

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER de TOULOUSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité Génie Civil

Par

ORELLAN HERRERA Juan Carlos

**EFFICACITE ET EFFETS SECONDAIRES
DES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES DE MAINTENANCE
DES STRUCTURES EN BETON ARME**

Soutenue le 19 juillet 2002 devant la commission d'examen :

Mme. <u>Ginette ARLIGUIE</u>	Examineur
M. Juan José CARPIO	Examineur
Ranieri CIGNA	Rapporteur
<u>Gilles ESCADEILLAS</u>	Examineur
Benoît LECINQ	Examineur
André RAHARINAIVO	Rapporteur

**Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions
INSA-UPS
135, Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex 04**

Résumé

Le but de ce travail de thèse était de mettre en évidence l'efficacité et les effets secondaires de deux techniques électrochimiques de maintenance des structures en béton armé, à savoir la déchloration et la protection cathodique.

Pour la technique de déchloration, nous nous sommes appliqués plus particulièrement à suivre l'évolution des profils ioniques (ions chlorure et ions alcalins) au cours de l'application du traitement sur plusieurs séries d'éprouvettes. Nous avons aussi cherché à vérifier si l'application de la technique de déchloration conduisait réellement à une repassivation de l'armature, si cette repassivation dépendait du niveau de contamination par les ions chlorure, de la qualité et de l'épaisseur du béton d'enrobage, du type de ciment et du type d'électrolyte utilisés lors de l'application de la technique. Nous avons enfin cherché à évaluer les risques potentiels liés à l'application de la déchloration tels que la dissolution de certains hydrates suivie de la formation de nouvelles phases pathogènes dans le béton (gel alcali-silice, ettringite).

Pour la protection cathodique, nous avons centré nos travaux sur les effets secondaires liés au niveau de courant de protection des armatures, en suivant, pour plusieurs formulations de béton, l'évolution des profils ioniques et en regardant la possible dissolution ou formation de certaines phases nocives.

Pour évaluer ces procédés de maintenance, de nombreuses techniques électrochimiques de suivi de l'état de l'acier dans le béton, telles que le potentiel d'électrode de l'acier, la résistivité du béton, la technique de résistance de polarisation de l'acier et la technique des impédances électrochimiques, ont été utilisées. De même, des analyses chimiques systématiques et des observations microscopiques ponctuelles ont été pratiquées.

Pour l'extraction des ions chlorure du béton, nous avons ainsi montré que :

- ✓ **L'efficacité du traitement** de déchloration d'un ouvrage contaminé par les ions chlorure **dépendait du rapport E/C du béton**. Ainsi, nous avons observé que plus le rapport E/C était faible et moins les ions chlorure étaient extraits, même s'il apparaissait que les ions chlorure liés étaient plus facilement "libérés" lorsque le rapport E/C était plus élevé. Par contre, à l'interface acier/béton, nous avons constaté que le pourcentage d'abaissement des ions chlorure (libres et totaux) était quasiment le même, quel que soit le rapport E/C (0,45 ou 0,7).
 - ✓ **L'efficacité du traitement dépendait aussi de l'épaisseur d'enrobage** : plus l'épaisseur d'enrobage était élevée, moins les ions chlorure étaient extraits.
 - ✓ **La technique de déchloration entraînait une accumulation importante d'ions alcalins autour de l'acier**. L'utilisation d'électrolytes à base d'alcalins contribuait à une forte augmentation de la quantité de ces ions tout au long de l'éprouvette.
 - ✓ **Le type d'électrolyte utilisé avait une influence** sur la quantité d'ions chlorure extraits : après 50 jours de traitement, l'eau du robinet a conduit au plus fort taux d'extraction, suivi des électrolytes à base de sodium, de calcium et de lithium.
 - ✓ **La teneur en C₃A du ciment**, qui piège une quantité plus élevée d'ions chlorure, **n'a eu aucune influence** sur l'efficacité du processus d'extraction des ions chlorure.
 - ✓ **Les teneurs en sulfates et en alcalins** des ciments utilisés dans les bétons **ne semblent pas avoir d'influence** sur le pourcentage d'extraction des ions chlorure.
 - ✓ **Les courants de corrosion restaient assez élevés juste après le traitement**, quelque soit le type de ciment et le temps de traitement de déchloration, qu'ils diminuaient de plus de 60 % par rapport au courant de corrosion initial lorsque l'éprouvette était maintenue dans l'air (humidité relative d'environ 50%) mais qu'ils restaient constants, voire augmentaient, quand les éprouvettes étaient maintenues dans une solution salée.
-

En ce qui concerne les caractéristiques électriques du béton, nous avons observé que :

- ✓ **La résistivité et la capacité du béton d'enrobage augmentaient** lorsque le traitement d'extraction des ions chlore était appliqué
- ✓ **La résistivité de la solution de pore** du béton augmentait et diminuait constamment.
- ✓ **Les oxydes à l'interface étaient vraisemblablement modifiés**, puisque le cercle à fréquences intermédiaires diminuait lorsque le processus de déchloruration était appliqué.

Concernant les éventuelles **évolutions de la microstructure du béton** lors de l'application d'un processus de déchloruration, nous avons observé :

- ✓ **Juste après le traitement de déchloruration, la formation systématique d'une couche sur la surface de l'acier** composée de Ca, Si, Na, Al et K ; près de l'interface acier/béton, la formation de nouveaux cristaux composés de Na, Ca et Si ; et enfin, la formation d'ettringite secondaire, dans certaines éprouvettes.
- ✓ **Deux mois après** avoir appliqué la déchloruration, **la formation de petites quantités de gel silico-alcalin près de l'acier**, sans avoir noté de fissures sur le béton d'enrobage de l'éprouvette.
- ✓ **Six mois après** avoir maintenu les éprouvettes dans l'accélérateur d'alcali-réaction, la formation de gros cristaux hexagonaux composés de Ca, Al et Cl (chloroaluminates de calcium) et **la formation de grandes quantités de gel silico-alcalin**.

Ainsi, si la technique de déchloruration s'avère globalement efficace vis-à-vis de l'extraction des ions chlore, surtout lorsque le béton d'enrobage est de faible qualité et en faible épaisseur, elle peut conduire à la formation de gel d'alcali-réaction en présence de granulats réactifs, suite au déplacement massif vers l'acier des ions alcalins. De plus, il apparaît indispensable d'avoir, après traitement de déchloruration, un maintien du béton armé à l'air afin d'avoir une repassivation de l'acier.

Pour la **protection cathodique**, nous avons montré que, pour les trois niveaux de courants cathodiques appliqués aux trois formulations utilisées, **les courants de corrosion restaient très faibles**. De plus, aucune trace de corrosion n'a été observée sur les armatures. Le système de protection cathodique est donc bien efficace.

En ce qui concerne les éventuelles **évolutions de la microstructure du béton** lors de l'application de la protection cathodique, les observations ont été les suivantes :

- ✓ **Pas de gel silico-alcalin sur les éprouvettes témoins** (éprouvettes non soumises aux courants cathodiques de protection) stockées dans le réacteur alcali-silice ou maintenues dans les conditions du laboratoire.
 - ✓ **Pas de gel silico-alcalin pour les éprouvettes soumises à 6 mois de protection cathodique**, ni dans les éprouvettes observées directement après le traitement de protection cathodique ni dans les éprouvettes stockées dans le réacteur alcali-silice pendant 3 mois.
 - ✓ **De petites quantités de gel silico-alcalin sur les éprouvettes C soumises à 18 mois de protection cathodique puis stockées dans le réacteur pendant 3 mois** alors que nous ne notions pas la présence de gel sur les éprouvettes observées directement après le traitement de protection cathodique.
 - ✓ **De grandes quantités de gel silico-alcalin sur les éprouvettes C soumises à 24 mois de protection cathodique, puis stockées dans le réacteur** alors que nous n'avions pas observé de gel sur les éprouvettes juste après le traitement de protection cathodique. Ainsi, la protection cathodique qui permet une protection très efficace de l'acier vis-à-vis de la corrosion, peut elle aussi conduire, en présence de granulats potentiellement réactifs aux alcalis, à l'apparition de phases pathogènes de type alcali-réaction.
-

Abstract

The aim of this work was to prove the efficiency of the electrochemical techniques for reinforced concrete damaged (chloride extraction and cathodic protection) and to observe if these techniques cause secondary effects.

Regarding the chloride extraction technique, chloride and alkalis profiles before and after treatment were determined on several sets of concrete specimens. The aim was to observe if the application of the extraction treatment significantly reduce the corrosion rate of the steel (steel repassivation), if this repassivation depended on the level of contamination by the ions chloride or of the quality and thickness of the cover concrete, of the type of cement used for the fabrication of the concrete, of the type of electrolyte used at the time of the application of the technique. Finally, the potential risks were evaluated of causing secondary effects with this technique. The possible effects were the dissolution of some hydrate phases and the formation of new noxious phases (alkali-silica, ettringite secondary).

Regarding the cathodic protection, the aim was to observe if the elevated levels of current density caused secondary effects. For this, different types of concrete specimens were used.

To evaluate these maintenance techniques, some electrochemical techniques for measuring corrosion risk in concrete, such as half-cell potential measurements, corrosion rate measurement by means of polarization resistance or impedance measurements, were used. In the same way, chemical analysis and observations to the scanning electron microscopy were used.

For the extraction of the ions chlorides, we observed that :

- ✓ The efficiency of the treatment depends on the ratio w/c, for the ration w/c dilutes (0.45), little ions chloride it was extracted. Also, bond ions chlorides are liberated when the ratio w/c it is high. On the other hand, to interfacing concrete/steel, one observes that the decrease of chloride is the same whatever the ration w/c used (0.45 or 0.7).
- ✓ The efficiency of the treatment depends on the thickness of concrete: when the concrete thickness is high the ions chloride is little extracted.
- ✓ Chloride extraction technique causes an important accumulation of ions alkalis near the steel. The use of electrolytes with alkalis accumulates a bigger quantity of ions alkalis.
- ✓ Electrolyte type used influences on the quantity of extracted ions chloride of the concrete. To 50 days of extraction, water extracts a quantity more important of chlorides that other electrolytes used. Electrolyte of NaOH occupies the second position followed by the electrolytes with calcium and lithium.
- ✓ Content C_3A of the cement, qui reacts with the ions chloride to form chloroaluminats, it doesn't have any influence on the efficiency of the treatment.
- ✓ Contents sulfates and alkalis of the cement, they seem not to have influence on the efficiency of the treatment.
- ✓ Corrosion rate remain elevated just after treatment, whatever cement type and treatment time. These rates decrease 60% when the specimen is maintained to the atmosphere (50% RH). However, these rates remain constant or they increase when the specimens are maintained inside a solution with chlorides.

With regard to the electric characteristics of the concrete, we observe :

- ✓ Resistivity and capacity of the concrete increase after the treatment.
 - ✓ Resistivity of the interstitial solution constantly increases and diminishes.
 - ✓ Oxides are modified because the spectrum to intermediate frequencies diminishes after the treatment.
-

Regarding the possible evolution of the microstructure of the concrete after the treatment, we observe :

- ✓ Just after treatment, systematic formation of a product on the surface of the steel composed of Ca, Si, Na and K. Near interface concrete/steel, formation of new crystals composed of Na, Ca and Si. Finally, the formation of secondary ettringite inside certain specimens.
- ✓ Two months after treatment, formation of small quantities of gel silico-alkalis near steel, without observing a concrete with fissures.
- ✓ Six months after treatment, for specimens maintained inside a reactor of reaction-alkalis, formation of crystals of chloride-aluminates of calcium and formation of big quantities of gel silico-alkalis.

This way, if the chloride extraction technique is revealed effective regarding the extraction of the chlorides ions, mainly when the concrete thickness is of low quality and not very important, this can cause the reaction alkali-silica in presence of granulated reagents due to the displacement of the alkalis ions toward the steel. Also, it seems to be indispensable that the concrete is maintained to the air in order to have a repassivation of steel.

For the cathodic protection, we observed that, for the three cathodic currents applied to the three concretes used, corrosion rates remained very weak. Besides, no trace of corrosion has been observed on steel. The cathodic protective system is therefore very efficient.

With regard to the evolutions possible of the microstructure of the concrete, observations were the following :

- ✓ Not silico-alkali crystal on the control specimens (specimens no testing to the protective cathodic currents) stocked in the reactor alkali-silica or maintained in conditions of the laboratory. Not silico-alkali crystals for the specimens testing to 6 months cathodic currents, not silico-alkali crystals for the specimens observed directly after the cathodic protective treatment, not silico-alkali crystals for the specimens stocked in the reactor alkali-silica during 3 months. Small quantities of silico-alkali crystals on the specimens C testing to 18 months cathodic protective and stocked in the reactor during 3 months, whereas we had not observed the silico-alkali crystals on specimens observed directly after cathodic protective treatment. Big quantities of silico-alkali crystals on the specimens C testing to 24 months cathodic protective and stocked in the reactor, whereas we had not observed any silico-alkali crystals on the specimens observed just directly after treatment protective cathodic.

This way, the cathodic protection permits a protection very efficient against the corrosion of steel, however it seems to be that this technique can to cause, in presence of potentially reactive aggregates to alkalis, to the apparition of alkali-silica crystals.
