

Evaluation du risque de corrosion en présence de chlorures au sein de trois bétons bas carbone : bas clinker, alcali-activé et sursulfaté

Lola Doussang

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC)

RESUME Une évaluation des vitesses de corrosion en présence de chlorures est menée sur trois bétons bas carbone (bas clinker (LCK), laitier alcali-activé (AAS) et ciment sursulfaté (SSC)), par une mesure de courant galvanique combinée à de la perte de masse. Cette méthode peu utilisée dans la littérature, consiste à mesurer le courant galvanique échangé entre une anode contaminée par les chlorures et une cathode saine, spatialement séparées. L'influence de deux concentrations en chlorures sur les vitesses de corrosion est également étudiée : $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g/L}$ (eau de mer) ou 300 g/L (sels de déverglaçage). Enfin, une comparaison avec des mesures électrochimiques classiques (potentiel de corrosion E_{corr} , résistance de polarisation R_p) est réalisée, pour illustrer que ces méthodes ne sont pas adaptées aux liants à forte teneur en laitier. Les résultats montrent que le courant galvanique dépend principalement de la différence de potentiel et de la résistance totale des matériaux entre l'anode et la cathode, ainsi que de la concentration en chlorures. Le courant galvanique mesuré est faible à 30 g/L pour AAS et LCK puis devient important à 300 g/L , alors qu'il reste négligeable sur la formule SSC pour les deux concentrations. Les vitesses de corrosion dues aux chlorures sont tout de même élevées pour les trois formules car le courant galvanique mesuré s'additionne à une densité de courant locale élevée au niveau de l'anode.

Mots-clefs : bétons bas carbone, durabilité, chlorures, corrosion, courant galvanique

I. INTRODUCTION

Ce travail se focalise sur trois bétons bas carbone : bas clinker (LCK), laitier alcali-activé (AAS) et ciment sursulfaté (SSC). L'objectif est de caractériser leur comportement vis-à-vis de la corrosion en présence de chlorures, car ce manque d'information limite leur utilisation. En effet, aucune information n'est disponible à ce sujet pour le SSC et elles sont limitées pour le LCK (0-35% de fillers dans le liant considérés dans la littérature, contre 70% pour LCK). Pour l'AAS des études complémentaires sont nécessaires, car les mesures électrochimiques couramment utilisées sur les matrices à base de ciment Portland sont inappropriées pour rendre compte de l'état de corrosion des armatures dans les liants à forte teneur en laitier (Criado et al., 2018), ce qui justifie la proposition d'une méthode alternative. Par conséquent, l'objectif de cet article est de combler ce manque d'information, en évaluant de façon originale les vitesses de corrosion en présence de chlorures dans les trois bétons bas carbone étudiés. L'évaluation des vitesses de corrosion est faite par une mesure de courant galvanique (I_g) entre une anode (mortier armé contaminé) et une cathode (béton armé sain) spatialement séparées, puis par perte de masse. L'influence sur le courant

galvanique de deux concentrations en chlorure pour contaminer les anodes, $[\text{NaCl}] = 30 \text{ g/L}$ (eau de mer) et $[\text{NaCl}] = 300 \text{ g/L}$ (sels de déverglaçage), est également étudiée. Enfin, une comparaison avec des mesures électrochimiques classiques (potentiel de corrosion E_{corr} , résistance de polarisation R_p) est réalisée, pour illustrer que ces méthodes ne sont pas adaptées aux liants à forte teneur en laitier.

II. Matériaux et méthodes

A. Composition des bétons et mortiers

Les trois bétons bas carbone considérés ont été formulés pour correspondre à des bétons de bâtiment C25/30 autoplaçants : bas clinker (LCK), laitier alcali-activé (AAS) et ciment sursulfaté (SSC). Pour les besoins de l'essai, ces formules ont été adaptées à l'échelle du mortier en utilisant la méthode de mortier de béton équivalent (Schwartzentruber and Catherine, 2000). Les compositions sont données dans le TABLEAU 1.

TABLEAU 1. Composition des bétons et mortiers LCK, AAS et SSC.

Composition (kg/m ³)	Béton			Mortier		
	LCK	AAS	SSC	LCK	AAS	SSC
CEM I	136,8			136,8		
Filler calcaire	375,0		49,1	375,0		49,1
Laitier		481,7	329,3		481,7	329,3
Na ₂ CO ₃		20,3			20,3	
Chaux vive		5,1			5,1	
Anhydrite			29,6			29,6
CEM III/B			11,1			11,1
Adjuvant réducteur d'eau	6,0	11,2	5,1	6,0	11,2	5,1
Sable normalisé (0-2 mm)				1281,2	1090,6	1176,9
Sable (0-5 mm)	678,5	686,5	739,7			
Granulats fins (5-10 mm)	272,1	609,6	656,9			
Granulats grossiers (> 10 mm)	827,1	229,6	247,4			
Eau	130,0	220,0	210,0	116,9	206,7	195,7
Ratio e/l	0,25	0,43	0,50	0,23	0,41	0,47
Ratio e _{eff} /l	0,22	0,40	0,46	0,22	0,40	0,46
Ratio granulats/liant	3,47	3,01	4,58	2,50	2,15	3,92

B. Protocole de mesure du courant galvanique

La mesure de courant galvanique se fait entre une anode (mortier armé) et une cathode (béton armé) de même formulation. Différentes étapes de préparation sont réalisées en parallèle sur chaque échantillon, comme illustré sur la FIGURE 1. Au milieu de la frise chronologique sont résumés les essais réalisés. Le protocole expérimental utilisé dans cette étude est inspiré de la littérature (Chalhoub, 2020). Les cathodes et les anodes sont coulées et curées pendant 28 jours avant d'être caractérisées à l'état sain par des tests électrochimiques classiques fondés sur une mesure de potentiel de corrosion E_{corr} et de résistance de polarisation R_p .

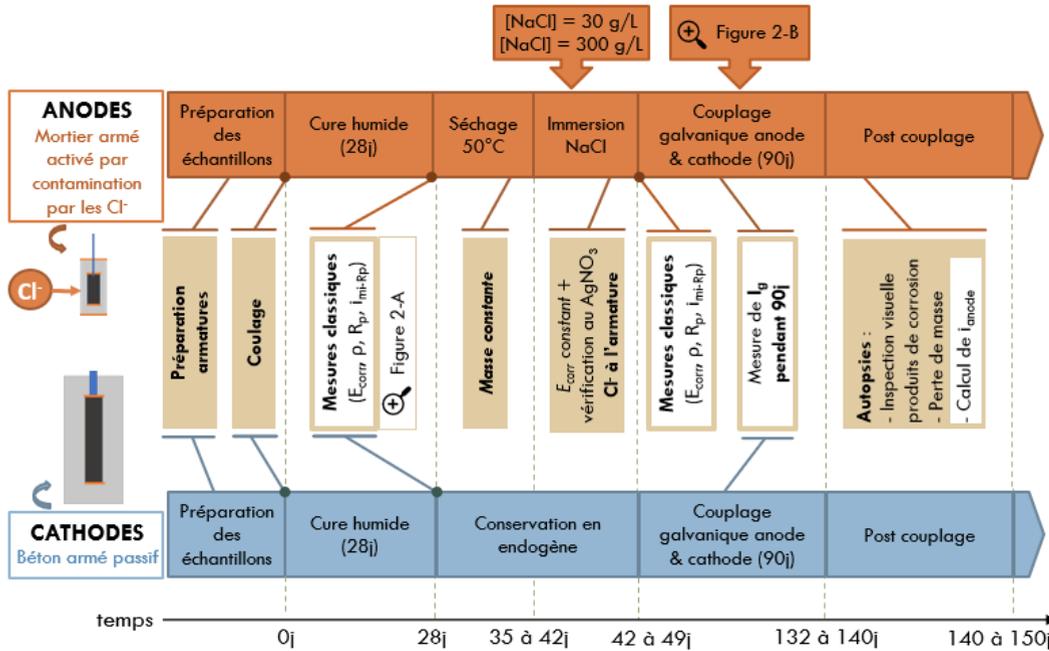


FIGURE 1. Vue générale de la campagne expérimentale associée aux mesures classiques et à la mesure de courant galvanique. Les encadrés sans remplissage correspondent aux résultats présentés dans cet article.

Le protocole de mesure, détaillée sur la **FIGURE 2-A** permet d’obtenir différents paramètres : la résistivité ρ ($\Omega.m$) et la résistance de polarisation R_p ($\Omega.cm^2$), ainsi que la densité de courant apparente i_{mi-Rp} ($\mu A/cm^2$) par le calcul classique présenté par l’Equation 1, où B est un coefficient communément égal à 52 mV pour un acier passif, 26 mV pour un acier actif (Andrade and González, 1978). La densité de courant est dite apparente car la surface considérée est celle de l’armature de l’anode (2 cm²) alors que cette dernière n’est pas uniformément active dans la réalité (spots de corrosion localisés).

$$i_{mi-Rp} = \frac{B}{R_p \cdot S_{anode}} \tag{1}$$

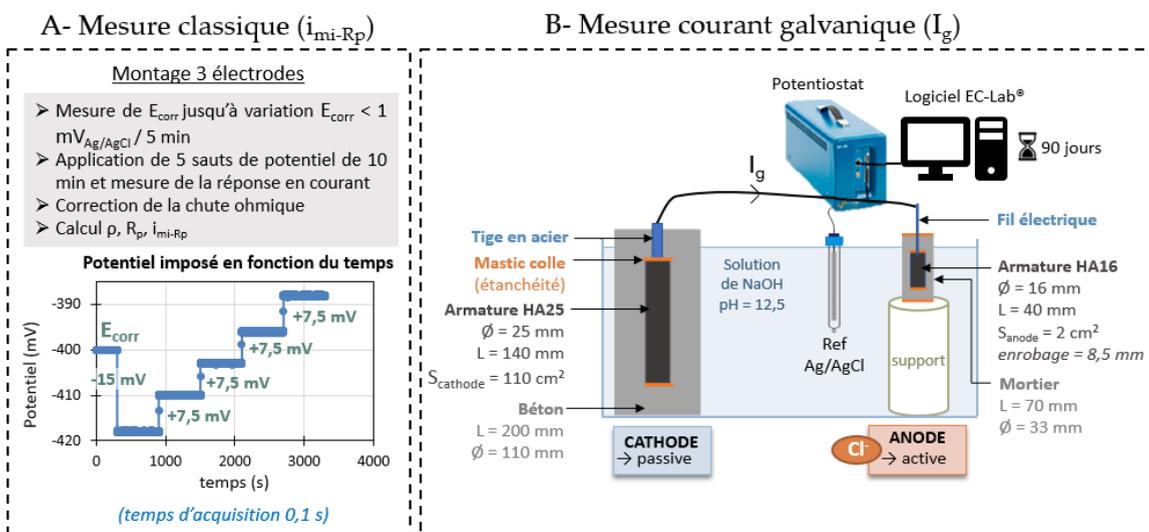


FIGURE 2. Montages et protocoles pour mesures électrochimiques -A- Mesures classiques -B- Mesure de courant galvanique.

Les anodes sont ensuite séchées et immergées dans une solution de NaCl à 30g/L ou 300 g/L, jusqu'à ce que les chlorures aient atteint l'armature. Les anodes actives sont alors à nouveau caractérisées pour suivre l'évolution des paramètres électrochimiques. Enfin, un couplage galvanique est réalisé en connectant une cathode passive et une anode active spatialement séparées, comme illustré sur la **FIGURE 2-B**. La différence des potentiels E_{corr} de l'acier actif de l'anode et de l'acier passif de la cathode génère alors un courant galvanique I_g , enregistré pendant 90 jours à l'aide d'un potentiostat. A la fin du couplage les anodes sont fendues afin d'observer visuellement la présence de corrosion, puis les produits de corrosion sont quantifiés par une mesure de perte de masse en suivant la norme ASTM G01-03 (ASTM International, 2012).

C. Préparation des échantillons : cathodes et anodes

Deux types d'échantillons sont utilisés pour cet essai : les anodes (mortier armé) et les cathodes (béton armé). Les dimensions et géométries de chacune sont présentées sur la **FIGURE 2-B**). L'anode est réalisée en mortier pour avoir un échantillon de petite taille. En effet, le faible enrobage (8,5 mm) permet de réduire le temps d'arrivée des chlorures à l'armature, alors que l'armature de petite dimension par rapport à la cathode (ratio surfacique de 55) permet de maximiser les valeurs de courant échangées (Chalhoub, 2020) et ainsi la précision lors de la mesure. Une fois l'armature positionnée à la verticale dans les moules cylindriques, chaque échantillon est rempli en 3 couches, chacune vibrée 30 s. Les échantillons sont démoulés à 48h, puis placés en cure dans une salle à 95% d'humidité relative.

III. Résultats*A. Mesures électrochimiques classiques*

Concernant le potentiel de corrosion E_{corr} , celui de la formule LCK (-33 mV vs Ag/AgCl) est logiquement associé à un risque de corrosion faible en absence de chlorures et la faible i_{mi-Rp} ($< 0,1 \mu A/cm^2$) est considérée comme négligeable (**FIGURE 3**). Un comportement classique est en effet attendu pour la matrice LCK, à base de ciment Portland. Au contraire, toujours en absence de chlorures et dans le cas d'armatures passives, pour les formules AAS et SSC, les E_{corr} et i_{mi-Rp} mesurés sont associés respectivement à un risque de corrosion sévère (-485 à -547 mV vs Ag/AgCl) et un niveau de densité de courant apparente modéré pour AAS ($0.67 \mu A/cm^2$) à fort pour SSC ($3.74 \mu A/cm^2$). Cela est dû à la présence de soufre dans le laitier qui réagit avec l'oxygène de la solution porale et crée ainsi un environnement très réducteur, réduisant le potentiel redox de cette dernière. Les E_{corr} très électronégatifs et les forts i_{mi-Rp} alors mesurés correspondent aux réactions chimiques du soufre dans la solution porale et non à un état actif de corrosion au niveau de l'armature. Les valeurs obtenues (E_{corr} , R_p et i_{mi-Rp}) pour AAS et SSC ne représentent donc pas un état de corrosion des armatures. Cela met en évidence que les mesures classiques et les critères utilisés pour les ciments Portland ne sont pas adaptés et ne peuvent pas être appliqués directement aux liants à forte teneur en laitier, d'où le recours à la mesure de courant galvanique présentée dans la section suivante. Malgré tout, il peut être observé qu'une contamination par les chlorures entraîne, pour les trois formules considérées, une chute des paramètres Q , E_{corr} et R_p , ainsi qu'une augmentation de i_{mi-Rp} . Ce comportement est en accord avec la littérature (Chalhoub, 2020). Après contamination par

les chlorures la formule LCK à base de ciment Portland, pour laquelle les recommandations sont applicables, présente un E_{corr} associé à un risque de corrosion élevé et un i_{mi-Rp} considéré comme fort, ce qui montre que les anodes ont bien été activées.

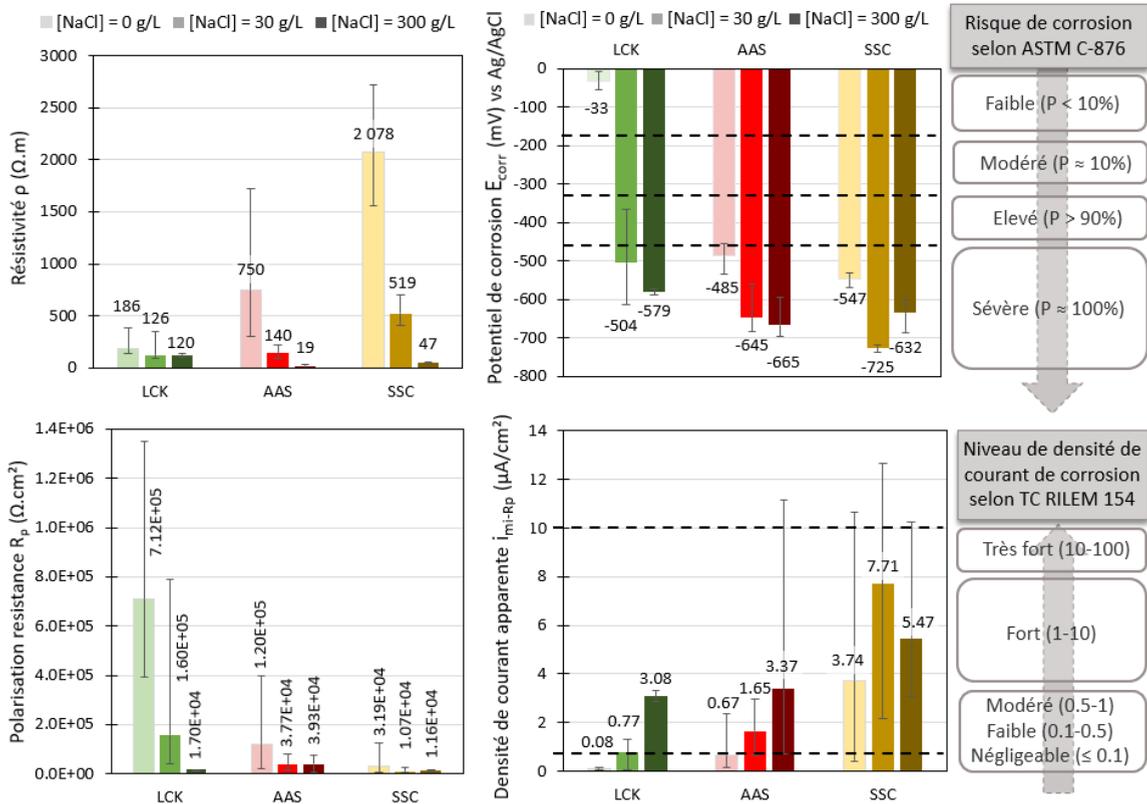


FIGURE 3. Paramètres électrochimiques classiques (ρ , E_{corr} , R_p et i_{mi-Rp}) mesurés sur les anodes avant et après contamination par les chlorures (0 g/L, 30 g/L ou 300 g/L, respectivement du plus clair au plus foncé sur les histogrammes).

B. Mesure de courant galvanique

Le courant galvanique I_g obtenu à l'issue des 90 jours de couplage pour chaque formule et chaque concentration de chlorure est représenté sur la FIGURE 4, sous forme de cercles dont le diamètre est proportionnel à I_g . Les valeurs associées à la concentration 0 g/L servent de référence et ont été obtenues à partir d'un couplage avec une anode non contaminée par les chlorures, pour vérifier que le courant galvanique I_g associé est négligeable. Les valeurs de I_g à 30 g/L sont la moyenne de 4 à 8 couplages et celles à 300 g/L de 2 à 3 couplages. La FIGURE 4 propose également une mise en relation du courant galvanique I_g obtenu, avec la résistance totale R_{tot} et la différence de potentiel (DDP) entre anode et cathode avant le couplage, puisque ces deux paramètres pilotent probablement le niveau de courant galvanique I_g produit (Andrade et al., 1992). En effet, la DDP constitue la force électromotrice capable de générer I_g : une DDP élevée favoriserait donc un I_g élevé. La résistance totale R_{tot} entre anode et cathode prend en compte à la fois les résistances électrolytiques des matériaux et les R_p aux interfaces acier/béton-mortier, comme décrit par l'Equation 2, dans laquelle la résistance électrolytique de la solution est négligeable. Une R_{tot} faible favoriserait donc un I_g élevé.

$$R_{tot} = R_{p,cathode} + R_{cathode} + (R_{solution})_{négligeable} + R_{anode} + R_{p,anode} \quad (2)$$

Pour la formule LCK à base de ciment Portland, I_g augmente lorsque la DDP augmente et R_{tot} diminue, comme expliqué précédemment. En effet, une augmentation de la concentration en chlorures entraîne une chute de R_{tot} (chute de $R_{p,anode}$ et R_{anode}) et une augmentation de la DDP, favorisant ainsi une augmentation de I_g . Pour les formules AAS et SSC, cette tendance n'est pas vérifiée. Cela est dû en partie au fait que le paramètre R_{tot} ne peut pas être utilisé pour interpréter les différentes valeurs de I_g obtenues, car il se base sur les valeurs de R_p (Equation 2) qui ne sont pas représentatives de l'état de corrosion des armatures, mais plutôt des réactions d'oxydation du soufre. Concernant la formule SSC, la très faible DDP explique malgré tout les valeurs de I_g quasiment nulles peu importe la concentration en chlorure. Enfin, pour la formule AAS des valeurs de I_g très différentes sont mesurées à 30g/L et à 300 g/L, malgré des DDP similaires. Il semble donc qu'un autre paramètre intervienne dans ce cas, car la DDP n'est pas suffisante pour entraîner un fort I_g au vu des résultats à 30g/L. Une hypothèse est que le seuil de chlorure critique, entraînant l'initiation de la corrosion, pourrait avoir été franchi à 300 g/L contrairement à 30 g/L, ce qui ne peut pas être vérifié par les valeurs de R_p (qui ne renseignent pas sur l'état de corrosion des armatures).

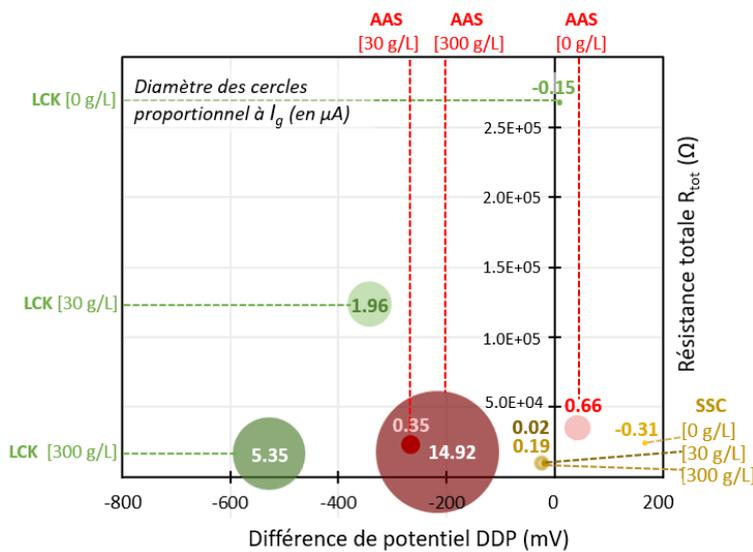


FIGURE 4. Mise en relation du courant galvanique I_g mesuré, avec la résistance totale R_{tot} associée à chaque couple anode-cathode et la différence de potentiel (DDP) mesurée entre les deux avant couplage.

C. Conclusions vis-à-vis du risque de corrosion dans les trois bétons bas carbone considérés

A l'issue du couplage galvanique, l'autopsie des anodes (FIGURE 1) permet de quantifier la perte de masse associée à chaque armature, qui correspond à la quantité de produits de corrosion formée. La perte de masse m est proportionnelle au courant total I_{tot} circulant lors du couplage et ces deux grandeurs sont reliées entre elles par la loi de Faraday (Equation 3).

$$m = \frac{A \cdot I_{tot} \cdot t}{n \cdot F} \quad (3)$$

Avec m la perte de masse (g), A la masse molaire du fer (55,84 g/mol), I_{tot} le courant total (A), t la durée du couplage (s), n le nombre d'électrons de valence (2 pour Fe) et F la constante de Faraday (96485 C/mol). Le courant total I_{tot} obtenu à partir de la mesure de perte de masse, est donc la somme

du courant galvanique I_g circulant entre l’anode et la cathode et mesuré pendant l’essai et d’un autre courant $I_{mi-anode}$ circulant au niveau de l’anode, comme illustré sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** $I_{mi-anode}$ peut donc être déduit selon l’Equation 4, connaissant I_g et I_{tot} .

$$I_{tot} = I_g + I_{mi-anode} \tag{4}$$

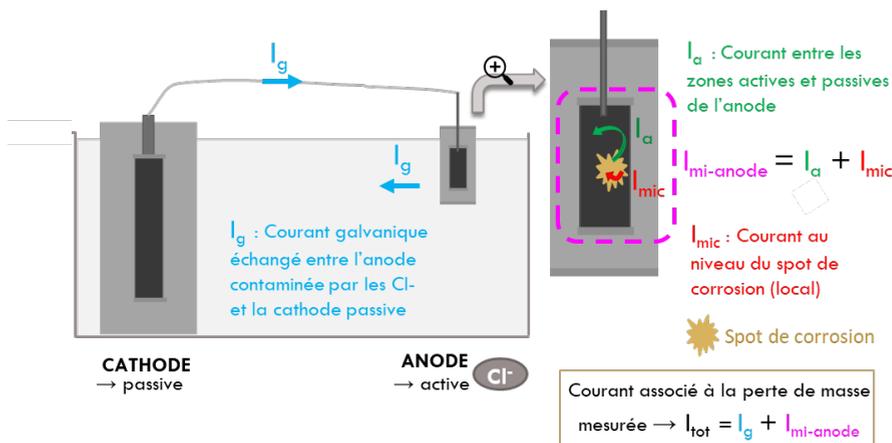


FIGURE 5. Détails des composantes du courant total I_{tot} .

La FIGURE 6 représente sous la forme d’un histogramme la contribution de i_g et $i_{mi-anode}$ dans le courant total i_{tot} . Toutes les valeurs sont des densités de courant apparentes pour faciliter la comparaison. La répartition entre i_g et $i_{mi-anode}$ est différente pour chaque formule.

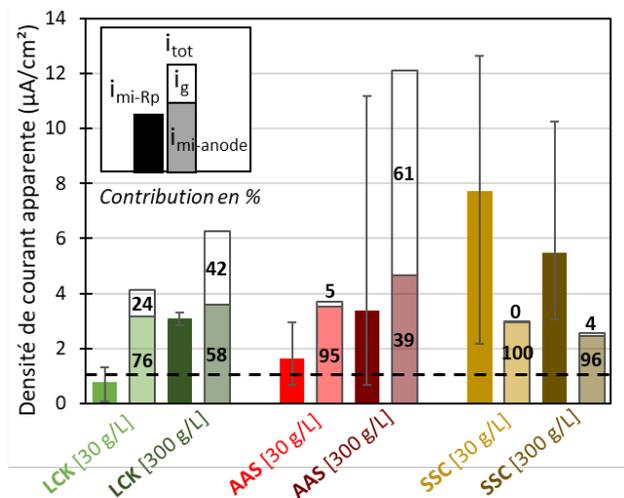


FIGURE 6. Comparaison de la densité de courant apparente mesurée sur les anodes avant couplage (i_{mi-Rp}) avec celle qui se développe pendant le couplage anode-cathode (i_{tot}). Les nombres sur les barres montrent la répartition en pourcentage entre la densité de courant apparente d’origine galvanique (i_g) et celle locale au niveau de l’anode ($i_{mi-anode}$). La ligne noire pointillée indique le seuil associé à de forts niveaux de corrosion ($> 1 \mu A/cm^2$).

Tout d’abord, il ressort que $i_{mi-anode}$ est non négligeable ($> 1 \mu A/cm^2$) pour chaque condition, dû à l’activation par les chlorures qui a entraîné une chute de résistivité et de R_p (FIGURE 3). Alors que de manière générale, i_g est faible dans le cas d’une contamination à 30 g/L et augmente à 300 g/L

(non négligeable par rapport à $i_{mi-anode}$ pour LCK et AAS), comme expliqué dans la section précédente. Enfin, la [FIGURE 6](#) propose une comparaison entre i_{mi-Rp} mesuré sur l'anode avant couplage et i_{tot} mesuré pendant le couplage, ce qui met en évidence l'intérêt de la mesure de courant galvanique pour quantifier les cinétiques de corrosion dues aux chlorures dans les bétons bas carbone, par rapport aux mesures électrochimiques classiques. En effet, sur une structure réelle la contamination par les chlorures entraîne l'apparition d'un spot de corrosion localisé qui va être couplé avec le reste du réseau d'armature passif, générant un courant galvanique en plus du courant local, comme représenté par le protocole de cet article. L'intérêt de la méthode présentée est de prendre en compte ce i_g , qui se révèle non négligeable pour la formule LCK et AAS à 300 g/L et qui n'est pas pris en compte par la mesure classique qui renseigne seulement sur le courant à l'échelle locale. De plus, cet essai est adapté pour les formules à forte teneur en laitier (AAS et SSC), car i_{mi-Rp} surestime les cinétiques de corrosion à cause du soufre présent dans le laitier.

CONCLUSION

Cette campagne expérimentale a permis de montrer l'intérêt de la mesure de courant galvanique pour caractériser les vitesses de corrosion dans les bétons à forte teneur en laitier et également pour sa représentativité de ce qui se passe dans des structures réelles (courant galvanique et courant local pris en compte). Elle a aussi permis d'apporter des réponses sur les vitesses de corrosion des trois bétons bas carbone étudiés vis-à-vis de la corrosion en environnement marin, ce qui est intéressant car les informations disponibles dans la littérature restent limitées ou sans consensus sur ce risque de corrosion. Les principales conclusions montrent que les vitesses de corrosion dues aux chlorures sont élevées pour les trois formules car le courant galvanique mesuré s'ajoute à un courant local élevé au niveau de l'anode. Enfin, cette méthode d'évaluation des cinétiques de corrosion (adaptée aux chlorures ou à la carbonatation) est prometteuse car elle pourrait être appliquée à d'autres types de bétons bas carbone (à base d'argiles calcinées...).

REFERENCES

- Andrade, C., González, J.A., 1978. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. *Materials and Corrosion* 29, 515–519. <https://doi.org/10.1002/maco.19780290804>
- Andrade, C., Maribona, I.R., Feliu, S., González, J.A., Feliu, S., 1992. The effect of macrocells between active and passive areas of steel reinforcements. *Corrosion Science* 33, 237–249. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(92\)90148-V](https://doi.org/10.1016/0010-938X(92)90148-V)
- ASTM International, 2012. ASTM G01-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- Chalhoub, C., 2020. Study of the initiation and propagation phases of chloride induced corrosion in reinforced concrete structures (Thesis). Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse.
- Criado, Bernal, Garcia-Triñanes, Provis, 2018. Influence of slag composition on the stability of steel in alkali-activated cementitious materials. *Journal of Materials Science* 53, 5016–5035. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1919-3>
- Schwartzentruber, A., Catherine, C., 2000. Method of the concrete equivalent mortar (CEM) - A new tool to design concrete containing admixture. *Materials and Structures* 475–482.