

Quantification statistique des coefficients de Tafel

Frédéric Duprat¹, Ngoc Tru Vu²

¹LMDC, Université de Toulouse, INSA/UPS, 135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex 04

²Ecole Nationale de Génie Civil, 55 Giai phong, Hanoi, Vietnam

RÉSUMÉ. Une large campagne expérimentale a été menée pour suivre l'évolution dans le temps des grandeurs électrochimiques (résistance de polarisation et potentiel de corrosion) associées à la corrosion d'armature sous l'effet de la carbonatation du béton d'enrobage. Trois bétons, deux conditions d'enrobage (pour deux conditions initiales de carbonatation avant mise en exposition) et trois conditions d'exposition ont été considérées. Les mesures électrochimiques ont été réalisées régulièrement sur des périodes allant de 200 à 350 jours, puis ont été parachevées par l'estimation des coefficients de Tafel anodiques et cathodiques juste avant l'extraction des armatures pour effectuer la mesure gravimétrique de la perte de fer. Les résultats obtenus montrent une très grande dispersion du coefficient de Tafel anodique, que l'acier soit à l'état actif (de 0,09 à 3,92 V/dec) ou à l'état passif (de 0,07 à 5,80 V/dec), tandis que la variation du coefficient de Tafel cathodique est beaucoup plus marquée à l'état actif (de 0,09 à 5,82 V/dec) qu'à l'état passif (de 0,008 à 0,90 V/dec).

ABSTRACT. A wide experimental campaign was carried out for the follow-up over time of electrochemical properties (polarisation resistance and corrosion potential) that characterize corrosion of the embedded steel reinforcing bars in concrete subjected to carbonation. Three concretes, two concrete cover depths and three exposure conditions were considered. Measurements were regularly realized until a time of 200 to 350 days. At the end of the follow-up, concrete probes were broken to extract steel bars and proceed to gravimetric assessment of the lost iron, and a measurement of the Tafel coefficients was conducted just before. Results reveal that range of the anodic Tafel coefficient is widely spread, for the active state of corrosion (from 0.09 to 3.92 V/dec) as well as for the passive state (from 0.07 to 5.80 V/dec). In contrast range of the cathodic Tafel coefficient is more extended under active state of corrosion (from 0.09 to 5.82 V/dec) than under passive state (from 0.008 to 0.90 V/dec).

MOTS-CLÉS : corrosion, coefficients de Tafel, carbonatation

KEY WORDS : corrosion, Tafel coefficients, carbonation

1. Introduction

L'estimation de l'évolution de la corrosion des armatures dans les ouvrages en béton est déterminante pour prévoir la dégradation de ces ouvrages et construire une stratégie de maintenance adéquate. Deux types de modélisation peuvent être utilisés. Le premier s'appuie sur la prédominance supposée de la réaction cathodique dans le pilotage de la vitesse de corrosion, et se ramène à l'estimation du seul courant d'échange cathodique lié à la réduction de l'oxygène [VU 11], [CHI 08], [DAN 09]. Le second s'appuie sur la conservation de la charge électrique et sur la loi d'Ohm, et considère les conditions aux limites électriques de Butler-Volmer [NAS 10], [OZB 11]. Les deux types de modélisation font appel à des grandeurs difficilement quantifiables expérimentalement : constantes cinétiques de corrosion pour l'un, courants d'échange à l'équilibre, potentiels réversibles et coefficients de Tafel pour l'autre. Ces derniers traduisent la dépendance linéaire entre le logarithme du courant d'échange et la surtension appliquée dans une réaction d'oxydo-réduction lorsque cette surtension atteint une valeur suffisante, de l'ordre de 50 mV. La présente étude propose une estimation expérimentale de ces derniers dans différentes situations (corrosion passive, corrosion active), pour différents bétons et conditions d'exposition, dans l'objectif de couvrir partiellement les conditions pratiques des ouvrages en béton et ainsi permettre un choix plus rationnel de ces coefficients dans les modélisations, notamment en proposant des grandeurs statistiques associées.

2. Campagne expérimentale

Chaque éprouvette en béton de forme cubique $14 \times 12 \times 12 \text{ cm}^3$ est équipée d'une armature présentant une longueur de contact avec le béton de 20 mm et positionnée à un enrobage contrôlé [DUP 13]. Les principales caractéristiques de la campagne expérimentale sont :

- 3 bétons CI, CII, CIII de classe de résistance C25, respectivement à base de ciment CEMI, CEMII et CEMIII;
- 3 conditions préalables avant mise en exposition : enrobage 15 mm non carbonaté (D15NC, 6 éprouvettes), enrobage 15 mm carbonaté avec une probabilité supérieure à 95% (D15C, 15 éprouvettes), enrobage 30 mm carbonaté avec une probabilité voisine de 50% (D30C, 15 éprouvettes) ;

Les grandeurs électrochimiques (résistance de polarisation et potentiel de corrosion) ont été mesurées régulièrement dans le temps et la mesure des coefficients de Tafel a été réalisée à échéances graduelles juste avant la rupture des éprouvettes pour en extraire l'armature et procéder à la mesure gravimétrique de la perte de fer. La courbe de polarisation typique de l'acier sous l'effet d'une surtension ($E-E_{corr}$) est présentée sur la Figure 1 (a). L'ajustement à l'expression théorique de la courbe (Eq. [1]) permet de déduire les coefficients de Tafel β_a et β_c .

$$j = j_{corr} \left[\exp\left(\frac{\ln(10)}{\beta_a}(E-E_{corr})\right) - \exp\left(-\frac{\ln(10)}{\beta_c}(E-E_{corr})\right) \right] \quad [1]$$

Lorsque l'état d'activation de la corrosion s'accroît, la courbe de polarisation de l'acier est translatée vers des potentiels plus négatifs ainsi que le montre la Figure 1 (b). Les 324 éprouvettes confectionnées pour la campagne expérimentale n'ont pas systématiquement donné lieu à des valeurs exploitables des coefficients de Tafel lorsque la courbe de polarisation est trop éloignée de la courbe théorique.

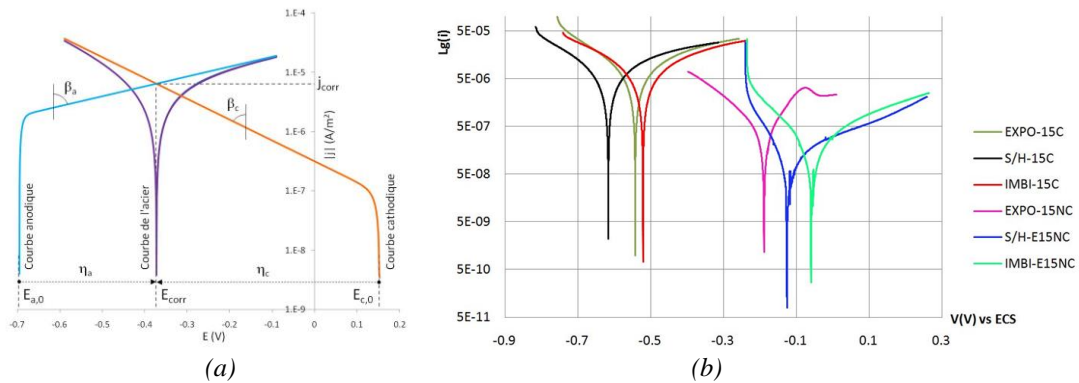


Figure 1. Courbe de polarisation typique de l'acier (a) – Translation due à l'activation de la corrosion (b)

3. Exploitation des résultats expérimentaux

Les coefficients de Tafel obtenus sont caractéristiques de la branche anodique ou de la branche cathodique de la courbe de polarisation. La distinction entre corrosion active et corrosion passive peut reposer sur différentes grandeurs électrochimiques. C'est généralement le courant de corrosion ou la vitesse de corrosion qui sont retenus: la corrosion reste passive si le courant de corrosion n'excède pas $0,1 \mu A/cm^2$ ou si la vitesse de corrosion n'excède pas $0,001 \text{ mm/an}$ [RIL 04]. Dans le cas contraire, la corrosion est supposée active. Pour chaque mesure des coefficients de Tafel la mesure de la résistance de polarisation R_p permet de connaître le courant de corrosion j_{corr} selon la relation

$$j_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{\ln(10)(\beta_a + \beta_c) A_p R_p} \quad [2]$$

La vitesse de corrosion peut être obtenue à partir de la masse de fer perdu en supposant que la corrosion est uniforme sur l'aire d'acier corrodé. Le courant et la vitesse de corrosion constituent deux critères applicables en supposant donc la corrosion uniforme et uniquement si l'aire d'acier polarisée lors de la mesure de R_p et celle sur laquelle se produit la perte de fer sont connues. Pour donner de la cohérence à ces critères, de sorte que la discrimination sur l'activation de la corrosion soit identique pour les deux, il apparaît nécessaire, sur la base des résultats expérimentaux obtenus, de moduler différemment pour une même éprouvette l'aire polarisée et l'aire corrodée. Une alternative à ces critères peut être de s'appuyer sur une approche probabiliste proposée pour identifier le démarrage effectif de la corrosion, basée sur le calcul des probabilités de bonne ou de mauvaise alarme donnée par la connaissance simultanée de la résistance de polarisation et du potentiel de corrosion [DUP 13]. Cette approche conduit à une masse seuil de fer perdu de $10,6 \text{ mg/cm}^2$ au-delà de laquelle la corrosion devient active. Ce dernier critère est retenu dans notre étude. 156 paires de valeurs de coefficients de Tafel ont ainsi été extraites de la campagne expérimentale en situation de corrosion passive et 131 en situation de corrosion active.

4. Approche statistique AMPHI 6 - Lundi 22 mai 2017 - 12:30/12:50 (20min)

Le test de Kolmogorov-Smirnov a été employé pour évaluer la conformité des données aux distributions statistiques envisagées. Les valeurs de l'indicateur D entre densités cumulées et de la probabilité p de rejet erroné de l'hypothèse nulle sont fournies dans le Tableau 1. La loi lognormale semble acceptable, excepté dans un cas.

Tableau 1. Résultats de l'analyse statistique

	Corrosion passive				Corrosion active			
	Anodique		Cathodique		Anodique		Cathodique	
Moyenne (V/dec)	0,782		0,221		0,853		0,494	
Ecart-type (V/dec)	0,787		0,168		0,584		0,578	
Minimum (V/dec)	0,066		0,008		0,093		0,092	
Maximum (V/dec)	5,807		0,904		3,916		5,817	
Intervalle à 90%	[0,120 - 2,219]		[0,062 - 0,564]		[0,153 - 1,949]		[0,754 - 0,846]	
Distribution statistique	Paramètres de conformité							
	D	p	D	p	D	p	D	p
Normale	0.204	<0.001	0.211	<0.001	0.107	0.101	0.241	<0.001
Lognormale	0.094	0.125	0.085	0.211	0.082	0.348	0.116	0.060
Beta	0.142	0.038	0.169	<0.001	0.078	0.393	0.245	<0.001

Les écarts entre les valeurs maximales et minimales des coefficients de Tafel sont considérables, cependant les intervalles de confiance à 90% montrent qu'on peut raisonnablement réduire la plage de variation. On constate que l'état d'activation de la corrosion n'a qu'un effet limité quant à la valeur du coefficient de Tafel anodique alors qu'il est nettement plus marqué pour le coefficient cathodique, ce qui traduit que l'activation de la corrosion est principalement liée à une modification du captage à la cathode d'un électron provenant du métal par un couple ionique de la solution. Les valeurs obtenues dans cette étude recourent celle obtenues dans des études antérieures pour des essais similaires (éprouvettes en béton) dans le cas d'une exposition aux chlorures (Tableau 2).

Tableau 2. Plages de variation des coefficients de Tafel dans des études antérieures (V/dec)

	Anodique	Cathodique
[LOC 78]	[0,320 - 1,570]	[0,380 - 1,080]
[CHA 08]	[0,077 - 0,089]	[0,449 - 1,215]
[MIC 16]	[0,010 - 0,369]	[0,010 - 0,223]

5. Conclusion

Les coefficients de Tafel constituent des données importantes de tous les modèles de corrosion s'appuyant sur la conservation de la charge électrique et sur la loi d'Ohm. Peu d'informations statistiques sur ces coefficients étaient disponibles jusqu'à présent. Des plages avaient été produites, dans des cas d'expérimentation en présence de solutions synthétiques et dans une moindre mesure dans des cas d'expérimentation sur mortier ou sur bétons. La présente étude fournit des informations plus étendues, telles que les intervalles de confiance, les écart-types et suggère des lois de distribution à utiliser. D'autre part, une distinction est apportée en fonction de l'état d'activation de la corrosion, ce qui constitue une originalité particulière de l'étude.

6. Bibliographie

[VU 11] VU N.T., *Contribution à l'étude de la corrosion par carbonatation du béton armé : approche expérimentale et probabiliste*, Thèse de l'Université de Toulouse, 2011.

[CHI 08] CHITTY W.-J., DILLMANN P., L'HOSTIS V., MILLARD A., « Long-term corrosion of rebars embedded in aerial and hydraulic binders – Parametric study and first step of modeling. », *Corrosion Science*, vol. 50, 2008, p. 3047-3055.

- [DAN 09] DANGLA P., DUBOIS W., MATHIEU C., JOSIN L., ZARNOVA L., 2017, 19-30/19-50 (variable) humidity conditions. Interpretation of Tuutti's curve », *Corrosion Science*, vol. 51, 2009, p. 1747-1756.
- [NAS 10] NASSER A., CLÉMENT A., LAURENS S., CASTEL A., « Influence of steel-concrete interface condition on galvanic corrosion current in carbonated concrete », *Corrosion Science*, vol. 52, 2010, p. 2878-2890.
- [OZB 11] OZBOLT J., BALABANIC G., KUSTER M., « 3D Numerical modelling of steel corrosion in concrete structures », *Corrosion Science*, vol. 53, 2011, p. 4166-4177.
- [DUP 13] DUPRAT F., VU N.T., « A probabilistic threshold for the onset of carbonation-induced corrosion », *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 17, 2013, p. 478-495.
- [RIL 04] ANDRADE C., ALONSO C., GULIKERS J., POLDER R., CIGNA R., VENNESLAND O., SALTA M., RAHARINAIVO R., ELSNER B., Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method - Recommendations, *RILEM TC 154-EMC: Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion, Materials and Structures*, vol. 37, 2004, p. 623-643.
- [LOC 78] LOCKE C.E., SIMAN A., Electrochemistry of Reinforcing Steel in Salt-contaminated Concrete, *ASTM STP713: Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete*, 1978, p. 3-16.
- [CHA 08] CHANG Z.T., CHERRY B., MAROSSZEKY M., « Polarisation behaviour of steel bar samples in concrete in seawater. Part 1: experimental measurement of polarization curves of steel in concrete », *Corrosion Science*, vol. 50, 2008, p. 357-364.
- [MIC 16] MICHEL A., OTIENO M., STANG H., GEIKER M.R., « Propagation of steel corrosion in concrete: Experimental and numerical investigations », *Cement and Concrete Composites*, vol. 70, 2016, p. 171-182.
- [BRA 95] BRAUN T., DIOT C., HOGLANDER A., ROCA V., An experimental user level implementation of TCP, rapport de recherche n° 265, septembre 1995, INRIA.
- [NAW 97] NAWROCKI A., Contribution à la modélisation des câbles monotonrons par éléments finis, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 1997.