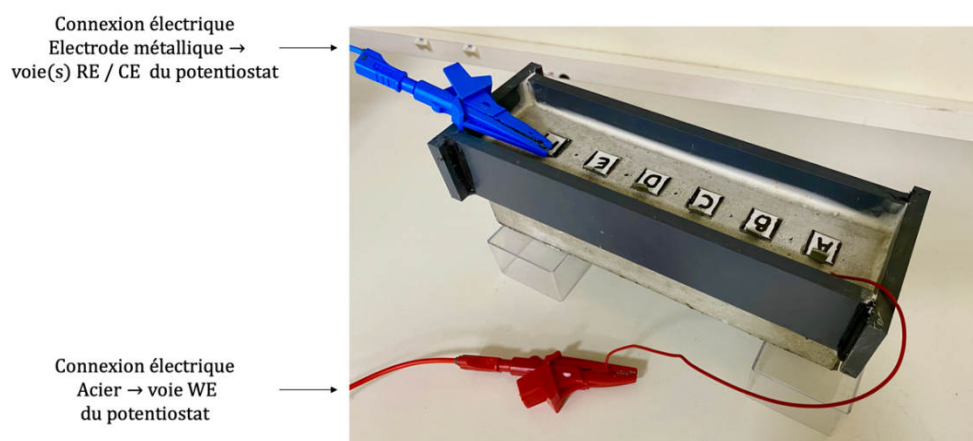


Figure IV-62 Photographie du dispositif expérimental de la phase 2

Le sens de la polarisation modifie complètement la distribution des lignes de courant dans le volume de l'acier (Figure IV-63). Un test de polarisation anodique génère des lignes de courant (en rouge) qui sont entièrement attirées par le site de corrosion et inversement repoussées par le ferrailage passif. Pour une forte polarisation, certaines zones initialement passives peuvent être amenées dans leur domaine anodique ; cette nouvelle surface anodique échange alors avec la contre-électrode. A l'inverse, les lignes de courant résultant d'une polarisation cathodique de l'acier (en bleu) sont attirées par les cellules cathodiques et contournent l'anode. Une forte polarisation cathodique conduit à ramener une partie ou la totalité de la surface d'acier actif dans son domaine cathodique. Le principe de la protection cathodique repose sur cette réduction de la surface d'échange entre le site de corrosion et les zones passives voisines pour ralentir la cinétique de dissolution de l'acier. De ce fait, le volume de béton traversé par les lignes de courant ainsi que le comportement électrochimique des cellules électrochimiques impliquées sont complètement différents selon le sens de polarisation. Il est donc primordial de faire la distinction entre résistances de polarisation apparentes anodique et cathodique.

La distribution spatiale des lignes de courant dans le volume de l'éprouvette a été calculée numériquement pour différentes positions de la contre-électrode, respectivement en A (Figure IV-63), en B (Figure IV-64) et C (Figure IV-65). On distingue les distributions :

- des lignes de courant à l'instant initial des tests (en noir), instant pour lequel l'électrochimie du transfert de charge (Butler-Volmer) à l'interface acier-mortier ne s'exprime pas du fait de la réponse capacitive maximale ;
- des lignes de courant associées aux tests de polarisation anodique (en rouge) en régime stationnaire ou asymptotique (i.e. la réponse capacitive de l'interface ne s'exprime plus) ;

- des lignes de courant associées aux tests de polarisation cathodique (en bleu) en régime stationnaire ou asymptotique (i.e. la réponse capacitive de l'interface ne s'exprime plus). Ces distributions de courant sont représentées pour deux échéances de temps, à savoir à la fin de la phase de migration (à gauche) et après 200 jours de redistribution des chlorures (à droite).

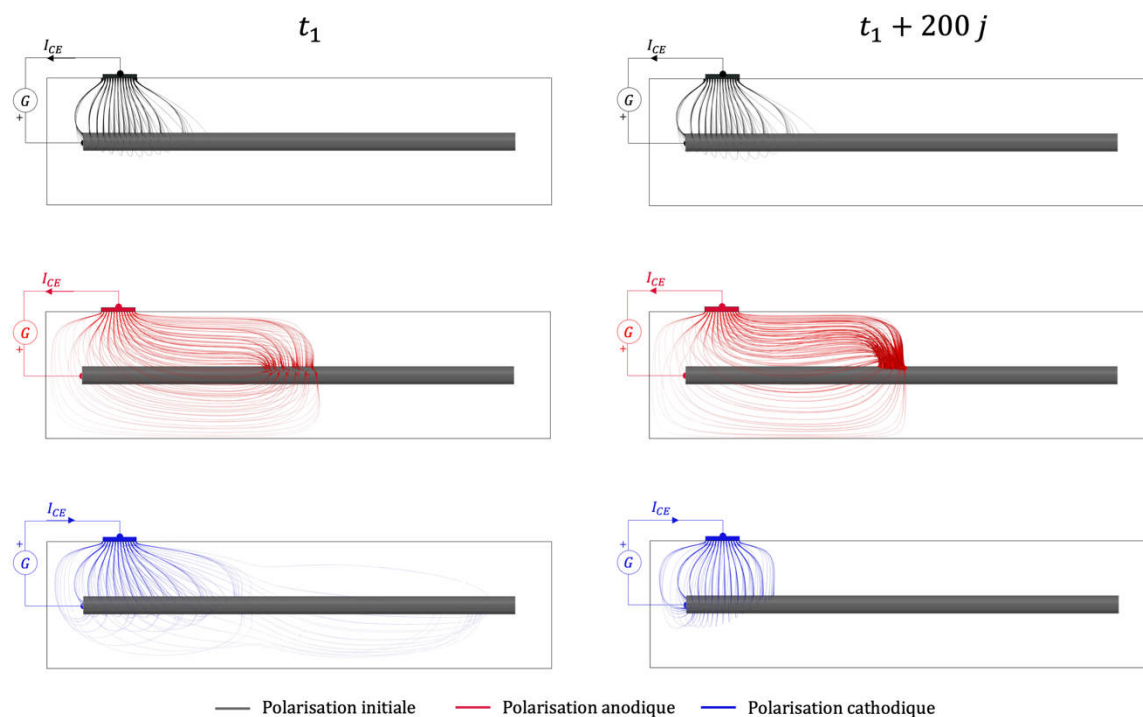


Figure IV-63 Distributions spatiales des lignes de courant générées depuis l'électrode A pour deux échéances de temps (fin de la phase de migration à gauche et après 200 jours de redistribution des chlorures à droite) : à l'instant initial des tests de polarisation (en noir), en régime stationnaire de polarisation anodique (en rouge) et en régime stationnaire de polarisation cathodique (en bleu)

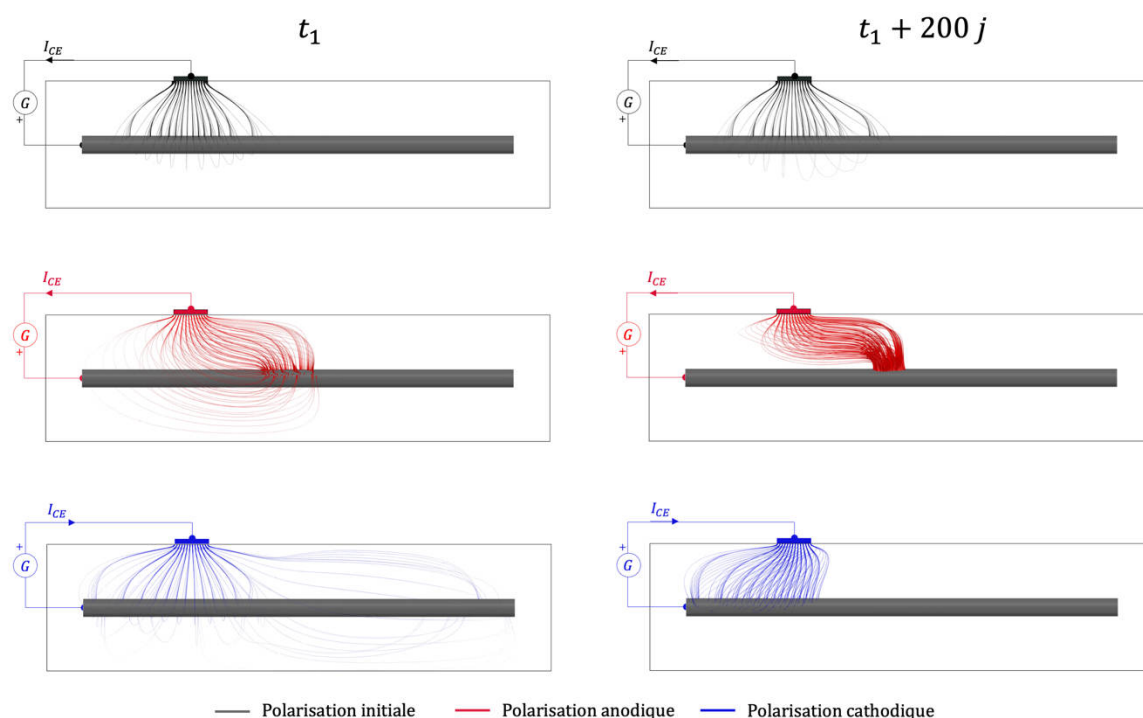


Figure IV-64 Distributions spatiales des lignes de courant générées depuis l'électrode B pour deux échéances de temps (fin de la phase de migration à gauche et après 200 jours de redistribution des chlorures à droite) : à

l'instant initial des tests de polarisation (en noir), en régime stationnaire de polarisation anodique (en rouge) et en régime stationnaire de polarisation cathodique (en bleu)

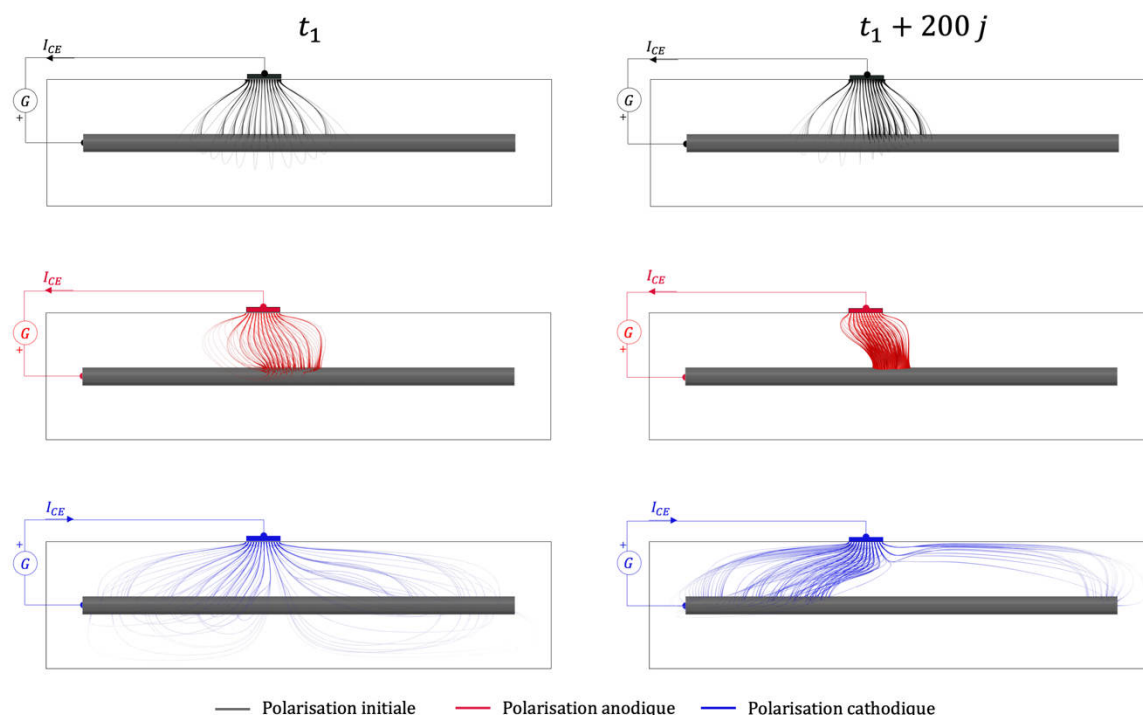


Figure IV-65 Distributions spatiales des lignes de courant générées depuis l'électrode C pour deux échéances de temps (fin de la phase de migration à gauche et après 200 jours de redistribution des chlorures à droite) : à l'instant initial des tests de polarisation (en noir), en régime stationnaire de polarisation anodique (en rouge) et en régime stationnaire de polarisation cathodique (en bleu)

L'évolution des mesures expérimentales de résistance ohmique apparente et de résistance de polarisation apparente est présentée sous forme d'histogrammes dans les Figure IV-66 à Figure IV-68 pour chaque position d'électrode. Chaque couleur est associée à une échéance de temps.

A la fin de la phase de migration (en rouge), la distribution expérimentale de la résistance ohmique est relativement uniforme (Figure IV-66). On note néanmoins que les résistances mesurées via les électrodes situées aux extrémités de l'éprouvette (A et F) sont légèrement supérieures en raison des effets de bord ; les lignes de courant injectées par ces électrodes sont en effet contraintes par les frontières du spécimen et se distribuent dans un volume plus restreint de matériau comme illustré par la Figure IV-63, concourant ainsi à une plus forte résistance apparente. Au cours du processus de corrosion, la résistance ohmique évaluée au droit de la zone centrale corrodée (électrodes C et D) diminue de près de 200Ω ce qui illustre bien la migration progressive des chlorures vers l'anode. À l'inverse, les zones latérales au droit de l'acier passif (électrodes A, B, E et F) affichent une résistance ohmique apparente croissante car les chlorures initialement présents migrent sous l'action du champ électrique vers l'anode du système de corrosion localisée.

Concernant les résistances de polarisation anodique et cathodique, on observe une diminution générale au cours des 50 premiers jours pour l'ensemble des 6 positions de mesures. Après 50 jours, seules les mesures produites par les électrodes situées au droit de la zone corrodée centrale poursuivent leur diminution (C et D). Les résistances de polarisation anodiques mesurées à partir des points en zones latérales tendent à se stabiliser. Par contre, on note une remontée progressive des résistances de polarisation cathodique sur ces mêmes zones après 50 jours. L'interprétation des comportements

observés sur les résistances de polarisation apparentes est plus subtile que celle associée aux résistances ohmiques instantanées décrites ci-dessus. On rappelle que les résistances de polarisation apparentes intègrent à la fois les effets ohmiques dus aux distributions de courant de polarisation décrits dans les figures 63 à 65 (différents des résistances ohmiques instantanées) et les effets de l'évolution des résistances de transfert de charge à l'interface acier-mortier. Outre son action sur la résistivité électrique locale, la redistribution des chlorures vers l'anode conduit à une baisse locale et continue du coefficient de Tafel anodique β_a , conduisant à une augmentation de la raideur de la pente anodique de la zone corrodée et de fait à une diminution de la résistance de polarisation effective du système galvanique global.

Sur la zone centrale corrodée, l'augmentation progressive de la concentration en chlorures par l'effet de redistribution s'accompagne d'une baisse de la résistivité et d'une diminution locale du coefficient de Tafel anodique de l'acier. Ces 2 effets se conjuguent alors pour conduire à une diminution continue des résistances de polarisation apparentes (anodiques et cathodiques) mesurées aux points C et D. À l'inverse, concernant les résistances de polarisation apparentes mesurées depuis les zones latérales, il existe une compétition entre la hausse de résistivité du mortier induite par la décontamination locale et la diminution de la résistance de polarisation effective (non mesurable directement) du système de corrosion global. Avant 50 jours, le niveau de décontamination est limité dans les zones latérales, induisant de faibles hausses locales de la résistivité comme en atteste la figure 66. Il est alors logique de penser que la baisse de la résistance de transfert de charge à l'interface prend le pas sur la résistivité dans cette compétition. En revanche, après 50 jours, la décontamination des zones latérales est plus prononcée, comme en témoigne l'augmentation significative des résistances ohmiques apparentes mesurées via les électrodes A, B, E et F. La compétition tend alors à s'équilibrer expliquant la stabilisation des résistances de polarisation anodique, voire s'inverser au regard de la remontée des résistances de polarisation cathodiques. Cette différence de comportement observée entre résistances de polarisation anodique et cathodique trouve une explication dans les figures 63 à 65 qui montrent les différences de chemins électriques des courants de polarisation anodiques et cathodiques. S'agissant des courants de polarisation anodique, ils sont focalisés vers le site anodique, traversant ainsi des régions globalement moins résistives. Quant aux courants de polarisation cathodique relatifs aux points A, B, E et F, ils traversent essentiellement des zones décontaminées et de fait plus résistives.

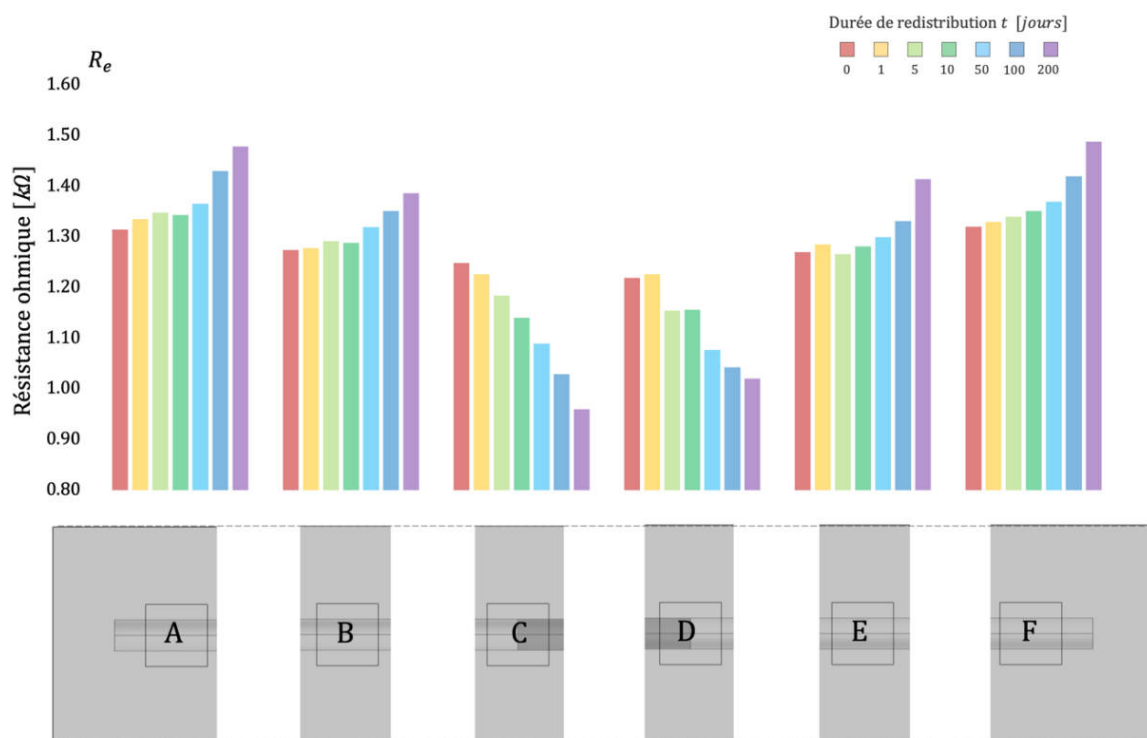


Figure IV-66 Distribution de la résistance ohmique apparente mesurée au droit de chaque capteur pour différentes échéances de temps (phase 2)

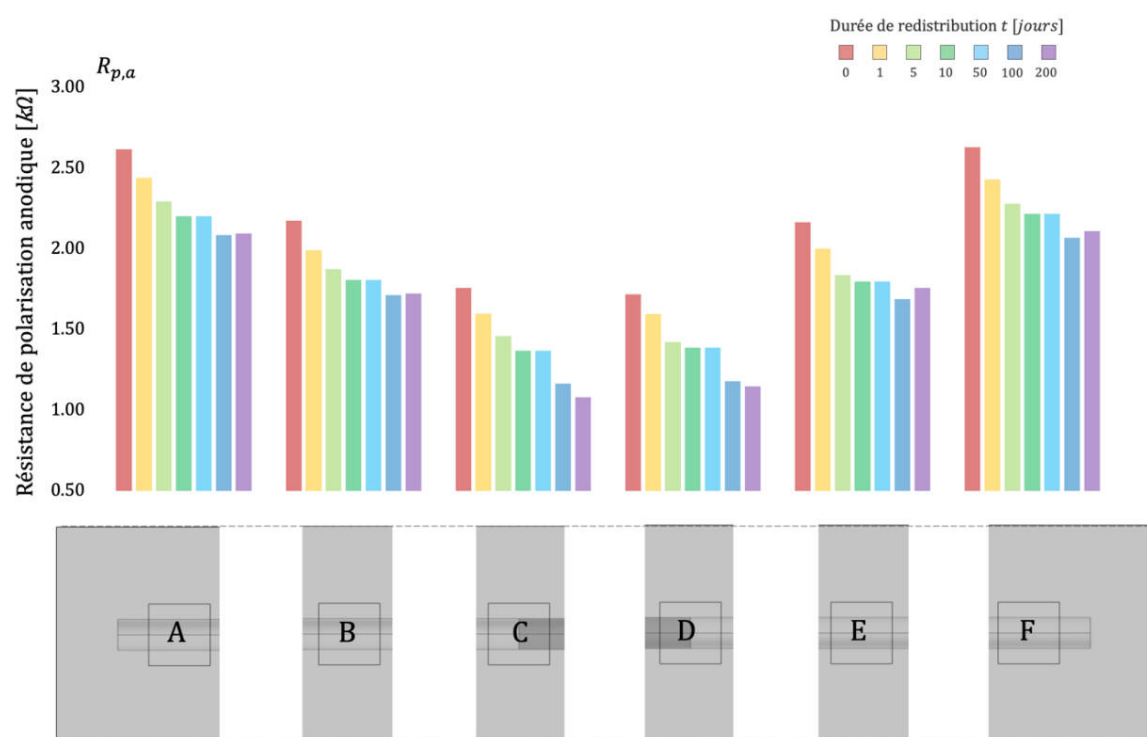


Figure IV-67 Distribution de la résistance de polarisation anodique apparente mesurée au droit de chaque capteur pour différentes échéances de temps (phase 2)

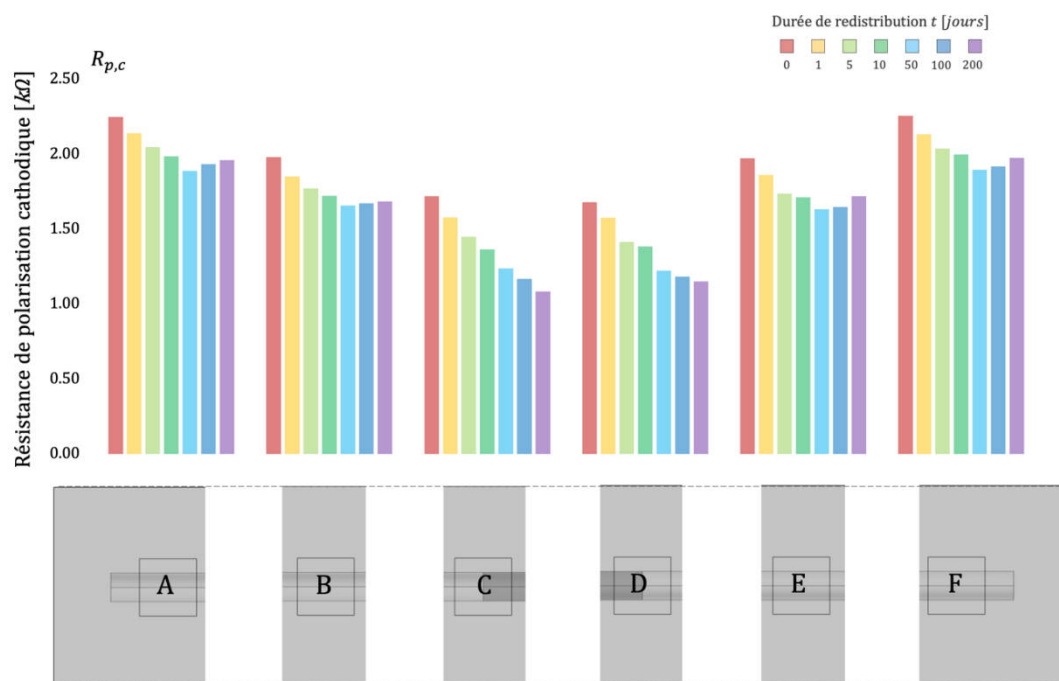


Figure IV-68 Distribution de la résistance de polarisation cathodique apparente mesurée au droit de chaque capteur pour différentes échéances de temps (phase 2)

Les figures suivantes synthétisent l'évolution temporelle des trois observables électrochimiques mesurées (points), ainsi que leurs prédictions numériques (trait continu). Les distributions spatiales de lignes de courant présentées dans les figures 63 à 65 ont été établies dans le cadre de ces simulations prédictives.

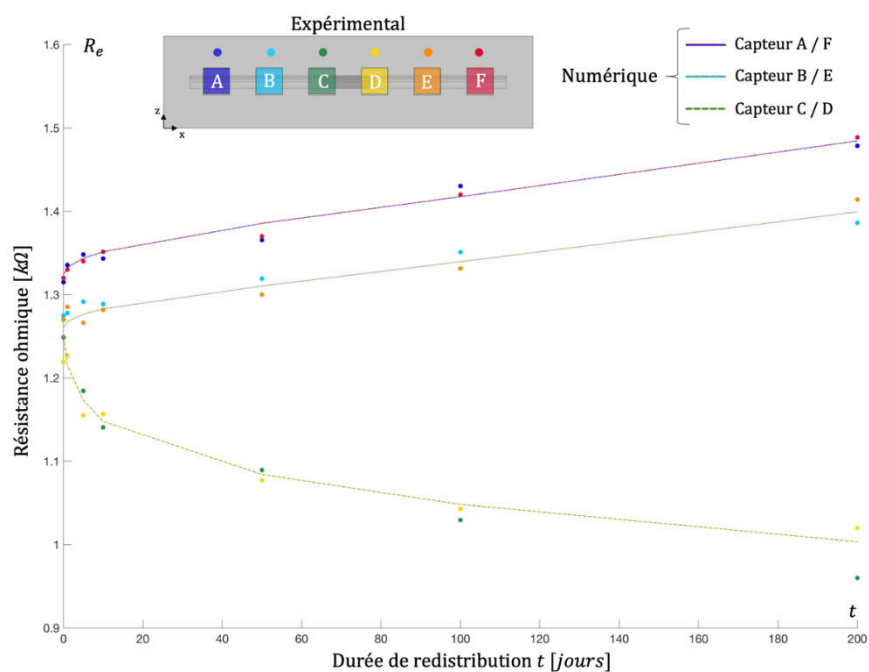


Figure IV-69 Évolution temporelle des résistances ohmiques apparentes mesurées expérimentalement (points) et simulées numériquement (trait continu)

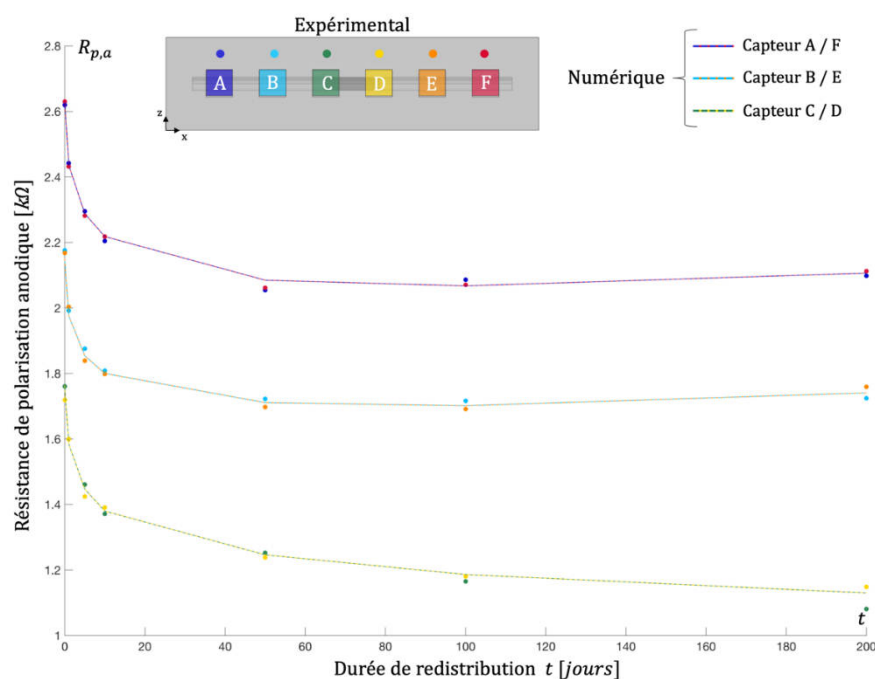


Figure IV-70 Évolution temporelle des résistances de polarisation anodique apparentes mesurées expérimentalement (points) et simulées numériquement (trait continu)

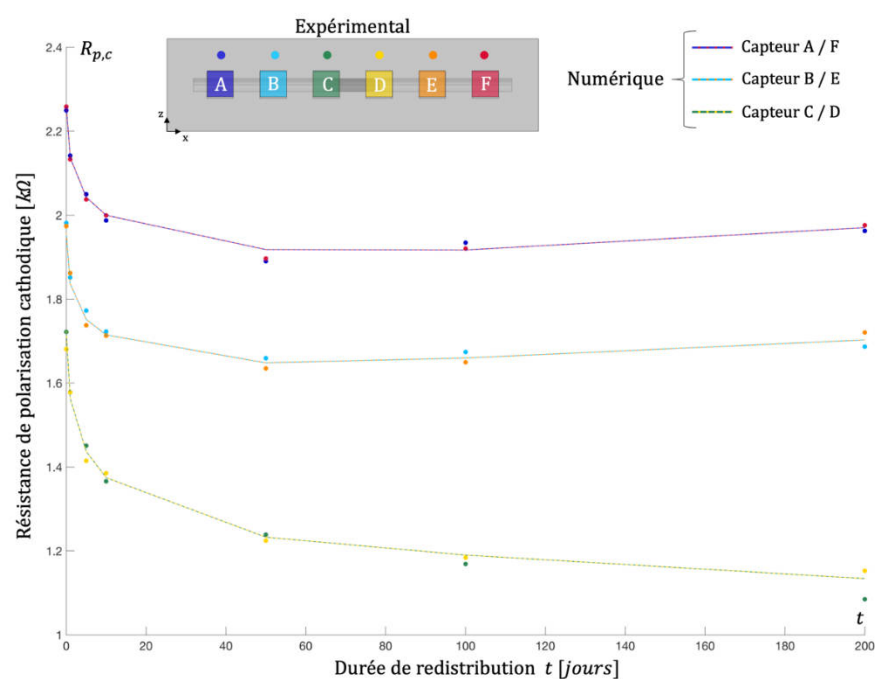


Figure IV-71 Évolution temporelle des résistances de polarisation cathodique apparentes mesurées expérimentalement (points) et simulées numériquement (trait continu)

On constate une très bonne corrélation entre les données mesurées et les prédictions numériques. Le phénomène de redistribution des chlorures semble ainsi bien appréhendé par la simulation numérique. Cette dernière expérience exploratoire permet de confirmer la robustesse de l'approche de modélisation numérique développée dans cette thèse, dès lors que tous les paramètres de simulation sont maîtrisés. L'outil numérique se révèle utile pour quantifier la migration des chlorures sous l'action d'un champ électrique externe (essai de migration, protection cathodique, déchloruration) ou d'un champ électrique

interne généré par un système de corrosion localisée. Les travaux présentés dans cette section tendent à démontrer que les chlorures présents au moment de l'initiation sont attirés progressivement par le site actif en formation entraînant une baisse de la résistivité locale au droit de l'anode et une modification de son comportement électrochimique (baisse de potentiel et de résistance de polarisation). A l'inverse les zones passives périphériques voient leur concentration en chlorures libres diminuer et s'éloigner du seuil critique d'initiation, processus s'apparentant à une décontamination locale.

Ce phénomène complexe mérite assurément davantage d'attention de la part de la communauté scientifique afin d'accroître in fine le niveau de maîtrise phénoménologique et technologique en matière de corrosion localisée des aciers dans les bétons. Il appelle notamment des travaux expérimentaux complémentaires afin de prouver sa réalité et son ampleur, mais également d'éprouver la pertinence des méthodes de prédiction numérique. A cet effet, il convient de reproduire à plus grande échelle les essais présentés ici et de les compléter par des dosages de chlorures sur des prélèvements réalisés à échéances régulières et dans des zones spécifiquement choisies.

IV.7.Conclusion

La corrosion de l'acier par les chlorures exogènes présents dans l'environnement de la structure est une pathologie complexe dont la compréhension phénoménologique à l'échelle de l'ouvrage reste encore aujourd'hui trop limitée. Une meilleure surveillance et un diagnostic basé sur une phénoménologie mieux maîtrisée de la corrosion par les chlorures permettra aux gestionnaires d'ouvrage d'anticiper les opérations de maintenance afin d'allonger la durée de vie de la structure. Pour ce faire, il est nécessaire de prédire les différentes phases du cycle de vie d'un ouvrage sujet à la corrosion, à savoir :

- la **phase d'incubation** pendant laquelle les chlorures diffusent jusqu'aux armatures à travers la porosité du béton,
- la **phase d'amorçage ou d'initiation** qui correspond à la dissolution de la couche passive de l'acier lorsque la concentration en chlorures libres dépasse localement un seuil critique ;
- la **phase de propagation** qui décrit l'expansion des sites de corrosion sur le ferrailage et se traduit généralement par des désordres esthétiques (fissuration, éclatement de béton) et mécaniques générés par la précipitation de produits de corrosion expansifs et/ou la perte de section des armatures.

Les travaux expérimentaux et numériques décrits dans ce chapitre apportent des éléments de réflexion et un éclairage dédiés à une meilleure prise en compte des effets des chlorures dans la surveillance et le diagnostic des ouvrages.

Le recours à des outils de simulation numérique semble indispensable pour rendre compte rigoureusement du caractère tridimensionnel des phénomènes physiques impliqués dans le processus de corrosion. Une approche de modélisation multi-physique a donc été développée et éprouvée dans ce chapitre afin de proposer une analyse du rôle des chlorures dans le processus de corrosion (incubation, initiation, propagation). Ce modèle doit être alimenté par plusieurs données d'entrée dont les paramètres de transport des chlorures à travers le matériau cimentaire. Une modélisation numérique inverse basée sur un algorithme d'identification global-local a permis d'évaluer expérimentalement ces propriétés de transport (coefficient de diffusion, isotherme de fixation) à partir des résultats d'un essai de diffusion naturelle.

Par ailleurs, la pénétration des chlorures exogènes dans une structure en béton s'accompagne d'un gradient de potentiel induit par la différence de mobilité entre les différentes espèces ioniques présentes dans la solution porale du matériau. L'existence de ce champ électrique additionnel peut théoriquement affecter l'interprétation des mesures électrochimiques réalisées dans le cadre d'un diagnostic de corrosion de l'acier dans le béton. L'approche de simulation multi-ionique s'est avérée pertinente ici pour la prédiction de ce phénomène parasite ; il est donc envisageable de corriger les mesures de potentiel de l'acier réalisées in situ à l'aide d'un jumeau numérique adapté.

La communauté scientifique s'est attachée à développer des modèles de plus en plus sophistiqués pour calculer la durée de la phase d'incubation de la corrosion. Le profil de chlorures à travers l'enrobage est le plus souvent calculé selon une approche unidimensionnelle dans le but de déterminer le moment où la concentration à la surface de l'acier dépasse un seuil critique. On montre dans ce chapitre que des effets tridimensionnels peuvent se manifester. Une approche de simulation tridimensionnelle (ou a minima bidimensionnelle) semble ainsi plus adéquate pour estimer la durée des phases d'incubation et d'amorçage de la corrosion, au cours de laquelle un site de corrosion actif se forme sur une armature passive.

Lors de l'initiation, une transition rapide mais progressive s'opère dans le comportement de l'acier qui passe d'un état passif à un état actif lorsque la concentration locale en chlorures atteint le seuil critique. Un champ électrique s'instaure alors entre le site anodique naissant et le reste du ferrailage passif. Ce champ électrique entraîne la migration des chlorures vers l'acier actif, modifiant leur distribution spatiale dans le volume de béton et subséquemment le champ de résistivité électrique. Dans le cadre d'un diagnostic de corrosion, cette redistribution permet d'expliquer pourquoi deux carottes prélevées dans des zones voisines peuvent présenter des profils de pénétration en chlorures significativement différents alors que les conditions d'exposition semblent identiques. Ce phénomène a été mis en évidence expérimentalement par des mesures de résistances ohmiques apparentes et de résistances de polarisation (anodique ou cathodique) apparentes et correctement prédit par une approche de simulation numérique tridimensionnelle.

Conclusion Générale

A travers le monde, les autorités civiles se préoccupent de longue date des effets du vieillissement prématuré des infrastructures induit par la corrosion. Si les efforts conceptuels et pratiques continus ont fait progresser la connaissance de la phénoménologie et ont conduit à l'élaboration de quelques normes d'application depuis 50 ans, il n'en reste pas moins vrai que les méthodes d'investigation dédiées au diagnostic de corrosion et de dimensionnement des solutions d'anticorrosion (protection cathodique pour l'essentiel) restent encore trop empiriques. La thèse "Études exploratoires dédiées au diagnostic de corrosion assisté par ordinateur des structures de génie civil" apporte un nouvel éclairage sur la discipline en démontrant comment la combinaison de la thermodynamique, de la cinétique, de la chimie, de l'électrochimie, des lois de la diffusion, des lois de conservation et de lois phénoménologiques, jointes au calcul numérique, permet de construire des outils pratiques pour l'ingénieur en charge des questions de corrosion.

L'approche thermodynamique, électrocinétique et électrochimique a définitivement permis de mettre en lumière que les phénomènes de corrosion ne peuvent être réduits et approximés à un phénomène monodimensionnel sous-tendant une hypothèse d'uniformité. Au contraire, il est montré que la prise en compte des phénomènes de thermochimie (diagramme de Pourbaix), de transfert de charge et de masse, de la géométrie des structures étudiées, de la disponibilité en dioxygène dissous, du champ de résistivité de l'électrolyte (sol ou béton), parmi d'autres, requiert résolument une approche tridimensionnelle.

Le long des armatures du béton armé, au niveau local, la thèse défend que le courant de corrosion généré par un site actif contribue davantage à accroître la surface de ce site plutôt qu'à réduire la section de l'armature. C'est ainsi que la production d'hydroxydes de fer, fortement gonflants, est favorisée, entraînant de ce fait l'apparition d'un faciès de fissures caractéristique. Dans la plupart des cas, sauf conditions environnementales très humides, les défaillances structurelles induites par l'effet de "tronçonnage" des armatures n'apparaissent donc que longtemps après la fissuration du béton d'enrobage induite par l'extension latérale de la corrosion. Ainsi, fort heureusement, la fissuration du béton d'enrobage constitue généralement un signal précurseur précoce de possibles défaillances structurelles à plus long terme.

La thèse démontre également comment la cinétique de corrosion dans le béton armé est régie par deux phénomènes antagonistes : la diffusion de du dioxygène favorisée dans un milieu sec et les échanges ioniques favorisés par un milieu saturé. C'est ainsi qu'un degré de saturation, et donc de conductivité, optimal est mis en évidence. Naturellement ce seuil dépend de la géométrie de l'ouvrage concerné et de sa conception.

La corrosion provoquée par la présence de chlorures est très fréquemment observée, notamment le long des littoraux ; elle a motivé une étude spécifique permettant de révéler et de quantifier les effets de couplage entre la diffusion des ions chlorure et un système de corrosion galvanique. Deux phénomènes sont mis en évidence et modélisés : (a) La transition progressive des aciers d'armature de leur état passif vers l'état actif du fait de la diffusion des chlorures en raison de la corrélation qui existe entre leur teneur locale et l'état électrochimique du fer et (b) l'influence de la distribution des ions chlorure sur le champ électrique régnant dans les ouvrages, les zones pauvres en chlorures présentant un potentiel plus

électronégatif que les zones contaminées. Réciproquement, le champ électrique induit par un système de corrosion localisée perturbe également la diffusion naturelle des ions chlorure, ces derniers étant extraits des sites cathodiques et attirés par les zones anodiques. Ce dernier phénomène génère ainsi une redistribution spatiale des chlorures lors de la formation d'un site de corrosion localisée, les zones passives avoisinantes subissant un effet de décontamination locale alors que la zone active s'enrichit progressivement. Ce mécanisme fait partie d'un processus auto-catalytique qui tend à pérenniser une zone active initiée.

Les phénomènes dont il est question dans la thèse ont été mis en évidence à travers des expérimentations de laboratoire, des cas d'études numériques dont certains sont représentatifs de situations réelles et bien connues, mais aussi sur un site réel. Grâce à un protocole de diagnostic de corrosion assisté par ordinateur, fondé sur des mesures de terrain soigneusement définies et interprétées à l'aide d'un jumeau numérique, le cas d'étude réel sur une structure métallique enterrée de grande dimension a permis de révéler l'existence de courants vagabonds et d'identifier un risque fort de couplage galvanique induit par l'hétérogénéité du sol.

Les modèles physico-chimiques ont été transposés dans un code de calcul aux éléments finis, preuve que, malgré son apparente difficulté, le couplage des différents phénomènes peut être pris en compte dans un outil numérique d'ingénierie. C'est ainsi que sont présentés des résultats expérimentaux corrélés par l'emploi de "jumeaux numériques" tridimensionnels rendant compte le plus fidèlement possible de la géométrie, de la constitution, de l'environnement des ouvrages ou expériences réels.

Bien qu'assez fouillée, la thèse ne prétend pas avoir embrassé, loin s'en faut, toute la complexité des phénomènes liés à la corrosion dans les ouvrages civils. Ce travail de trois années a permis, au contraire, de mettre en évidence des pistes d'étude qui ouvrent un nouveau champ d'investigation. Elles sont indiquées ci-dessous en guise de perspectives, assurément non exhaustives, et de prolongement à la thèse.

- Les mécanismes de corrosion de l'acier dans le béton engendrent la production, la consommation et le transport d'une multitude d'espèces. Les champs de concentration en hydroxydes ferreux et ferriques constituent un objectif que le calcul numérique est susceptible de produire. Au titre de l'expérimentation, des échantillons de béton prélevés sur des spécimens corrodés soumis à différentes conditions d'exposition pourraient être observés au microscope électronique à balayage (MEB). Des analyses EDS ponctuelles peuvent alors être réalisés afin d'appréhender la distribution spatiale des différents éléments composant les espèces étudiées et ainsi valider un modèle numérique.
- La distribution singulière du courant de corrosion dans une structure partiellement immergée peut être également étudiée expérimentalement par la confection d'une maquette en béton présentant un ferrailage discontinu. Cet élément de structure serait alors partiellement immergé dans de l'eau de mer pour mettre en évidence les deux zones distinctes XS2 et XS3, au sens des classes d'environnement de l'EN206. La mesure du courant collecté par chaque tronçon d'acier permettrait d'évaluer la distribution du courant galvanique dans l'ouvrage et notamment la délocalisation de la réaction cathodique vers les zones riches en dioxygène (XS3) dans le cas d'une corrosion initiée en zone immergée (XS2).
- Le phénomène de redistribution spatiale des chlorures sous l'effet du champ électrique généré par un site de corrosion localisée mérite également une attention particulière. Des campagnes d'essais de plus grande envergure sur spécimens corrodés sont nécessaires afin

de quantifier encore plus précisément le phénomène, notamment par le biais de dosages en chlorures réalisés sur des prélèvements judicieusement choisis et à échéances de temps régulières. Il est également souhaitable que ce phénomène soit étudié de façon approfondie in situ sur des ouvrages réels.

- Les simulations numériques ont montré qu'un site de corrosion en zone immergée (XS2) est associé à un champ de potentiel uniforme rendant sa détection délicate par les techniques métrologiques actuelles. Il serait alors pertinent d'envisager des protocoles de diagnostic plus robuste reposant, d'une part, sur des approches dédiées de détection in-situ de ces zones de corrosion silencieuse et, d'autre part, sur le calcul numérique afin de quantifier la dissolution locale d'acier en profondeur.
- La thèse a également montré que la corrosion de l'acier dans le sol par la circulation de courant vagabond dépendait de nombreux paramètres influents extérieurs à la structure. Des essais en laboratoire peuvent être menés pour quantifier l'impact réel de chaque paramètre sur le faciès de corrosion et la cinétique associée. Certains paramètres comme la position relative du "réservoir" par rapport à l'ouvrage ou le type de protection cathodique employé (courant imposé ou galvanique) n'ont pas été étudié au cours de cette thèse et peuvent donc faire l'objet de recherches futures.
- De façon générale, cette thèse accorde plus d'attention à la corrosion induite par les chlorures. Il convient alors d'étendre ces développements et d'éprouver la robustesse des outils numériques proposés dans le cas de la corrosion générée par la carbonatation du béton d'enrobage. Dans ce contexte, les nombreux travaux préexistants portant sur la propagation du front de carbonatation dans le béton d'enrobage pourront être directement agrégés pour prédire la durée de la phase d'incubation. Les recherches portant sur l'initiation et la propagation de la corrosion par carbonatation sont plus rares. Une description plus précise de ces deux mécanismes est donc nécessaire pour construire un modèle élaboré.
- Il convient également d'étendre les champs expérimentaux et numériques développés aux effets de la température, au transport de l'eau dans les matériaux cimentaires, à la nature des matériaux cimentaires. Les modèles assemblés ici devront notamment être éprouvés sur des spécimens de béton de compositions diverses.
- Les simulations présentées dans cette thèse demeurent naturellement perfectibles, car orientées vers l'étude d'influences particulières. De même, elles n'intègrent pas certains phénomènes propres à la corrosion de l'acier de construction qu'il convient de rappeler (liste non exhaustive) :
 - À l'exception du dernier chapitre, l'expansion latérale du site anodique au cours du temps est négligée malgré le caractère transitoire du phénomène. L'objectif principal était d'étudier spécifiquement l'influence des ions générés par le couplage galvanique sur l'équilibre dynamique du système de corrosion. La croissance du site anodique peut être prise en compte en considérant un maillage mobile dont le paramétrage peut être reliée à la densité de courant locale au moyen de la loi de Faraday.
 - Dans l'approche de simulation numérique proposée, l'influence des chlorures se limite à un effet sur le transfert de charge au travers de la résistivité du béton et du comportement électrochimique de l'interface acier-béton. En réalité, l'accumulation locale de chlorures notamment à proximité du site actif peut conduire à une acidification locale intense par formation de chlorure d'hydrogène et modifier de ce fait la stabilité

thermodynamique des produits de corrosion générés, mais également les propriétés fondamentales du système à l'échelle des électrodes réversibles. Cet axe de travail constitue ainsi une perspective de développement supplémentaire.

- Cette thèse a mis en avant le rôle prépondérant du degré de saturation sur l'équilibre d'un système de corrosion galvanique dans le béton. Néanmoins, le champ de saturation a systématiquement été considéré comme invariant dans le temps et le transport de l'eau à travers le béton n'a donc pas été modélisé. Son implémentation dans le modèle multi-physique constitue de ce fait une amélioration conséquente de l'outil d'ingénierie proposé. La prise en compte du transport des chlorures ou du dioxygène par advection peut affecter significativement la prédiction numérique et il convient d'en étudier les effets et l'incidence sur les résultats de calcul.
- Une autre piste de développement consiste tout naturellement à d'ajouter la composante mécanique au modèle multi-physique afin d'étudier le processus de fissuration du béton d'enrobage généré par la précipitation locale des produits de corrosion expansifs ou encore la redistribution des contraintes induite par une dissolution locale de l'acier. La modélisation de la fissuration du béton d'enrobage a souvent été abordée dans la littérature scientifique, mais la pression induite par les oxydes est la plupart du temps modélisée par un gonflement apparent uniforme de la barre, analogue à un effet de dilatation thermique. On propose ici de coupler les modèles mécaniques de fissuration et le modèle de prédiction des champs locaux et précipitation des oxydes, permettant de prendre en compte des sources de contraintes plus localisées et probablement plus réalistes.
- Enfin, une hypothèse forte de ces travaux a consisté à considérer uniquement la réduction du dioxygène comme réaction cathodique intervenant dans le processus de corrosion du fait de la forte alcalinité de la solution interstitielle. En réalité, selon les conditions locales, d'autres espèces peuvent être réduites à l'interface métal-électrolyte comme par exemple les ions oxoniums H_3O^+ (avec formation de dihydrogène) ou les chlorures. Dans un sol anoxique (pauvre en dioxygène) et de pH neutre ou acide, la formation de dihydrogène par réduction des ions oxoniums à l'interface acier-sol constitue la réaction cathodique prédominante.
- Une perspective importante de ces travaux de thèse porte logiquement sur la prise en compte des nombreux aléas expérimentaux relatifs aux données d'entrée des simulations. La manière dont ces incertitudes sont propagées par les modèles conditionne en effet la stabilité de la prédiction numérique et, de fait, la précision du diagnostic de corrosion assisté par ordinateur. A titre d'exemple, la formulation de l'équation de Butler-Volmer sur la base de fonctions exponentielles donne beaucoup de poids à la valeur de coefficient de Tafel anodique, affectant significativement certaines grandeurs simulées telles que la densité de courant de corrosion locale. Il convient alors d'initier une étude complémentaire conséquente visant à ajouter une composante probabiliste aux travaux décrits dans ce mémoire.
- De façon générale, l'implémentation des mécanismes physico-chimiques relatifs à la corrosion dans un code de calcul aux éléments finis permet d'envisager une multitude d'expériences numériques (simulations). La simulation numérique peut ainsi prêter assistance aux expérimentateurs, non seulement en phase d'interprétation de résultats expérimentaux de laboratoire ou de terrain, mais également en phase de conception même d'une expérience ou d'un protocole d'investigation in situ étayé, dans une optique de diagnostic de corrosion. En

résumé, tant du point de vue de l'ingénierie anticorrosion que de la recherche académique ou privée, l'adoption d'une démarche théorique et numérique en complément de l'expérimentation accroît fortement la créativité scientifique et technique nécessaire pour imaginer les solutions de demain. La combinaison des compétences expérimentales et numériques peut ainsi donner lieu à de nombreux développements scientifiques et offre des perspectives considérables et insoupçonnées de nature à améliorer significativement la maîtrise scientifique et technologique de la corrosion de l'acier dans les structures de génie civil.

Il apparaît donc que le sujet de la corrosion des ouvrages civils est loin d'être épuisé et que, contrairement à ce que d'aucuns laissent entendre, la recherche et la science, combinées à des ressources numériques facilement accessibles aujourd'hui, peuvent apporter une contribution indispensable et efficace dans la compréhension, dans l'explication et dans la prédiction des phénomènes impliqués dans la dégradation des ouvrages civils par corrosion. Bien que ce ne soit pas le sujet de cette thèse, il est évident que ces avancées apporteront de nouveaux éléments de réflexion à prendre en compte dans les technologies futures de protection cathodique ou plus généralement de maintenance électrochimique ; de fait, les normes d'application internationales seront également enrichies de davantage d'objectivité et expurgées autant que possible de leurs règles empiriques.

Bibliographie

- [1] R. . Tylecote, *A History of Metallurgy - Second edition*. London, 2013.
- [2] J. Crolet, "Métaux et alliages passivables - Règles de choix et emplois types," *Tech. l'Ingénieur*, 2008.
- [3] E. Bardal, *Corrosion and Protection | Einar Bardal | Springer*. Springer-Verlag London, 2004.
- [4] G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, and J. Payer, "International Measures of Prevention , Application , and Economics of Corrosion Technologies Study - NACE International," Houston, Texas, 2016.
- [5] N. Rania, I. Coppola, F. Martorana, and L. Migliorini, "The Collapse of the Morandi Bridge in Genoa on 14 August 2018 : A Collective Traumatic Event and Its Emotional Impact Linked to the Place and Loss of a Symbol," *Sustainability*, vol. 11, no. 23, 2019.
- [6] G. M. Calvi *et al.*, "Once upon a Time in Italy : The Tale of the Morandi Bridge," *Struct. Eng. Int.*, vol. 8664, 2019.
- [7] National Academy of Sciences, "Research opportunities in corrosion science and engineering," Washington DC, 2011.
- [8] K. Schwab, "The global competitiveness report 2016–2017," *World Econ. Forum*, 2017.
- [9] G. Koch, M. Brongers, N. Thompson, Y. Virmani, and J. Payer, "Corrosion cost and preventive strategies in the United States," 2002.
- [10] U. M. Angst, "Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete," *Mater. Struct.*, vol. 51, no. 1, pp. 1–20, 2018.
- [11] X. Xu, E. Bishop, S. Kennedy, S. Simpson, and T. Pechacek, "Annual Healthcare Spending Attributable to Cigarette Smoking : An Update," *Am. J. Prev. Med.*, vol. 48, no. 3, pp. 326–333, 2015.
- [12] M. Tremmel, U. Gerdtham, P. M. Nilsson, and S. Saha, "Economic Burden of Obesity : A Systematic Literature Review," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2017.
- [13] L. Myllyvirta, "Quantifying the Economic Costs of Air Pollution from Fossil Fuels," 2020.
- [14] R. d'information de M. P. C. et M. D. fait au nom de la commission de l'aménagement du territoire et du développement Durable, "SÉCURITÉ DES PONTS : ÉVITER UN DRAME," *Enregist. à la Présidence du Sénat le 26 juin 2019*, vol. n° 609 (20.
- [15] "Déchets du bâtiment - Ministère de la Transition Ecologique," 2020.
- [16] R. M. Andrew, "Global CO2 emissions from cement production , 1928 – 2018," *Earth Syst. Sci. Data*, pp. 1675–1710, 2019.
- [17] UNEP, "Sand and Sustainability: Finding new solutions for environmental governance of global sand resources," Geneva, 2019.
- [18] R. François, S. Laurens, and F. Deby, *La corrosion et ses conséquences sur les ouvrages en béton armé*, ISTE Editi. 2018.
- [19] R. F. STRATFULL, "Progress Report on Inhibiting the Corrosion of Steel In a Reinforced Concrete Bridge," *CORROSION*, 1959.

- [20] 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," in *EUROCORR*, 2016.
- [21] ASTM International, "ASTM C876 - 09 Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete," 2009.
- [22] C. Andrade, J. Gulikers, R. Polder, and M. Raupach, "RILEM TC 154-EMC: Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion. Half-cell potential measurements – Potential mapping on reinforced concrete structures," *Mater. Struct.*, 2003.
- [23] B. Elsener and H. Bohni, "Potential mapping and corrosion of steel in concrete," *Corros. rates steel Concr. ASTM ...*, 1990.
- [24] F. Elie Sassine, Raoul, S. Laurens, and Erick Ringot, "A critical discussion on rebar electrical continuity and usual interpretation thresholds in the field of half-cell potential measurements in steel reinforced concrete," 2018.
- [25] M. Stern and A. L. Geary, "Electrochemical Polarization. I - A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves," *J. Electrochem. Soc.*, 1957.
- [26] C. Andrade, C. Alonso, J. Gulikers, R. . Polder, R. Cigna, and M. Salta, "Recommendations of RILEM TC-154-EMC: Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method," *Mater. Struct.*, vol. 37, no. 273, pp. 623–643, 2004.
- [27] J. Marchand, S. Laurens, Y. Protière, and E. Samson, "A Numerical Study of Polarization Tests Applied to Corrosion in Reinforced Concrete," *Am. Concr. Institute*, vol. 312, pp. 1–12, 2016.
- [28] C. Andrade and C. Alonso, "On-site measurements of corrosion rate of reinforcements," *Constr. Build. Mater.*, 2001.
- [29] U. Angst and M. Büchler, "On the applicability of the Stern – Geary relationship to determine instantaneous corrosion rates in macrocell corrosion," *Mater. Corros.*, vol. 66, no. 10, pp. 1–12, 2014.
- [30] A. Clément, S. Laurens, G. Arliguie, and D. Deby, "Numerical study of the linear polarization resistance technique applied to reinforced concrete for corrosion assessment," *Eur. J. Environ. Civ. Eng.*, 2012.
- [31] P. Chabi, "Comparative Investigation of Detection Techniques for Chloride-induced Corrosion of Loaded Reinforced Concrete Slabs," University of Ottawa, 2012.
- [32] M. Grieves, "Digital Twin : Manufacturing Excellence through Virtual Factory Replication," 2014.
- [33] R. Roux, *Thermodynamique chimique et électrochimique*. 2002.
- [34] D. Devilliers and E. Mahé, "Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques," *Actual. Chim.*, no. 3, pp. 31–40, 2003.
- [35] J. Besson, *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques*. Paris, 1984.
- [36] H. Helmholtz, "Studien über electrische Grenzschichten," *Ann. Phys.*, 1879.
- [37] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte," *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910.
- [38] D. L. Chapman, "A contribution to the theory of electrocapillarity," *Philos. Mag. Ser. 6*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, 1913.
- [39] O. Stern, "ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT," vol. 30, no. 21–22, pp. 508–516, 1924.
- [40] D. C. Grahame, "The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity," *Chem. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 441–501, 1947.
- [41] L. Pilon, H. Wang, and A. Entremont, "Recent Advances in Continuum Modeling of Interfacial and Transport Phenomena in Electric Double Layer Capacitors," *J.*

- Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 5, pp. A5158–A5178, 2015.
- [42] Pourbaix M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions Version 2*. 2016.
- [43] M. Pourbaix, “Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice,” *Corros. Sci.*, 1974.
- [44] E. McCafferty, “Thermodynamics of Corrosion: Pourbaix Diagrams,” in *Introduction to Corrosion Science*, 2010.
- [45] J. Gulikers and M. Raupach, “Numerical models for the propagation period of reinforcement corrosion: Comparison of a case study calculated by different researchers,” *Mater. Corros.*, vol. 57, no. 8, pp. 618–627, 2006.
- [46] A. . Hassanein, G. . Glass, and N. . Buenfeld, “Protection current distribution in reinforced concrete cathodic protection systems,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 24, no. 1, pp. 159–167, 2002.
- [47] R. Polder, W. Peelen, F. Lollini, E. Redaelli, and L. Bertolini, “Numerical design for cathodic protection systems for concrete,” *Mater. Corros.*, vol. 66, no. 2, pp. 130–136, 2009.
- [48] S. C. Kranc and A. A. Sagüés, “Detailed modeling of corrosion macrocells on steel reinforcing in concrete,” *Corros. Sci.*, 2001.
- [49] S. Laurens *et al.*, “Steady-state polarization response of chloride-induced macrocell corrosion systems in steel reinforced concrete - Numerical and experimental investigations,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 79, pp. 272–290, 2016.
- [50] J. Ožbolt, G. Balabanić, and M. Kušter, “3D Numerical modelling of steel corrosion in concrete structures,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 12, pp. 4166–4177, 2011.
- [51] C. Cao, “3D simulation of localized steel corrosion in chloride contaminated reinforced concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 72, pp. 434–443, 2014.
- [52] M. Raupach, “Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete—Part 2,” *Mater. Struct.*, vol. 29, no. 4, pp. 226–232, 1996.
- [53] 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,” *Corros. Sci.*, vol. 158, 2019.
- [54] B. Huet, V. L’hostis, G. Santarini, D. Feron, and H. Idrissi, “Steel corrosion in concrete: Determinist modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree,” *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 1918–1932, 2007.
- [55] M. Wasim, S. Shoaib, N. M. M. Inamuddin, and A. M. Asiri, “Factors in uencing corrosion of metal pipes in soils,” *Environ. Chem. Lett.*, 2018.
- [56] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*. 2003.
- [57] M. Stratmann, H. Streckel, K. T. Kim, and S. Crockett, “On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-iii. the measurement of polarisation curves on metal surfaces which are covered by thin electrolyte layers,” *Corros. Sci.*, 1990.
- [58] R. A. Antunes, R. U. Ichikawa, L. G. Martinez, and I. Costa, “Characterization of corrosion products on carbon steel exposed to natural weathering and to accelerated corrosion tests,” *Int. J. Corros.*, 2014.
- [59] Y. Tamaura, K. Ito, and T. Katsura, “Transformation of γ -FeO(OH) to Fe₃O₄ by adsorption of iron(II) ion on γ -FeO(OH),” *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1983.
- [60] T. Pan and A. C. T. Van Duin, “Passivation of steel surface: An atomistic modeling approach aided with X-ray analyses,” *Mater. Lett.*, 2011.
- [61] B. Huet, V. L’Hostis, F. Miserque, and H. Idrissi, “Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution,”

- Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 1, pp. 172–180, 2005.
- [62] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, “Review of Literature on Pitting Corrosion Published Since 1960,” *Corrosion*, vol. 27, no. 6, pp. 223–233, 2013.
- [63] C. Chalhoub, R. François, D. Garcia, and S. Laurens, “Macrocell corrosion of steel in concrete : Characterization of anodic behavior in relation to the chloride content,” *Mater. Corros.*, 2020.
- [64] “NF EN 206/CN Décembre 2014.”
- [65] P. Sandberg, “Studies of chloride binding in concrete exposed in a marine environment,” *Cem. Concr. Res.*, 1999.
- [66] P. Marcus, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition*, CRC Press. New York, 1995.
- [67] G. K. Glass and N. R. Buenfeld, “The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete,” *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 1001–1013, 1997.
- [68] U. M. Angst and B. Elsener, “Chloride threshold values in concrete - A look back and ahead,” in *Chloride Thresholds and Limits for New Construction at the ACI Fall 2015 Convention*, 2016.
- [69] U. M. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen, and Ø. Vennesland, “Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values,” *Corros. Sci.*, 2011.
- [70] C. Chalhoub, R. François, and M. Carcasses, “Critical chloride threshold values as a function of cement type and steel surface condition,” *Cem. Concr. Res.*, 2020.
- [71] M. Lukovic and B. Savija, “Carbonation of cement paste : Understanding , challenges , and opportunities,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 117, pp. 285–301, 2016.
- [72] V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, and M. N. Fardis, “Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem,” *Chem. Eng. Sci.*, 1991.
- [73] K. Van Balen and D. Van Gemert, “Modelling lime mortar carbonation,” *Mater. Struct.*, 1994.
- [74] B. Elsener with contributions from C. Andrade, J. Gulikers, R. Polder, and M. Raupach, “Half-cell potential measurements – Potential mapping on reinforced concrete structures,” *Mater. Struct.*, vol. 36, no. September, pp. 461–471, 2003.
- [75] M. G. Sohail, S. Laurens, F. Deby, and J. P. Balayssac, “Significance of macrocell corrosion of reinforcing steel in partially carbonated concrete : numerical and experimental investigation,” *Mater. Struct.*, vol. 48, pp. 217–233, 2015.
- [76] G. Verbeck, “Carbonation of Hydrated Portland Cement,” *ASTM Int.*, vol. 17, no. 36, 1958.
- [77] Y. Liu and R. E. Weyers, “Modeling the time-to-corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures,” *ACI Mater. J.*, 1998.
- [78] T. D. Marcotte and C. M. Hansson, “Corrosion products that form on steel within cement paste,” *Mater. Struct. Constr.*, 2007.
- [79] D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th Edition*, CRC Press. New York, 2009.
- [80] U. M. Angst *et al.*, “The steel–concrete interface,” *Mater. Struct. Constr.*, 2017.
- [81] V. G. Schikorr, “Ober die reaktionen zwischen eisen, seinen hydroxyden und wasser,” vol. 96, no. 2, 1839.
- [82] K. K. Aligizaki, M. R. De Rooij, and D. D. Macdonald, “Analysis of iron oxides accumulating at the interface between aggregates and cement paste,” vol. 30, no. 2000, pp. 1941–1945, 2001.
- [83] J. Halling, “Characterization of black corrosion in reinforced concrete structures : analyses of field samples from southern Sweden,” vol. 554, no. 554, 2019.
- [84] R. E. Melchers and C. Q. Li, “Phenomenological Modeling of Reinforcement

- Corrosion in Marine Environments,” no. 103, pp. 25–32, 2006.
- [85] M. T. Walsh and A. A. Sagüés, “Steel Corrosion in Submerged Concrete Structures—Part 1: Field Observations and Corrosion Distribution Modeling,” *Corrosion*, vol. 72, no. 4, pp. 518–533, 2016.
 - [86] C. Chalhoub, R. François, and M. Carcasses, “Effect of Cathode–Anode distance and electrical resistivity on macrocell corrosion currents and cathodic response in cases of chloride induced corrosion in reinforced concrete structures,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 245, 2020.
 - [87] “Synthese-SENSO (2009) Stratégie d’Evaluation Non destructive pour la Surveillance des Ouvrages en béton.” .
 - [88] C. Helm and M. Raupach, “Development of a numerical simulation model considering the voltage drops within CP anode systems in RC structures,” *Mater. Corros.*, vol. 67, no. 6, pp. 621–630, 2016.
 - [89] M. Aachib, M. Mbonimpa, and M. Aubertin, “Measurement and Predictions of the Oxygen Diffusion Coefficient in Unsaturated Media, With Applications to Soil Covers,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 156, pp. 163–193, 2004.
 - [90] R. J. Millington and J. P. Quirk, “Permeability of porous solids,” *Trans. Faraday Soc.*, 1961.
 - [91] C. L. Page, N. R. Short, and E. Tarras, “Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 11, no. 6, pp. 395–406, 1981.
 - [92] E. Samson, “Modélisation numérique du transport ionique dans les matériaux cimentaires non saturés,” Université Laval, 2005.
 - [93] V. Garcia, “Contribution à l’étude du taux de chlorures pour l’amorçage de la corrosion des armatures du béton armé,” Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2013.
 - [94] H. Uhlig, *Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering*. New York: 2 Wiley and Sons, 1963.
 - [95] TR.Jack, MJ.Wilmott, and RL.Sutherby, “Indicator minerals formed during the external corrosion of line pipe,” *Mater. Perform.*, vol. 34, no. 11, 1995.
 - [96] W.H.Schlesinger and E.Bernhardt, *Biogeochemistry 3 rd Edition - An Analysis of Global Change*. Amsterdam: 2 ed. Elsevier Academic Press, 1977.
 - [97] W. . Robinsion, “Testing soil for corrosiveness,” *Mater. Perform.*, vol. 32:4, p. 1993, 1993.
 - [98] J. Villanueva-balsera and F. Rodriguez-perez, “Methods to Evaluate Corrosion in Buried Steel Structures : A Review,” *Metals (Basel)*., 2018.
 - [99] I. S. Cole and D. Marney, “The science of pipe corrosion : A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils,” *Corros. Sci.*, vol. 56, pp. 5–16, 2012.
 - [100] P. Moldrup, H. Blendstrup, T. Komatsu, and D. E. Rolston, “A Gas Diffusivity Model Based on Air-, Solid-, and Water-Phase Resistance in Variably Saturated Soil,” *Vadose Zo. J.*, vol. 7, no. 4, 2008.
 - [101] D. E. R. P.Moldrup, T.Olesen, T.Komatsu, P.Schjønning, “Tortuosity, Diffusivity, and Permeability in the Soil Liquid and Gaseous Phases,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, pp. 613–623, 2001.
 - [102] P. Roberge, *Corrosion Engineering - Principles and Practice*, Mc Graw Hi. 2008.
 - [103] A. I. M. Ismail and A. M. El-shamy, “Applied Clay Science Engineering behaviour of soil materials on the corrosion of mild steel,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, pp. 356–362, 2009.
 - [104] J. Neira, M. Ortiz, L. Morales, and E. Acevedo, “Oxygen diffusion in soils : Understanding the factors and processes needed for modeling,” *Chil. J. Agric. Res.*, vol. 75, no. August, pp. 35–44, 2015.
 - [105] D. . Greenwood, “The effect of oxygen concentration on the decomposition of organic

- materials in soil,” *Plant Soil*, no. 4, pp. 360–376, 1961.
- [106] M.J. Wilmott and T.R. Jack, *Corrosion by soils*, Uhlig’s Co. 2011.
- [107] N. D. Tomashov, *Theory of corrosion and protection of metals : the science of corrosion*. New York: Macmillan (Publisher), 1966.
- [108] R. B. Petersen and R. E. Melchers, “LONG-TERM CORROSION OF CAST IRON CEMENT LINED PIPES,” pp. 1–12, 2012.
- [109] I. Cousin, A. Tabbagh, A. Bruand, G. Richard, and A. Samoue, “Electrical resistivity survey in soil science : a review,” *Soil Tillage Res.*, vol. 83, pp. 173–193, 2005.
- [110] D. Xu *et al.*, “Mapping soil layers using electrical resistivity tomography and validation : Sandbox experiments,” *J. Hydrol.*, no. May, 2019.
- [111] A. . Peabody, *Peabody’s control of pipeline corrosion*. Houston, Texas, 2001.
- [112] M. Romanoff, “UNDERGROUND CORROSION: Part I: Corrosion Mechanism of Metals in Soil,” *Anti-Corrosion Methods Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 5–9, Jan. 1958.
- [113] L. Hamilton, “Soil Corrosion on Cast-Iron Pipe,” *Am. Water Work. Assoc.*, 1960.
- [114] H. Peinado-guevara *et al.*, “Relationship between chloride concentration and electrical conductivity in groundwater and its estimation from vertical electrical soundings (VESs) in Guasave , Sinaloa , Mexico,” *Cienc. e Investig. Agrar.*, vol. 39, no. 1, pp. 229–239, 2012.
- [115] Y. Song, G. Jiang, Y. Chen, P. Zhao, and Y. Tian, “Effects of chloride ions on corrosion of ductile iron and carbon steel in soil environments,” *Nature*, no. July, pp. 1–13, 2017.
- [116] B. Y. Fang, A. Atrens, J. Q. Wang, E. H. Han, Z. Y. Zhu, and W. Ke, “Review of stress corrosion cracking of pipeline steels in ‘ low ’ and ‘ high ’ pH solutions,” *J. Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 127–132, 2003.
- [117] M. Romanoff, “Underground Corrosion,” Washington DC, 1957.
- [118] T. M. Liu, Y. H. Wu, S. X. Luo, and C. Sun, “Effect of soil compositions on the electrochemical corrosion behavior of carbon steel in simulated soil solution Einfluss der Erdbodenzusammensetzung auf das elektrochemische Verhalten von Kohlenstoffstählen in simulierten Erdbodenlösungen,” *Mater. Sci. Eng. Technol.*, no. 4, pp. 228–233, 2010.
- [119] X. LI, Z. LIANG, and C. DU, “Effect of Environmental Factors on Electrochemical Behavior of X70 Pipeline Steel in Simulated Soil Solution,” *J. iron steel Res.*, vol. 16, no. 6, pp. 52–57, 2009.
- [120] L. Bertolini, M. Carsana, and P. Pedferri, “Influence of stray currents on corrosion of steel in concrete,” *Corros. Sci.*, 2007.
- [121] X. Wang, Z. Wang, Y. Chen, X. Song, and Y. Yang, “Effect of a DC Stray Current on the Corrosion of X80 Pipeline Steel and the Cathodic Disbondment Behavior of the Protective 3PE Coating in 3.5% NaCl Solution,” *Coatings*, 2019.
- [122] Z. Chen, D. Koleva, and K. Van Breugel, “A review on stray current-induced steel corrosion in infrastructure,” *Corros. Rev.*, vol. 35(6), pp. 397–423, 2017.
- [123] I. Lingvay, A. Voina, C. Lingvay, and C. Mateescu, “THE IMPACT OF THE ELECTROMAGNETIC POLLUTION OF THE ENVIRONMENT ON THE COMPLEX BUILD-UP MEDIA,” *Rev. Roum. des Sci. Tech. - Ser. Électrotechnique Énergétique*, vol. 53(2), pp. 95–111, 2008.
- [124] W. Von Baeckmann, W. Schwenk, and W. Prinz, *Handbook of Cathodic Corrosion Protection - Theory and Practice of Electrochemical Protection Processes*. Houston, Texas, 1997.
- [125] Z. Jiang *et al.*, “New findings on the factors accelerating AC corrosion of buried pipeline,” *Corros. Sci.*, 2014.
- [126] I. Cotton, C. Charalambous, P. Aylott, and P. Ernst, “Stray Current Control in DC

- Mass Transit Systems,” *IEEE Trans. Veh. Technol.*, 2005.
- [127] D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion 2nd ed.* New York, 1996.
- [128] I. Ibrahim, “La corrosion induite par courant alternatif sur les canalisations enterrées sous protection cathodique,” UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, 2008.
- [129] R. . Revie, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4th Edition.* New York: John Wiley & Sons, 2008.
- [130] H. Flemming, W. Sand, and E. Heitz, *Microbially Influenced Corrosion of Materials - Scientific and Engineering Aspects.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- [131] B. Little, P. Wagner, and F. Mansfeld, “Microbiologically Influenced Corrosion,” Houston, Texas, 1997.
- [132] W. A. Hamilton, “SULPHATE-REDUCING BACTERIA AND ANAEROBIC CORROSION,” *Annu. Rev. Microbiol.*, pp. 195–217, 1985.
- [133] G. Cragolino and O. H. Tuovinen, “The role of sulphate-reducing and sulphur-oxidizing bacteria in the localized corrosion of iron-base alloys . A review,” *Int. Biodeterior.*, vol. 20, pp. 9–26, 1984.
- [134] C. O. Obuekwe, D. W. S. Westlake, J. A. Plambeck, and F. D. Cook, “Corrosion of Mild Steel in Cultures of Ferric Iron Reducing Bacterium Isolated from Crude Oil I . Polarization Characteristics,” *Corrosion*, vol. 37, no. 8, pp. 461–467, 1981.
- [135] W. H. Dickinson and Z. Lewandowski, “Manganese biofouling and the corrosion behavior of stainless steel,” *Biofouling*, 1996.
- [136] D. C. White *et al.*, “Role of aerobic bacteria and their extracellular polymers in the facilitation of corrosion,” Houston, Texas, 1986.
- [137] I. Beech and C. Gaylarde, “RECENT ADVANCES IN THE STUDY OF BIOCORROSION - AN OVERVIEW,” *Rev. Microbiol.*, pp. 177–190, 1999.
- [138] D. Enning and J. Garrelfs, “Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria : New Views of an Old Problem,” *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 80, no. 4, pp. 1226–1236, 2014.
- [139] I. M. Gadala, M. Abdel, and A. Alfantazi, “Numerical simulations of soil physicochemistry and aeration influences on the external corrosion and cathodic protection design of buried pipeline steels,” *Mater. Des.*, vol. 97, pp. 287–299, 2016.
- [140] G. Cui, Z. L. Chao, and Y. Meng, “The influence of DC stray current on pipeline corrosion,” *Pet. Sci.*, vol. 13, pp. 135–145, 2016.
- [141] Z. Cai, X. Zhang, and H. Cheng, “Evaluation of DC-Subway Stray Current Corrosion with Integrated Multi-physical Modeling and Electrochemical Analysis,” 2019.
- [142] Y. Hong, Z. Li, G. Qiao, and J. Ou, “Numerical simulation and experimental investigation of the stray current corrosion of viaducts in the high-speed rail transit system,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 157, pp. 416–423, 2017.
- [143] F. Brichau and J. Deconinck, “A Numerical Model for Cathodic Protection of Buried Pipes,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 1, 1994.
- [144] D. Rabiot, F. Dalard, and S. Boyer, “Study of sacrificial anode cathodic protection of buried tanks : Numerical modelling,” *J. Appl. Electrochem.*, pp. 541–550, 1999.
- [145] L. Y. Xu and Y. F. Cheng, “Development of a finite element model for simulation and prediction of mechano-electrochemical effect of pipeline corrosion,” *Corros. Sci.*, 2013.
- [146] I. A. Metwally, H. M. Al-mandhari, A. Gastli, and A. Al-bimani, “Stray currents of ESP well casings,” *Eng. Anal. Bound. Elem.*, vol. 32, pp. 32–40, 2008.
- [147] “NF EN 12068 : Protection cathodique - Revêtements organiques extérieurs pour la protection contre la corrosion de tubes en acier enterrés ou immergés en conjonction avec la protection cathodique - Bandes et matériaux rétractables.”
- [148] “NF EN 10248-1 : Palplanches laminées à chaud en aciers non alliés - Partie 1 : conditions techniques de livraison.”

- [149] J. E. B. Randles and K. W. Somerton, "Kinetics of rapid electrode reactions. Part 3. - Electron exchange reactions," *Trans. Faraday Soc.*, 1952.
- [150] "ASTM-G57-78 : Standard Test Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method."
- [151] "NF EN 1993-5 Eurocode 3 - Calcul des structures en acier - Partie 5 : pieux et palplanches Août 2007."
- [152] J. . Nelder and R. Mead, "A simplex method for function minimization," *Comput. J.*, vol. 7, no. 4, pp. 308–313, 1963.
- [153] K. Tuutti, "Corrosion of steel in concrete," 1982.
- [154] J. Marchand and E. Samson, "Predicting the service-life of concrete structures – Limitations of simplified models," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 31, pp. 515–521, 2009.
- [155] E. Samson *et al.*, "Modeling ion and fluid transport in unsaturated cement systems in isothermal conditions," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 1, pp. 141–153, 2005.
- [156] E. Samson and J. Marchand, "Modeling the effect of temperature on ionic transport in cementitious materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, pp. 455–468, 2007.
- [157] P. T. Nguyen, "Étude multiphysique du transfert de chlorures dans les bétons insaturés : prédiction de l'initiation de la corrosion des aciers," 2014.
- [158] J. . Beaudoin, V. . Ramachandran, and R. . Feldman, "Interaction of chloride and C-S-H," *Cem. Concr. Res.*, vol. 20, pp. 875–883, 1990.
- [159] V. Baroghel-bouny, X. Wang, M. Thiery, M. Saillio, and F. Barberon, "Prediction of chloride binding isotherms of cementitious materials by analytical model or numerical inverse analysis," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, pp. 1207–1224, 2012.
- [160] T. Zhang and O. . Gjorv, "Effect of ionic interaction in migration testing of chloride diffusivity in concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 7, pp. 1535–1542, 1995.
- [161] C. Arya, N. . Buenfeld, and J. . Newman, "Factors influencing chloride-binding in concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 20, pp. 291–300, 1990.
- [162] Y. Qiang, D. Dehua, S. H. I. Caijun, and D. S. Geert, "Chloride Binding Isotherm from Migration and Diffusion Tests," vol. 28, no. 3, pp. 548–556, 2013.
- [163] G. Arliguie and H. Hornain, *GranDuBé : grandeurs associées à la durabilité des bétons*. 2007.
- [164] LCPC, "Méthode d'essai No.58 : caractéristiques microstructurales et propriétés à la durabilité des bétons. Méthodes de mesure et d'essai de laboratoire," 2002.
- [165] O. Amiri, A. . Mokhtar, P. Dumargue, and G. Touchard, "Electrochemical modelling of chloride migration in cement based materials Part I : Theoretical basis at microscopic scale," *Electrochim. Acta*, vol. 46, pp. 1267–1275, 2001.
- [166] M. Collepardi, A. Marcialis, and R. Turriziani, "The kinetics of penetration of chloride ions into the concrete (in italian)," *Cem.*, vol. (67):157–1, 1970.
- [167] G. Markeset and O. Skjølsvold, "TIME DEPENDENT CHLORIDE DIFFUSION COEFFICIENT – FIELD STUDIES OF CONCRETE EXPOSED TO MARINE ENVIRONMENT IN NORWAY," *SINTEF*, vol. 0, no. 1, pp. 1–8, 2010.
- [168] W. L. Jin, Y. D. Yan, and H. L. Wang, "Chloride diffusion in the cracked concrete," Seoul, 2010.
- [169] A. Djerbi *et al.*, "Influence of traversing crack on chloride diffusion into concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38(6), pp. 877–889, 2008.
- [170] M. Ismail, A. Toumi, R. François, and R. Gagné, "Effect of crack opening on the local diffusion of chloride in inert materials'," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, pp. 711–716, 2004.
- [171] X. Wang, "Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonatés," 2012.
- [172] T. . Nguyen, "Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures

- dans les matériaux cimentaires,” LCPC, 2007.
- [173] J. . Ollivier, *Compte-rendu des journées techniques de l’AFPC-AFREM, Groupe de travail Durabilité des bétons*. Toulouse, 1997.
- [174] NordTest, “Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments (NT BUILD 492),” 1999.
- [175] “NF EN 196-1 Septembre 2016 Méthodes d’essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances - Méthodes d’essais des ciments,” 2016.
- [176] C. Andrade, “CALCULATION OF CHLORIDE DIFFUSION COEFFICIENTS IN CONCRETE FROM IONIC MIGRATION MEASUREMENTS,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, pp. 724–742, 1993.
- [177] M. Castellote, C. Andrade, and C. Alonso, “Chloride-binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 1799–1806, 1999.
- [178] D. E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search , Optimization , and Machine Learning*. Addison Wesley, 1989.
- [179] J. . Nougier, *Méthodes de calcul numérique. Vol. I Systèmes d’équations*. Hermes Science Publications, 2001.
- [180] S. Roweis, “Levenberg-Marquardt Optimization,” 1996.
- [181] A. Ranganathan, “The Levenberg-Marquardt Algorithm,” pp. 1–5, 2004.
- [182] S. Levasseur, “Analyse Inverse en Géotechnique: développement d’une méthode à base d’algorithmes génétiques,” Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2007.
- [183] F. T. Tsai, N. Sun, and W. W. Yeh, “Global-local optimization for parameter structure identification in three-dimensional groundwater modeling,” *WATER Resour. Res.*, vol. 39, no. 2, pp. 1–14, 2003.
- [184] F. T. Tsai, N. Sun, and W. W. Yeh, “A Combinatorial Optimization Scheme for Parameter Structure Identification in Ground Water Modeling,” *Ground Water*, vol. 41, no. 2, pp. 156–169, 2003.
- [185] H. F. . Taylor, “A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions,” *Adv. Cem. Res.*, 1987.
- [186] H. J. H. Brouwers and R. J. Van Eijk, “Alkali concentrations of pore solution in hydrating OPC,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, pp. 191–196, 2003.
- [187] U. Angst, Ø. Vennesland, and R. Myrdal, “Diffusion potentials as source of error in electrochemical measurements in concrete,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 42, no. 3, pp. 365–375, 2009.
- [188] 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,” *Mater. Corros.*, vol. 60, no. 2, pp. 79–86, 2009.
- [189] J.-Z. Zhang and N. R. Buenfeld, “Measuring the membrane potential across cement-based materials,” *Mater. Struct.*, vol. 33, no. 8, pp. 492–498, 2000.
- [190] J. Z. Zhang, J. Li, and N. R. Buenfeld, “Measurement and modelling of membrane potentials across OPC mortar specimens between 0.5 M NaCl and simulated pore solutions,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 24, no. 5, pp. 451–455, 2002.
- [191] B. Larbi, “Caractérisation du transport diffusif dans les matériaux cimentaires : influence de la microstructure dans les mortiers,” Université Paris!Est, 2014.
- [192] L. Bourreau, V. Bouteiller, F. Schoefs, L. Gaillet, J. Schneider, and S. Naar, “On-site Corrosion Monitoring - Reliability,” in *International RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering*, 2016.
- [193] O. Poupard, V. L’Hostis, S. Catinaud, and I. Petre-Lazar, “Corrosion damage diagnosis of a reinforced concrete beam after 40 years natural exposure in marine environment,”

- Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 3, pp. 504–520, 2006.
- [194] R. K. Singh and R. V. Sharma, “Numerical analysis for ground temperature variation,” *Geotherm. Energy*, vol. 5, no. 22, 2017.
- [195] M. Azzi, “Influence des paramètres de formulation du béton sur les pathologies des parois moulées,” Université d’Artois, 2015.
- [196] S. Caré and A. Raharinaivo, “Influence of impressed current on the initiation of damage in reinforced mortar due to corrosion of embedded steel,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, pp. 1598–1612, 2007.
- [197] S. Ahmad, “TECHNIQUES FOR INDUCING ACCELERATED CORROSION OF STEEL IN CONCRETE,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 34, no. 2, pp. 95–104, 2009.
- [198] U. M. Angst *et al.*, “The effect of the steel – concrete interface on chloride- induced corrosion initiation in concrete : a critical review by RILEM TC 262-SCI,” *Mater. Corros.*, vol. 0, 2019.
- [199] R. Pillai and D. Trejo, “Surface Condition Effects on Critical Chloride Threshold of Steel Reinforcement,” *ACI Mater. J.*, no. 102, 2006.
- [200] R. B. Figueira, A. Sadovski, A. P. Melo, and E. V Pereira, “Chloride threshold value to initiate reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions : The influence of surface finishing and pH,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 141, pp. 183–200, 2017.
- [201] “ISO 8407:2009 Corrosion of metals and alloys—Removal of corrosion products from corrosion test specimens.” 2009.