

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

FAJARDO SAN MIGUEL Gerardo del Jesus

**TECHNIQUE D'EXTRACTION ELECTROCHIMIQUE DES CHLORURES :
CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE SON DOMAINE D'EFFICACITE**

Soutenu le 24 septembre devant la commission d'examen :

Mme. <u>Ginette ARLIGUIE</u>	Examineur
M. Jean – Claude BOURCY	Membre invité
M. <u>Gilles ESCADEILLAS</u>	Examineur
M. Jean – Louis GALLIAS	Examineur
M. André RAHARINAIVO	Rapporteur
M. François WENGER	Rapporteur

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

RESUME

AUTEUR : M. Gerardo FAJARDO SANMIGUEL
TITRE : TECHNIQUE D'EXTRACTION ELECTROCHIMIQUE DES CHLORURES :
CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE SON DOMAINE
D'EFFICACITE
DIRECTEURS DE THESE : Mme Ginette ARLIGUIE, Professeur à l'Université Paul Sabatier
M. Gilles ESCADEILLAS, Professeur à l'Université Paul Sabatier (IUT A).

RESUME :

L'extraction électrochimique des ions chlore (ECE) est une technique d'application récente dont l'efficacité, du point de vue de la réduction de la teneur en ions chlore, a été souvent montrée en laboratoire sur des matériaux cimentaires contaminés par un ajout de NaCl lors du malaxage. Cependant, il apparaît que la durée de vie des structures réhabilitées ne peut être garantie en ne prenant en compte que ce seul critère car rien ne prouve que dans le même temps le processus de dégradation de l'acier s'arrête.

L'objectif de ce travail est de définir les paramètres minimums capables de déterminer quand est ce qu'une structure peut être considérée comme réhabilitée par la ECE, et d'explicitier plus précisément les conditions d'application de cette technique. Pour cela, la ECE a été appliquée sur des éprouvettes cylindriques en béton armé soumises préalablement à une pollution par une solution artificielle d'eau de mer dans deux conditions simulant soit les embruns et le marnage, soit l'immersion. L'influence de paramètres tels que le niveau initial de contamination d'ions chlore, l'état de dégradation de l'armature, la qualité et l'épaisseur de l'enrobage en béton a été étudiée. De même, l'étude des risques potentiels non désirables (réaction alcali – silice, formation d'ettringite secondaire), liés ou non à l'application de l'ECE, a été effectuée.

Des procédés classiques de détermination de la teneur en différents ions (Cl^- , Ca^{2+} , Na^+ et K^+) ainsi que des techniques électrochimiques de suivi de l'état de corrosion des armatures et de caractérisation de l'ensemble acier – béton ont été appliqués. De même, des observations macroscopiques et microscopiques ponctuelles ont été menées.

Les résultats ont montré que les caractéristiques du profil initial, issues du mode de pénétration des ions chlore, n'avaient pas d'influence sur la cinétique d'extraction pour des enrobages faibles, mais intervenaient pour des enrobages plus importants.

Il apparaît aussi que la diminution de la teneur en ions chlore à l'interface acier – béton dépend de l'état de dégradation de l'acier. Ainsi, à même épaisseur d'enrobage, des réductions importantes de la teneur en ions chlore ont été trouvées dans les cas où les éprouvettes contenaient des aciers dans un faible état de corrosion.

De même, il a été observé que la repassivation n'était pas systématique sur toutes les éprouvettes testées bien que la teneur en ions chlore et les vitesses de dégradation de l'acier aient diminué. Le traitement d'ECE appliqué à des éprouvettes présentant des vitesses de corrosion d'acier élevées n'est pas suffisant pour garantir une prolongation de leur vie.

Enfin, du fait de la polarité négative de l'acier pendant le traitement d'ECE, les ions Na^+ s'accumulent près de l'interface acier – béton. Toutefois, les observations faites au microscope électronique à balayage (MEB) sur des éprouvettes maintenues entre 12 et 18 mois dans un accélérateur de réaction alcali – silice, n'ont pas indiqué de formation de nouvelles phases pathogènes.

En conclusion, cette étude montre que l'application de la technique ECE devrait être précédée d'un bilan sur l'état de corrosion de la structure concernée, le seul bilan de contamination en ions chlore étant insuffisant. De même, pour augmenter les chances de réussite de la réhabilitation, la structure doit remplir plusieurs conditions, caractérisées par des paramètres (tels que la teneur en ions chlore, la résistivité et l'état de corrosion de l'acier) qui peuvent être mesurés par des méthodes traditionnellement utilisées.

MOTS – CLES : Béton armé, Chlorures, Corrosion, Extraction électrochimique d'ions chlore, Réaction alcali – silice, Repassivation, Techniques électrochimiques

ABSTRACT

AUTHOR: M. Gerardo FAJARDO SANMIGUEL
TITLE: ELECTROCHEMICAL CHLORIDE EXTRACTION TECHNIQUE: A CONTRIBUTION TO THE KNOWLEDGE OF ITS EFFECTIVENESS FIELD
DIRECTORS OF THESIS: Mme Ginette ARLIGUIE, Professeur à l'Université Paul Sabatier
M. Gilles ESCADEILLAS, Professeur à l'Université Paul Sabatier (IUT A).

Electrochemical Chloride Extraction (ECE) is a relatively new technique whose effectiveness, from the point of view of the chloride content reduction, was often demonstrated in laboratory on cement based materials contaminated by NaCl addition at the time of cast. However, it appears that the service life of the rehabilitated structures cannot be guaranteed only by taking into account only this criterion because nothing proves that the degradation process of steel is stopped in that time.

The objective of this work is to define the minimum of parameters able to determine when a structure can be considered as rehabilitated by the ECE, and more precisely to clarify the application conditions of this technique. For that, the ECE was applied to cylindrical reinforced concrete specimens before being subjected to a pollution by an artificial seawater solution under two conditions simulating either the splash or the tidal zones. The influence of parameters such as the chlorides initial level of contamination, the state of degradation of the reinforcement, quality and the cover depth of concrete was studied. In the same way, the study of the non-desirable side effects (alkali - silica reaction, secondary ettringite formation) related or not to the ECE technique, was also carried out.

Typical processes of determination of the content of various ions (Cl^- , Ca^{2+} , Na^+ and K^+) as well as electrochemical techniques of follow-up of the corrosion state of the reinforcements and characterisation of the steel - concrete assembly were applied. In the same way, macroscopic and microscopic specific observations were carried out.

The results showed that the characteristics of the initial profile, resulting from the penetration mode of the chloride, did not have an influence on the kinetics of extraction for weaker cover depths, but intervened for larger cover depths.

It also appears that the reduction in the chloride content near to steel - concrete interface depends on the degradation of steel. Thus, with the same cover depth of concrete, very larger reductions of the chloride content were found for the specimens, which contained the steels in a low state of corrosion. In the same way, it was observed that the repassivation was not systematic on all specimens tested although the chloride content and the corrosion rate of steel decreased. The ECE treatment applied to specimens presenting a high steel corrosion rate is not sufficient to guarantee a prolongation of their service life.

Finally, because of the negative polarity of steel during the ECE treatment, Na^+ ions accumulate near to the steel - concrete interface. However, observations made by scanning electronic microscope (SEM) on the specimens maintained between 12 and 18 months in a reactor of alkali - silica reaction did not indicate formation of new pathogenic phases.

In conclusion, this study shows that the application of ECE technique should be preceded by an assessment on the corrosion state of the structure concerned, the only assessment of contamination in chlorides being insufficient. In the same way, to increase the chances of success of the rehabilitation, the structure must fulfil several conditions, characterised by parameters (such as the chloride content, the resistivity and the corrosion state of steel) which can be measured by the methods, traditionally used.

KEYWORDS: Alkali - silica reaction, Chlorides, Corrosion, Electrochemical chloride extraction, Electrochemical techniques, Reinforced concrete, Repassivation,