

# Chapitre I - Etude bibliographique

---

## I.1 - La corrosion des armatures dans le béton

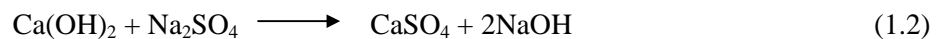
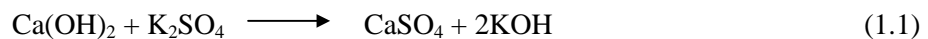
Parmi les nombreux désordres pouvant apparaître dans les édifices en béton armé, la corrosion des armatures représente la principale source [DUV92]. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de cette corrosion :

- l'évolution du pH du béton au cours de la réaction de carbonatation,
- la pénétration d'ions chlorures jusqu'au niveau des armatures.

### I.1.1 - Mécanismes de corrosion induits par une carbonatation du béton

#### I.1.1.1 - La carbonatation du béton [DUV92]

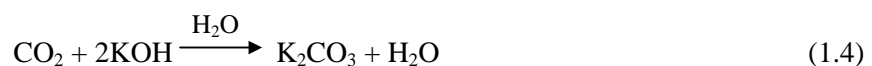
Après sa mise en œuvre, le pH du béton est généralement compris entre 12 et 14. Ce pH très basique est lié à la présence d'ions  $\text{OH}^-$  provenant de bases alcalines ( $\text{NaOH}$  et  $\text{KOH}$ ) formées au cours du processus d'hydratation et issues de réactions entre la portlandite et des sulfates alcalins présents dans le ciment (réactions 1.1 et 1.2). A un tel pH, l'acier est dans un état dit "passif", pour lequel une couche d'oxyde très stable se forme à sa surface et le protège. Cette pellicule est formée des oxydes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Son épaisseur est d'environ  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$   $\mu\text{m}$ . Des hydroxydes se mêlent également à ces oxydes et donnent une coloration blanchâtre aux armatures [DUV92, RAH98a].

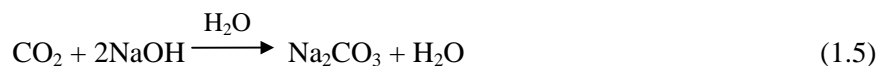


Au cours du processus de carbonatation, le dioxyde de carbone dissous dans l'eau réagit avec les différents hydrates du ciment. Le processus est optimal pour une humidité relative de l'ordre de 60%. Il concerne tous les composés hydratés (silicates de calcium hydratés, ettringite, ...) du matériau mais c'est la portlandite qui se carbonate le plus rapidement selon la réaction suivante :



Les bases alcalines se carbonatent également en présence du dioxyde de carbone dissous, selon les deux réactions suivantes :





Le phénomène de carbonatation abaisse le pH de la solution interstitielle. A la fin du processus, les valeurs de pH sont de l'ordre de 9. A ce pH, la couche de passivation protégeant l'acier n'est plus stable. Le film passif se détruit progressivement et la corrosion peut alors se développer en milieu aéré et humide. La phase d'amorçage de la corrosion se termine avec la destruction de la couche de passivation.

### I.1.1.2 - Mécanismes de corrosion, cas d'une carbonatation

Après la destruction de la couche de passivation, des réactions de corrosion se développent à la surface du métal sous la forme de piles électrochimiques. Ces réactions ne sont possibles que lorsque les conditions en oxygène et en eau sont rassemblées. Ainsi, même si la couche de passivation est détruite, la corrosion ne se propage pas lorsque le béton est sec ou immergé totalement dans l'eau.

La formation des piles électrochimiques implique l'existence d'une anode, d'une cathode et d'un milieu électrochimique. Au cours de la corrosion, tous ces éléments sont réunis à la surface du métal. Les réactions électrochimiques générées correspondent alors à :

- un processus de dissolution du métal au niveau de l'anode :



- une réaction de réduction de l'oxygène au niveau de la cathode consommant les électrons libérés par la réaction anodique :



Au cours de ces réactions, la connexion entre les deux éléments de la pile (l'anode et la cathode) est assurée par le métal conducteur qui permet le passage des électrons, tandis que le milieu électrolytique environnant permet le transport des ions par diffusion (figure 1.1).

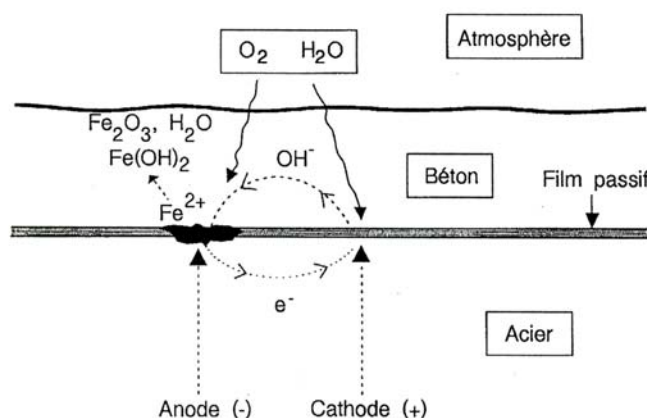


Figure 1.1 – Mécanismes de corrosion électrochimique générés à la suite d'une carbonatation du béton [DUV92].

Les ions ferreux réagissent ensuite avec les ions  $\text{OH}^-$  pour former de l'hydroxyde ferreux légèrement soluble (réaction 8). Les réactions se poursuivent en présence d'oxygène pour donner  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Une oxydation lente conduit ensuite à former des oxydes hydratés  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (goethite et lépidocrocite) et la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La "rouille" correspond à un mélange de ces trois

constituants. Dans le cas de ce mécanisme de corrosion, la couche d'oxydes formée est uniforme, on parle alors de corrosion généralisée.



## **I.1.2 - Mécanismes de corrosion induits par une contamination par les chlorures [DUV92]**

### **I.1.2.1 - Mécanismes de contamination par les chlorures**

Au contraire du processus de carbonatation qui est un phénomène général à toutes les structures, la présence de chlorures dans le béton résulte de l'utilisation d'éléments chlorés lors de la mise en œuvre du matériau (eau de mer, sable de plage, adjuvants chlorés, ...) ou d'expositions à des embruns marins ou à des sels fondants.

Au sein du béton, les chlorures peuvent se présenter sous une forme liée ou sous une forme libre. Les chlorures liés peuvent se trouver sous deux formes principales :

- physiquement absorbés sur les parois des pores,
- chimiquement fixés par réaction avec certains composés du ciment sous la forme de monochloroaluminates ou de trichloroaluminates.

Les chlorures qui ne sont liés ni physiquement, ni chimiquement peuvent migrer par capillarité ou par diffusion dans le béton et atteindre les armatures. Ce processus de pénétration varie cependant beaucoup selon les conditions d'exposition et peut être très lent. Dans un milieu liquide, la vitesse de migration des ions chlore est ainsi environ trois fois plus faible que celle de l'eau. Néanmoins, lorsque la teneur en chlorure au niveau des armatures devient suffisante, des processus de corrosion des armatures peuvent s'amorcer. Selon Hausmann [HAU67], le seuil critique de dépassivation correspond à un rapport  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  de 0,6 mais on admet habituellement qu'un processus de corrosion peut s'initier dès que ce rapport dépasse 0,4.

La nature du ciment, les additions minérales (laitiers, fumées de silices, ...) ainsi que la qualité du béton modifient les capacités de fixation des chlorures ainsi que leur vitesse de pénétration. Les conditions environnementales modifient également la migration des chlorures. Ainsi, les cycles de séchage/humidification peuvent accroître de façon importante leur pénétration. Les principaux paramètres déterminant leur vitesse de migration sont : la perméabilité et la porosité du béton ainsi que les conditions climatiques.

### **I.1.2.2 - Mécanismes de corrosion, cas d'une contamination par les chlorures**

Comme pour la corrosion générée par une carbonatation du béton, les réactions électrochimiques de corrosion sont générées à la suite de la formation de micropiles en surface du métal. Néanmoins, dans une corrosion initiée par les chlorures, l'attaque du métal est localisée en des points particuliers se matérialisant par des microcavités appelées "piqûres". Ces piqures constituent les sites anodiques et le film passif environnant de larges surfaces cathodiques (figure 1.2).

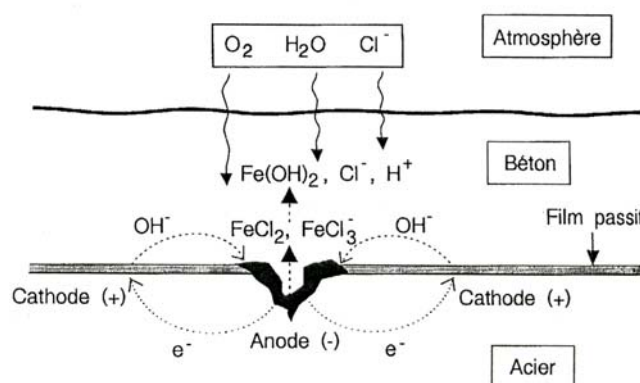


Figure 1.2 – Mécanisme de la corrosion électrochimique en présence de chlorures [DUV92].

Les mécanismes d'amorçage de la corrosion en présence de chlorures ne sont pas encore tous compris. Selon Duval, la dépassivation de la couche superficielle pourrait s'amorcer par une dissolution de la couche passive ou par une migration des ions chlore à travers le film d'oxydes. La présence d'ions chlore permettrait alors la formation d'ions complexes  $FeCl_3^-$  instables selon la réaction 1.9. En raison de leur instabilité, ces ions réagiraient ensuite avec les ions  $OH^-$  pour donner de l'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_2$  (équation 10) qui conduirait alors à la formation de goéthite, de lépidocrocite et de magnétite en présence d'oxygène. Dans la suite du mécanisme, les électrons libérés par la réaction 9 se déplaceraient à travers le métal jusqu'aux sites cathodiques (figure 1.2) et les ions chlore seraient recyclés.



## I.2 - Traitements de réalcalinisation

### I.2.1 - Description générale

La réalcalinisation est une méthode électrochimique ayant pour objectif de traiter la corrosion des armatures dans les bétons carbonatés. En comparaison des techniques traditionnelles de restauration consistant à éliminer le béton altéré puis à appliquer des produits de repassivation et de réparation, cette technique devrait permettre de diminuer les opérations de purge et de préserver le béton d'origine. Selon Polder et Mietz, elle est particulièrement bien adaptée dans le cas du traitement de façades de béton, d'éléments de faibles épaisseurs, de structures ne pouvant pas supporter de surcharges, ou d'édifices présentant une valeur architecturale particulière comme les Monuments Historiques [MIE94a, POL02b].

En Europe, cette technique a tout d'abord été introduite et commercialisée en Norvège à la fin des années 80. Elle a, par la suite, connu un développement rapide. Les surfaces traitées par réalcalinisation et déchloruration sont ainsi passées d'environ 1000 m<sup>2</sup> en 1988 à 71000 m<sup>2</sup> en 1993 [POC95]. Les traitements de réalcalinisation représentaient environ 89% de ces surfaces totales.

L'objectif du traitement de réalcalinisation est d'accroître l'alcalinité du béton armé afin qu'un film de protection "passif" puisse se reformer autour des aciers. Pour atteindre ce résultat, le traitement électrochimique doit mettre en œuvre simultanément deux phénomènes :

- la migration dans le béton d'une solution alcaline appliquée en surface de la zone à traiter,
- et une réaction cathodique d'électrolyse de l'eau au niveau des armatures, permettant de générer des ions  $OH^-$  autour des aciers.

## I.2.2 - Protocoles expérimentaux

Lors de l'application d'un traitement de réalcalinisation, un treillis métallique est fixé temporairement à la surface du béton (figure 1.3). Ce treillis est ensuite recouvert d'une pâte électrolytique imbibée d'une solution alcaline. La pâte électrolytique est habituellement constituée de fibres cellulósiques ou d'une éponge. Au cours du traitement, la saturation de la pâte en électrolyte est assurée par des imprégnations régulières avec la solution alcaline. Les électrolytes généralement utilisés sont à base de carbonate de sodium, de carbonate de potassium ou plus rarement de carbonate de lithium. Les concentrations utilisées sont habituellement de l'ordre de 1 mol / l [PAG00, SER96].

Au niveau des armatures, la réaction d'électrolyse de l'eau est générée à la suite d'une polarisation des aciers. Le potentiel de l'acier est artificiellement déplacé à une valeur d'environ  $-1000$  mV (électrode au sulfate de cuivre) au moyen du passage d'un courant électrique. Deux techniques peuvent être distinguées :

- la technique par courant imposé : un générateur de courant connecté aux armatures et au treillis de surface permet de faire passer un courant électrique au travers des aciers. Un treillis en acier ou en alliage de titane est généralement utilisé [HON92] (figure 1.3). Le procédé NORCURE<sup>®</sup> utilise cette technique.
- la technique par l'anode sacrificielle : le courant électrique est apporté par la consommation progressive d'une anode sacrificielle placée en surface du béton. Cette anode est généralement constituée d'un alliage d'aluminium [POL97]. Le procédé REGEBETON<sup>®</sup> utilise cette technique.

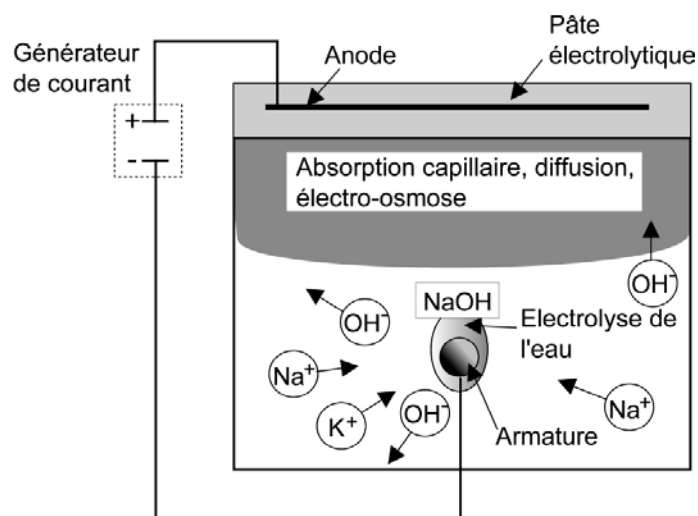


Figure 1.3 – Schéma de principe du traitement de réalcalinisation par courant imposé (adapté depuis [MIE95]).

La mise en oeuvre du traitement est temporaire. Sa durée peut s'étendre de quelques jours à plusieurs semaines [HON92]. Le projet de norme européenne sur les traitements de réalcalinisation prévoit que le traitement devrait être terminé lorsqu'une charge totale de  $200$  A.h/m<sup>2</sup> a été délivrée [PRE00]. Les densités de courant généralement appliquées sont comprises entre  $1$  et  $3$  A/m<sup>2</sup> d'armatures. Le projet de norme européenne [PRE00] recommande de ne pas dépasser un seuil de  $4$  A/m<sup>2</sup>. Dans le cadre d'un traitement par anode sacrificielle, le courant est de l'ordre de  $100$  à  $700$  mA/m<sup>2</sup> [POL97]. Les principaux paramètres des différents traitements sont regroupés dans le tableau 1.1.

A la fin du traitement, les armatures, le treillis et le générateur de courant sont déconnectés. Le treillis métallique et la pâte électrolytique sont déposés. La surface de béton traitée est nettoyée de façon à éliminer toutes les traces de pâte électrolytique. Un mortier ou une peinture est parfois appliqué en surface du béton afin de limiter la recarbonatation des zones traitées [PAG00].

Paramètres	Techniques de réalcalinisation	
	Courant imposé	Anode sacrificielle
Anode	acier ou alliage de titane	alliage d'aluminium
Pâte électrolytique	fibres cellulosiques, éponge, ...	fibres cellulosiques
Courant	~1A/m <sup>2</sup>	100 à 700mA/m <sup>2</sup>
Electrolyte	carbonate de calcium, carbonate de sodium, carbonate de potassium, carbonate de lithium...	carbonate de sodium
Durée du traitement	quelques jours à quelques semaines	plusieurs semaines

Tableau 1.1 – Récapitulatif des paramètres de traitement.

### I.2.3 - Mécanismes de réalcalinisation

De nombreux travaux ont été menés sur les réalcalinisations. Ils ont montré que ces traitements devraient donner lieu à plusieurs mécanismes localisés à la fois en surface, au niveau de l'armature et sur le treillis externe (figure 1.3).

#### I.2.3.1 - En surface

Pour que le traitement soit efficace, les alcalins contenus dans la pâte électrolytique appliquée en surface doivent migrer dans le béton. Selon plusieurs auteurs, trois mécanismes peuvent permettre leur pénétration [PAG00, MIE94a] :

- L'absorption capillaire,
- La diffusion,
- L'électro-osmose, c'est à dire la migration de la solution alcaline vers les armatures sous l'effet du champ électrique.

Les mécanismes de migration par capillarité et par diffusion ont été expérimentalement observés et démontrés. La pénétration des alcalins par ces mécanismes serait principalement influencée par l'humidité initiale du béton et par les propriétés capillaires du matériau [PAG00]. Par contre, le transport par électro-osmose n'a pas encore été entièrement démontré et l'amplitude de ce mécanisme n'a pas encore été déterminée. Ainsi, Mietz a observé que pour les densités de courant habituellement utilisées (~1 A/m<sup>2</sup>), le phénomène d'électro-osmose était négligeable [MIE94a]. Il a mis en évidence une migration par électro-osmose à partir d'une densité de courant de 5 A/m<sup>2</sup>. Au contraire, au cours d'essais de laboratoire, Andrade a observé la migration de la solution alcaline par électro-osmose au travers d'une épaisseur de béton de 50 mm en appliquant une différence de potentiels de 40 V entre les électrodes [AND99]. Cette différence de potentiel peut être rencontrée dans le cas d'un traitement par courant imposé, elle permet de générer une densité de courant de l'ordre de 0,5 à 1 A/m<sup>2</sup> [HER93].

### I.2.3.2 - Au niveau de l'armature (cathode)

La polarisation de l'armature serait à l'origine de deux mécanismes :

1. Une migration des ions contenus dans le béton sous l'effet du champ électrique, phénomène également appelé électro-migration ou électrophorèse [HON92] :
  - les ions négatifs ( $\text{OH}^-$ ) seraient déplacés vers la surface du béton. Selon plusieurs auteurs, 80% des ions hydroxyles seraient déplacés vers la surface et seuls 20% des  $\text{OH}^-$  participeraient à l'augmentation du pH autour des armatures [AND99, HON92].
  - les ions positifs ( $\text{Na}^+$ , ...) seraient déplacés vers les armatures.
2. Une électrolyse de l'eau au niveau des aciers, permettant la formation d'ions  $\text{OH}^-$  selon la réaction suivante :



Lorsque tout l'oxygène est épuisé, la réaction à la cathode serait modifiée et des ions hydroxyles seraient produits simultanément avec de l'hydrogène gazeux (réaction 1.12) [GON00]. Cette réaction pourrait également se développer lorsque le potentiel appliqué sur les armatures deviendrait inférieur au potentiel de réduction électrochimique de l'hydrogène (environ  $-1,00\text{V}$  par rapport à une électrode au calomel) [PAG92].



La quantité d'ions  $\text{OH}^-$  créée serait principalement influencée par la densité de courant imposée, la durée du traitement [PAG00] et la résistivité du béton [HON92]. Selon [HON92], si cette résistivité augmente en raison d'une profondeur d'enrobage plus importante, une tension de sortie plus élevée sera nécessaire pour maintenir la proportion d'ions  $\text{OH}^-$  formés. De la même façon, les faibles épaisseurs d'enrobage présenteront des résistivités plus faibles. Les armatures seront donc soumises à des densités de courant plus importantes qui augmenteront la création d'ions hydroxyles [HON92].

### I.2.3.3 - Au niveau du treillis externe (anode)

En surface du béton, une réaction d'oxydation permettrait la formation d' $\text{H}_2\text{O}$  et d' $\text{O}_2$  (réaction 1.13) :



## I.2.4 - Résultats du traitement

Les traitements de réalcalinisation ont pour objectif d'accroître le pH du béton carbonaté afin de repassiver les armatures. Plusieurs auteurs ont cependant montré que cette remontée de pH était hétérogène [DEM93, POL002a]. Trois zones peuvent être distinguées (figure 1.4) :

- Zone 1. **localisée entre la surface traitée et la profondeur de migration de l'électrolyte.** Dans cette zone, la migration de la solution alcaline dans le béton induirait généralement une remontée de pH vers des valeurs de l'ordre de 11 à 12 en fonction de la nature de l'électrolyte et de sa concentration. Un pH d'environ 11 serait ainsi atteint avec une solution de carbonate de calcium à  $2 \text{ mol/l}$  [PAG00,DEM93].

- Zone 2. localisée au niveau des armatures.** Dans cette zone, la formation des OH<sup>-</sup> permettrait de créer un anneau de réalcalinisation qui se développerait radialement autour des aciers. A proximité de l'armature, le béton serait très alcalin et un pH de l'ordre de 14 pourrait être observé. Au delà de cette zone, le pH du béton diminuerait régulièrement en fonction de son éloignement par rapport à l'armature [PAG00, HON92, DEM93] (figure 1.5).
- Zone 3. située entre les armatures et à l'arrière des armatures.** Ces zones constituerait des "zones d'ombres", partiellement réalcalinisées et pour lesquelles le traitement n'aurait conduit qu'à une faible remontée de pH [DEM93, POL02a].

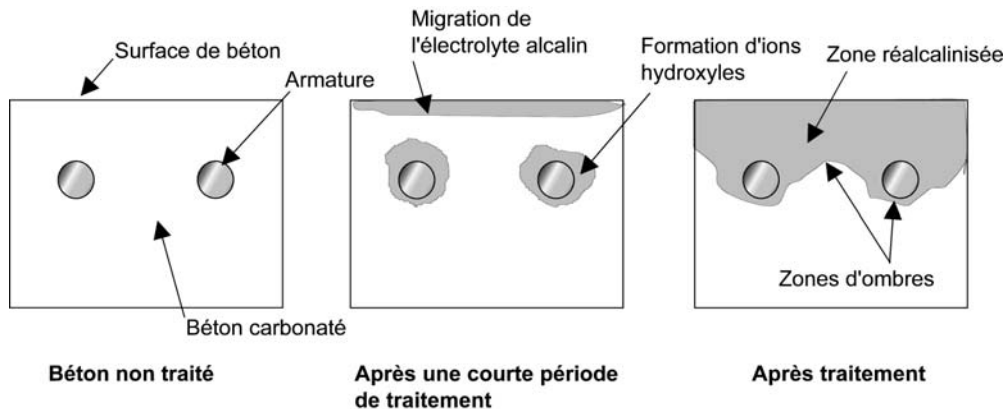


Figure 1.4 – Zones d'accroissement de pH au cours du traitement de réalcalinisation (adapté depuis [POL02a] et DEM93).

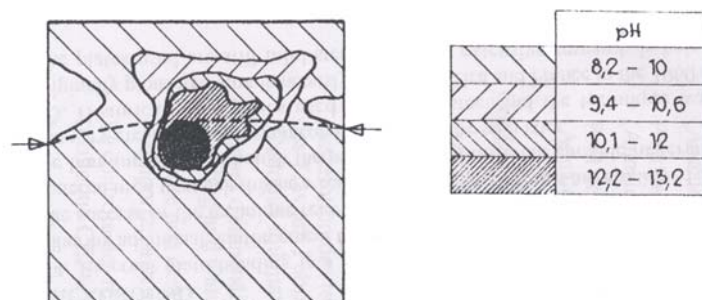


Figure 1.5 – Répartition du pH autour d'une armature après réalcalinisation [DEM93].

Selon [PAG00], une diminution du pH est généralement observée trois à quatre mois après traitement. Cette décroissance pourrait être liée à une diffusion des hydroxyles, à une recarbonatation ou à un lessivage des alcalins [PAG00]. Un pH suffisamment élevé doit cependant être conservé dans le béton afin de stabiliser les couches de repassivation. La réalcalinisation ne réintroduisant pas un réservoir de portlandite solide, la vitesse de décroissance du pH serait principalement contrôlée par la réactivité de l'électrolyte alcalin avec le dioxyde de carbone de l'air. Dans le cas du carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), cette réaction avec le dioxyde de carbone et l'eau conduirait à la formation d'un bicarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>) et s'accompagnerait d'une diminution de pH (réaction 1.14).



Selon [MiE95], cette réaction est lente dans les conditions atmosphériques habituelles. Néanmoins, l'auteur indique également que selon la réaction 1.14, les phénomènes de dilution ou l'accroissement de la pression de dioxyde de carbone pourront accroître la formation de bicarbonate de sodium et augmenter la vitesse de décroissance du pH [MIE95]. A l'équilibre, [ODD94] a calculé et vérifié expérimentalement que le pH atteignait une valeur seuil minimale de l'ordre de 10,5. Il a



également été vérifié expérimentalement qu'un tel pH était suffisant pour assurer une stabilité de la couche de repassivation.

## I.2.5 - Evaluation de l'efficacité du traitement

Plusieurs types d'analyses sont habituellement nécessaires pour vérifier l'efficacité du traitement et la repassivation des armatures. Ces analyses ont pour objectifs d'évaluer la profondeur de migration de l'électrolyte alcalin et sa concentration, d'estimer l'accroissement de pH dans le béton carbonaté, et de vérifier la repassivation des armatures.

### I.2.5.1 - Evaluation de la migration de l'électrolyte alcalin

Le dosage des alcalins ne fournit pas une indication directe sur la repassivation des armatures [POL02a, ELS97]. Cette analyse est souvent utilisée comme un critère supplémentaire permettant de vérifier l'efficacité du traitement [POL02a, MIE95, ODD95, ELS97].

Les profils obtenus présentent généralement une décroissance régulière de la teneur en alcalin en fonction de la profondeur (figure 1.6). Il a été montré que la solution interstitielle du béton doit contenir une concentration minimale en électrolyte alcalin pour maintenir un pH suffisant et assurer la stabilisation des couches de passivation [ODD94]. Dans le cas du carbonate de sodium, La concentration minimale en alcalin permettant de maintenir un pH de 10,5 à l'équilibre est d'au moins 0,5 mol/l (réaction 1.14).

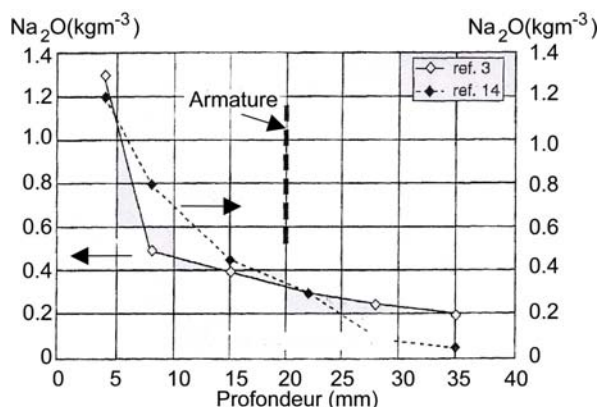


Figure 1.6 – Profil de concentration en Na<sub>2</sub>O obtenu après réalcalinisation [ELS97].

### I.2.5.2 - Estimation du pH du béton

La phénolphthaléine est largement utilisée pour vérifier l'évolution du pH du béton. De nombreux auteurs indiquent cependant que les résultats obtenus avec cet indicateur sont insuffisants car la phénolphthaléine permet uniquement de déterminer si un pH supérieur à 10 a été atteint [MIE95, PAG00]. L'utilisation de plusieurs indicateurs colorés avec des domaines de virages différents permet d'évaluer plus précisément l'évolution du pH dans le béton [SEG96]. Cet essai ne permet cependant pas de vérifier directement de la repassivation des armatures [PAG00].

Les indicateurs colorés les plus fréquemment utilisés ainsi que leur domaine de virage et les changements de couleur attendus sont rassemblés dans le tableau 1.2.

Indicateur coloré	Colorations	Zone de virage
Phénolphtaléine	incolore/rose	10
Thymolphtaléine	incolore/bleu	11
Jaune titan	jaune/brun	12,5
Carmin d'indigo	bleu/vert/jaune	13

Tableau 1.2 – Indicateurs colorés généralement utilisés pour évaluer l'évolution de pH du béton après un traitement de réalcalinisation [SER96].

### I.2.5.3 - Repassivation des armatures

Après traitement, deux techniques sont habituellement utilisées pour quantifier l'activité de corrosion des armatures : les mesures de potentiel et les essais galvanostatiques ou potentiostatiques. Pollet a cherché à évaluer les vitesses de corrosion des armatures par mesure de la résistance de polarisation ( $R_p$ ). L'auteur indique cette technique n'apparaît pas appropriées pour évaluer l'état de corrosion après réalcalinisation [POL02], probablement en raison des processus de repassivation des aciers pouvant se produire après traitement

#### I.2.5.3.1 - Mesures de potentiel

Suite à l'application de traitements de réalcalinisation, plusieurs auteurs indiquent que des évolutions spécifiques des valeurs de potentiel sont généralement enregistrées entre les mesures réalisées avant traitement, juste après traitement et plusieurs mois après traitement [POL02a, ELS97, PAG00]. Dans le cas où la réalcalinisation est efficace, les évolutions suivantes ont été constatées:

##### Juste après traitement

Après l'arrêt du traitement, la polarisation des aciers perdure. Les potentiels mesurés, juste après réalcalinisation, sont donc généralement très négatifs et de l'ordre de  $-1000$  mV (ESC). Par ailleurs, lorsque que toutes les armatures ont été polarisées, les valeurs de potentiel sont généralement très homogènes : les gradients identifiés avant la réalcalinisation et correspondant aux zones de corrosion active ont disparu.

##### Quelques mois après traitement

La dépolarisation progressive des armatures et la repassivation des aciers conduisent habituellement à une remontée régulière des potentiels vers des valeurs moins négatives qui se stabilisent généralement autour de  $-200$  mV (ESC). Cette remontée des valeurs de potentiel peut parfois être moins importante en raison d'une modification de la résistivité électrique du béton liée à la migration des alcalins. En outre, si l'homogénéité des valeurs de potentiels est conservée après la dépolarisation des armatures, celle-ci est généralement considérée comme une indication forte d'une repassivation des aciers [POL02a, ELS97, ODD94, HON92].

#### I.2.5.3.2 - Essais galvanostatiques et potentiostatiques

En complément des mesures de potentiel, des essais de polarisation galvanostatiques et potentiostatiques ont été utilisés par plusieurs auteurs afin de vérifier la repassivation des armatures [MIE95, SER96, SER97]. Cette technique a été appliquée à des échantillons de laboratoire. Les courbes obtenues permettent de mettre en évidence les processus de repassivation et d'identifier les couches de repassivation instables. Les conditions d'essais généralement utilisées pour ces tests sont les suivantes :

- **polarisation galvanostatique** : maintien d'un courant de corrosion de  $200 \text{ mA/m}^2$  sur l'échantillon et enregistrement de l'évolution des valeurs de potentiel,

- **polarisation potentiostatique** : acier maintenu à un potentiel constant de 600 mV par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et enregistrement de l'évolution de la vitesse de corrosion.

## **I.2.6 - Facteurs limitant l'efficacité du traitement**

### **I.2.6.1 - Composition du béton**

La composition du béton peut influencer l'efficacité et la durabilité des traitements de réalcalinisation. Plusieurs auteurs ont observé que la réalcalinisation de bétons contenant des laitiers ou des cendres volantes était plus difficile et que des durées de traitement et des densités de courant plus importantes étaient généralement nécessaires [POL02a, BIE87]. Pour ces bétons, une charge totale de 350 A.h/m<sup>2</sup> est ainsi recommandée à la place des 200 A.h/m<sup>2</sup> prévus dans le cas d'un ciment Portland artificiel [HON98].

### **I.2.6.2 - Couches d'oxydes de corrosion**

Selon la documentation technique du procédé NORCURE<sup>®</sup> les couches d'oxydes de corrosion (hématite) présentes en surface des armatures sont transformées en magnétite après traitement. Cette transformation s'accompagne d'une diminution de volume et d'une diminution de la pression exercée sur le béton.

Des essais récents ont cependant montré que la présence de couches de corrosion pouvait limiter l'efficacité du traitement [GON00]. Au moyen d'essais en solution (solution saturée en Ca(OH)<sub>2</sub>) et d'éprouvettes de mortier, Gonzalez a mis en évidence qu'une couche de corrosion comprise entre 50 et 100 µm ne permet pas la repassivation des armatures par un traitement de réalcalinisation [GON00]. L'auteur ne détermine cependant pas une épaisseur de corrosion critique au delà de laquelle la repassivation est impossible. Il indique que pour que la technique soit efficace, l'épaisseur de corrosion doit rester faible.

## **I.2.7 - Durabilité**

Peu de travaux ont été publiés concernant la durabilité des traitements de réalcalinisation [PAG00]. Odden et Elsener [ODD94, ELS97] présentent des exemples de traitements de réalcalinisation pour lesquels une passivation des armatures a été constatée 5 ans après traitement.

A l'opposé, d'autres travaux ont mis en évidence de faibles durabilités des traitements sans toutefois pouvoir les expliquer. Ainsi, Mietz [MIE94b] a pu observer, au cours d'essais de laboratoire, la destruction du film de repassivation trois mois après l'application du traitement.

Pour les bétons contenant des laitiers ou des cendres volantes, Pollet a également mis en évidence des durabilités plus faibles des traitements [POL02a]. Au cours de ces essais, la remontée des potentiels vers des valeurs moins négatives, correspondant à une repassivation des armatures, a été suivie d'une nouvelle décroissance des potentiels. Les valeurs finales enregistrées correspondaient à une probabilité de corrosion active des armatures. En parallèle, les indicateurs colorés ont montré une diminution de pH et l'observation des surfaces d'armatures deux ans après traitement a confirmé la destruction des couches de passivation et la réactivation de la corrosion.

Par ailleurs, sous sollicitations extrêmes (cycles de séchage et d'humidification intenses suivis de cycles gel/dégel), Mattila [MAT96] a observé un lessivage des alcalins sur une profondeur de

15mm à partir de la surface. L'auteur indique que ce phénomène peut limiter la durabilité du traitement mais qu'il pourrait être évité en appliquant un mortier de protection en surface.

## **I.2.8 - Effets secondaires**

Plusieurs effets secondaires ont pu être observés à la suite de l'application des traitements de réalcalinisation. Il s'agit principalement de :

- l'endommagement du béton d'enrobage et de l'interface acier/béton,
- l'apparition d'efflorescences ou d'une coloration du béton,
- du développement de réactions alcali-granulat.

Page [PAG00] précise néanmoins que lorsque des densités de courant et des durées d'applications habituelles sont utilisées, les traitements de réalcalinisation ne produisent, en général, pas d'effets secondaires.

### **I.2.8.1 - Endommagement du béton d'enrobage et de l'interface acier/béton**

Dans les années 1970, des endommagements de l'enrobage de béton ont été observés à la suite de l'utilisation de densités de courant élevées de l'ordre de 20A/m<sup>2</sup>. Selon Hondel [HON92], il est probable que ces endommagements soient liés à une pression d'hydrogène trop importante dans le béton résultant de la réaction chimique 1.12.

Plusieurs auteurs ont également observé des diminutions d'adhérence entre les armatures et le béton d'enrobage. Certains résultats contredisent néanmoins ces observations et les mécanismes à l'origine de ces endommagements ne sont pas encore entièrement compris. Deux principales hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène :

- la formation d'une pression d'hydrogène suffisante pour affaiblir l'adhérence entre la pâte de ciment et l'acier,
- une modification physico-chimique de la pâte de ciment et de sa structure poreuse autour des armatures. Cette évolution serait consécutive à l'augmentation de la concentration en alcalin générée par le traitement.

Bien que les facteurs conduisant à cette diminution d'adhérence ne soient pas encore totalement identifiés, l'influence de la densité de charge appliquée a pu être mise en évidence par plusieurs auteurs. Afin de limiter les risques d'endommagement du béton et de l'interface acier/béton, le projet de norme européenne sur les traitements de réalcalinisation [PRE00] recommande donc de ne pas dépasser un seuil de 4 A/m<sup>2</sup>.

### **I.2.8.2 - Efflorescences et coloration du béton**

Une coloration bleue du béton autour des armatures a parfois été observée. Cette coloration serait liée à l'hydratation de grains de laitiers résiduels sous l'action des ions hydroxydes [HON92]. En surface, des efflorescences d'électrolyte alcalin peuvent également apparaître après traitement [HON92].

### I.2.8.3 - Réaction alcali-granulats

Dans le cas d'un béton contenant des granulats potentiellement réactifs vis-à-vis de l'alcali-réaction, les ions hydroxydes et les alcalins apportés par la réalcalinisation créent les conditions favorables au développement de gels alcalins expansifs. Par conséquent, de nombreux auteurs mettent en garde contre le risque de développement de réaction alcali-granulat à la suite de l'application d'un traitement électrochimique de réalcalinisation [HON92, PAG00, DEM93, POL02b].

De nombreux essais ont été réalisés afin de quantifier l'expansion générée par une réaction alcali-granulat se développant à la suite d'un traitement électrochimique de déchloration ou de réalcalinisation. Des résultats divergents ont été obtenus.

Des gels silico-alcalins ainsi que des expansions significatives, pouvant induire des endommagements du béton, ont pu être mis en évidence par plusieurs auteurs à la fois sur des éprouvettes d'essais et sur des bétons anciens [SER91, PAG95, ESC02, MAR03].

Par ailleurs, en utilisant un ciment de laitiers ainsi que des granulats réactifs, Hondel [HON92] n'a pas enregistré d'expansion significative. D'autres essais réalisés sur des éprouvettes carbonatées artificiellement puis réalcalinisées ont montré des expansions inférieures à celles enregistrées avec le béton non traité [KAD96]. Selon l'auteur, la transformation de la portlandite en calcite au cours du processus de carbonatation réduirait le développement de la réaction alcali-granulat en comparaison d'un béton non carbonaté. Il indique également qu'en comparaison des traitements de déchloration, la réalcalinisation génère des remontées de pH plus faibles qui diminuent le risque d'alcali-réaction.

Page [PAG00] rappelle néanmoins que même si ce type de réaction n'a pas été observé sur des éprouvettes carbonatées artificiellement, le risque d'alcali-réaction doit être particulièrement considéré lors d'applications *in situ*, notamment dans les cas suivants : distributions non uniformes du courant, durées prolongées de traitement, ou front de carbonatation non uniforme. Afin de prévenir l'apparition de désordres liés à des réactions alcali-granulat, le ministère Wallon de l'équipement [DEM93] recommande la mise en œuvre systématique d'essais de validation avant l'application à grande échelle des traitements. En Belgique, des examens pétrographiques sur lames minces et des essais de gonflement (essai DUGGAN) sont donc réalisés avant chaque traitement de réalcalinisation.

Enfin, des électrolytes à base de lithium ont été développés afin de limiter les risques d'apparition de réactions alcali-granulat à la suite de traitements électrochimiques [PAG92]. Ces électrolytes peuvent être composés de carbonate de lithium, d'hydroxyde de lithium ou de borate de lithium [DEM93, SER96]. Peu de données sont disponibles concernant leur efficacité vis-à-vis de la repassivation des aciers et de l'alcali-réaction. Sergi a montré que l'utilisation d'hydroxyde de lithium ne limitait pas l'efficacité du traitement de réalcalinisation [SER96] mais Demars n'a pas mis en évidence une influence significative de l'électrolyte à base de carbonate de lithium sur le phénomène d'expansion lié à la réaction alcali-granulat [DEM93], bien que les études générales menées sur les traitements au lithium aient montré une certaine efficacité [DOU00].

## I.3 - Les inhibiteurs de corrosion

Les applications des inhibiteurs de corrosion à la restauration d'édifices en béton sont récentes. Par conséquent, au démarrage de ce programme, les données bibliographiques disponibles étaient assez faibles. Elles se sont considérablement enrichies au cours des trois ans du programmes, notamment en raison de nombreuses études parvenant à leur terme (thèse du LCPC, thèse de l'ENSAIS de Strasbourg, ...). Cette synthèse bibliographique intègre ces nouveaux résultats.

### I.3.1 - Description générale

Elsener définit les inhibiteurs de corrosion comme étant des composés chimiques permettant de ralentir de façon significative la vitesse de corrosion lorsqu'ils sont ajoutés en faible concentration [ELS02a]. La norme ISO 8044 indique également que ces produits ne doivent pas agir sur les concentrations des agents de corrosion [BRO00]. Cette définition permet d'exclure les revêtements, les bouche-pores ou les techniques agissant sur les concentrations en eau, en oxygène ou en chlorures.

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés depuis de nombreuses années dans l'industrie pétrolière afin de protéger les installations industrielles contre la corrosion (pipelines, ...). Leur efficacité dans ces domaines a récemment conduit à l'extension de leurs applications aux problématiques du béton armé [ELS02b, COR81].

Dans le domaine du Génie civil, les inhibiteurs de corrosion ont d'abord été utilisés comme adjuvants dans le béton frais. L'inhibiteur a alors un rôle préventif : ses objectifs sont de retarder l'initiation de la corrosion et/ou de ralentir les processus de corrosion. Initialement, ces inhibiteurs ont été développés dans les pays où le chlorure de calcium a été utilisé comme accélérateur de prise. Aujourd'hui, ils sont utilisés dans les régions présentant des matières premières contaminées par les chlorures ou pour de nouvelles structures exposées à des environnements agressifs. Parmi l'ensemble des inhibiteurs étudiés depuis les années 1960, le nitrite de calcium a montré les meilleurs résultats pour ces applications [ELS02c].

Plus récemment, des inhibiteurs de corrosion ont été développés afin de traiter des structures en béton armé existantes. Ces produits peuvent être utilisés dans le cadre d'une corrosion des armatures générée à la suite d'une carbonatation et/ou d'une contamination par les chlorures. Ils sont appliqués en surface du béton, généralement sous la forme d'une solution aqueuse. Les contraintes liées à l'utilisation de ces inhibiteurs de surface sont différentes de celles des inhibiteurs ajoutés au béton frais. Le produit doit ainsi présenter des propriétés de migration afin de pouvoir pénétrer dans le béton, atteindre les armatures en concentration suffisante et agir sur les processus de corrosion. Cette concentration doit également être conservée au cours du temps [ELS02a, PAG00].

En comparaison des techniques de réparation traditionnelle, les inhibiteurs de corrosion présentent un intérêt financier certain lié à leur coût et à leur simplicité d'application [ELS02a]. Ces produits permettraient également de limiter les opérations de purge et de conserver le béton d'origine, ce qui est un paramètre important dans le cadre de la restauration de monuments historiques. Pour Elsener, ces inhibiteurs peuvent être utilisés dans les quatre principaux cas suivants [ELS02a] :

- en mesure préventive pour la protection de nouvelles structures pour lesquelles les critères de durabilité n'ont pas été respectés en raison d'erreurs liées à la composition ou à la conception,
- en mesure préventive de protection de structures anciennes pour lesquelles il est nécessaire d'assurer une certaine durabilité,
- en traitement de réparation, lorsque la corrosion des armatures est initiée mais que des réparations de structure ne sont pas encore nécessaires,
- en supplément des méthodes de réparation traditionnelle, les inhibiteurs sont alors mélangés aux mortiers de réparation.

### I.3.2 - Classifications

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon [BRO00, LAN97, ELS98] :

- leur nature chimique : minérale (nitrites, phosphates, ...) , organique (amines, ...) ou mixte,
- leur mode de transport : en phase vapeur (généralement des aminoalcools avec des pressions de vapeur élevées) ou en phase aqueuse,
- leur influence sur les réactions chimiques partielles (figure 1.7) :
  - les inhibiteurs anodiques agissent sur la réaction de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif,
  - les inhibiteurs cathodiques agissent sur la réaction de réduction de l'oxygène et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif,
  - les inhibiteurs mixtes ont une action sur les deux réactions de corrosion et modifient peu le potentiel de corrosion.

La distinction entre inhibiteur anodique, cathodique et mixte reste valable quelle que soit l'étape limitante de la réaction. Un inhibiteur empêchant, par exemple, l'oxygène d'accéder à la surface du métal en formant un film poreux est un inhibiteur cathodique. S'il diminue la vitesse de corrosion du métal en favorisant sa passivation, il s'agit d'un inhibiteur anodique.

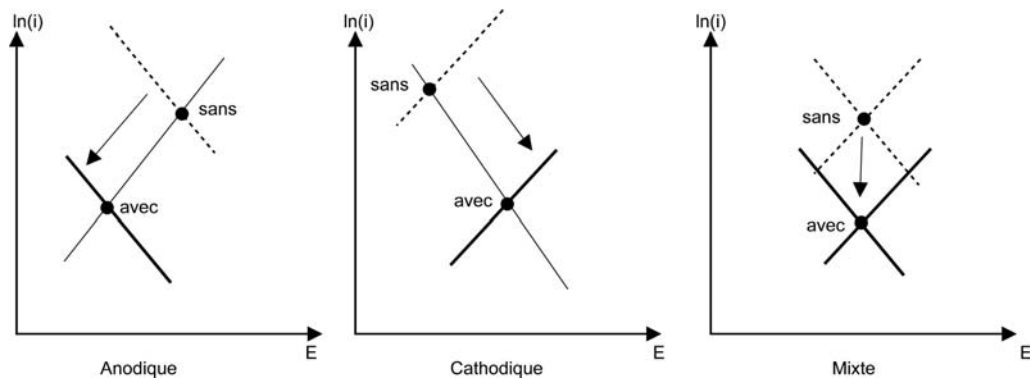


Figure 1.7 – Déplacement du potentiel de corrosion lié à l'action d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [LAN97].

- leur mécanisme d'action :
  - adsorption à la surface du métal,
  - renforcement de la couche d'oxydes ou formation de produits insolubles,
  - agent passivant, permettant de déplacer le potentiel du métal dans un domaine où il peut se passiver,
  - formation des couches de conversion par réaction avec les cations métalliques libérés par la corrosion du métal.

Concernant les inhibiteurs actuellement commercialisés, Elsener souligne que ces produits sont généralement composés d'un mélange de plusieurs inhibiteurs. Leurs mécanismes d'action peuvent donc être multiples et difficiles à identifier [ELS98].

### I.3.3 - Trois produits disponibles sur le marché français : MFP<sup>®</sup>, Ferrogard<sup>®</sup> 903 et MCI<sup>®</sup> 2020

Trois inhibiteurs ont été testés au cours de ces travaux : MFP<sup>®</sup>, Ferrogard 903<sup>®</sup> et MCI 2020<sup>®</sup>. Ils correspondaient, au démarrage de ce programme, aux produits disponibles sur le marché français.

#### I.3.3.1 - MFP<sup>®</sup> (Monofluorophosphate de sodium)

##### I.3.3.1.1 - Description générale

Le MFP<sup>®</sup> est un inhibiteur de corrosion minéral à base de monofluorophosphate de sodium (Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F). Il peut être utilisé dans le cadre du traitement d'un béton carbonaté et/ou contaminé par les chlorures [ELS02a]. A l'état sec, le produit se présente sous la forme d'une poudre blanche. Ce composé est très hygroscopique et doit être conservé à l'abri de l'humidité. En l'absence de précautions particulières, il a été montré que le MFP<sup>®</sup> (Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F) se décomposait en NaF et NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O [NOB04].

En fonction du pH du milieu, il a également été montré que cet inhibiteur pouvait s'hydrolyser pour former des ions fluorures et hydrogénophosphates selon l'équation suivante :



La vitesse de cette réaction augmente lorsque le pH diminue [NOB04]. Cette hydrolyse peut s'étendre sur plusieurs mois pour des solutions dont le pH est compris entre 9,5 et 13,5. Pour une solution aqueuse avec une concentration massique de MFP<sup>®</sup> de 10% (cas général d'application du produit) un pH de 6,36 a été mesuré, ce qui implique une utilisation rapide de l'inhibiteur.

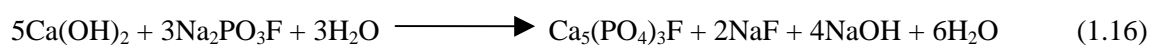
##### I.3.3.1.2 - Application, interaction avec la pâte de ciment, migration et dosage

###### Application

Le MFP<sup>®</sup> peut être appliqué sur des surfaces nettoyées sous une forme liquide ou sous la forme d'un gel. Sous sa forme liquide, l'inhibiteur est appliqué au moyen d'un pulvérisateur basse pression en plusieurs passes. Au cours de l'application du produit, des passes d'eau sont généralement intercalées avec les application de MFP. Un protocole d'application est généralement défini, en fonction du béton, afin de déterminer le nombre de passes à mettre en œuvre, les concentrations en inhibiteur nécessaires et le nombre de passes d'eau à réaliser. La profondeur de migration de l'inhibiteur dépendant de ce protocole, celui-ci est généralement défini au cas par cas, par la société distributeur et appliquant le produit. Le nombre de passes habituellement nécessaires est compris entre 5 et 10. La quantité de produit sec généralement appliquée est comprise entre 200 et 250 g/m<sup>2</sup>. La concentration en inhibiteur préconisée par le fabricant au niveau de l'armature est de 100 ppm.

###### Interaction avec la pâte de ciment

Plusieurs auteurs ont montré que le MFP<sup>®</sup> réagit avec la Portlandite du béton pour former des fluoroapatites peu solubles selon la réaction suivante [AND92, NOB04] :



En raison de sa réactivité avec la portlandite, cet inhibiteur ne peut pas être ajouté au béton frais.



## Migration

Selon Malric, la pénétration du MFP<sup>®</sup> a lieu essentiellement par migration capillaire. Les phénomènes de diffusion ionique ne jouent un rôle qu'à plus long terme. Pour favoriser la pénétration, il faut donc, pour l'auteur, maintenir le plus longtemps possible un gradient de concentration et d'humidité maximal. Dans ce but, une forme gélifiée de la solution inhibitrice a été développée [MAL02].

Palmer indique que les principaux paramètres influençant la pénétration du produit sont la perméabilité du béton, sa teneur en eau et la réactivité du MFP<sup>®</sup> avec les composants du béton. Palmer indique également que les surfaces de béton sèches facilitent la pénétration de l'inhibiteur. Il ajoute que pour optimiser la migration, il est important de s'assurer que les pores de surface sont suffisamment ouverts et que tous les revêtements imperméables ont été éliminés [PAL00]. Palmer décrit de nombreux cas d'applications pour lesquels une pénétration de l'inhibiteur a été constatée. Les résultats de ces traitements montrent que la pénétration du produit est comprise entre 20 et 70 mm. L'application sous forme de gel semble également favoriser la migration de l'inhibiteur, notamment dans le cas de bétons denses (figure 1.8).

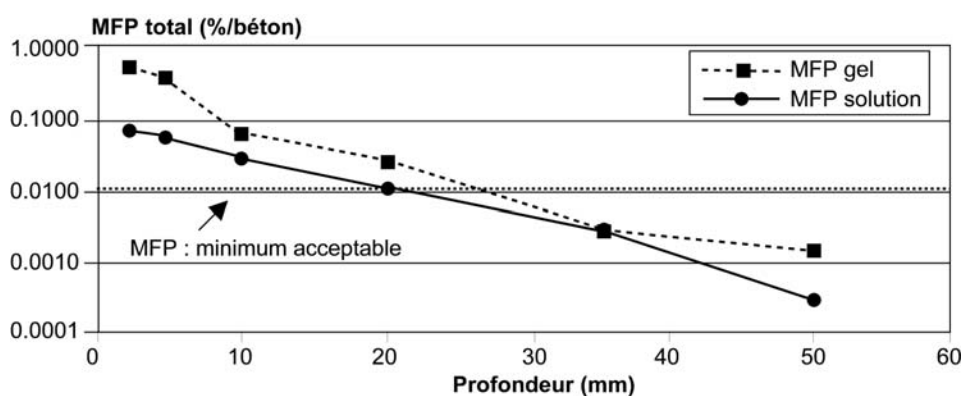


Figure 1.8 – Comparaison des profondeurs de migration du MFP<sup>®</sup> appliqué sous forme de solution aqueuse et sous forme de gel, cas d'un béton dense présentant une migration difficile de l'inhibiteur [MAL02].

Plusieurs programmes d'essais pour lesquels l'inhibiteur n'a pas montré une pénétration suffisante permettant d'atteindre les armatures sont également décrits dans la littérature [PAG00, MAR03, RAH02]. Les applications réalisées à l'université d'Aston, pour lesquelles une profondeur de migration maximale de l'inhibiteur de 4 mm a été estimée, sont les plus souvent citées [PAG00].

Afin de faciliter la pénétration du produit, des protocoles d'application spécifiques ont également été développés. Ainsi, les éprouvettes de mortier mises en œuvre par Alonso ont été séchées à une température de 50°C avant d'être plongées dans des solutions d'inhibiteur avec des concentrations de 5 et de 10 % massique. Les résultats ont montré que le produit avait atteint les armatures situées à une profondeur d'environ 10 mm [ALS96]. Elsener souligne que bien que cette technique ait montré des résultats satisfaisants, elle reste difficilement transposable sur le terrain [ELS02]. Des brevets préconisant le séchage du béton aux alentours de 100°C avant l'application des inhibiteurs ont pourtant été déposés [COG91].

Quelques essais ont également été réalisés afin d'estimer la durabilité de l'inhibiteur vis-à-vis des phénomènes de lixiviation. Ces tests ont été menés sur des cylindres de mortier de diamètre 50 mm et de hauteur 125 mm. Après la migration de l'inhibiteur dans l'éprouvette, les phénomènes de lixiviation ont été simulés par des cycles d'immersion-séchage. Les résultats montrent une décroissance rapide de la teneur en inhibiteur au bout de quelques cycles [RAH98b].

## Dosages

Afin de quantifier la migration de l'inhibiteur dans le béton, plusieurs protocoles de dosage ont été développés. Ces techniques utilisent généralement une analyse par chromatographie ionique après une extraction acide des constituants du produit [PAL00, NOB04, PAG02].

Le protocole développé par le fabricant utilise un acide solide permettant une extraction douce et à pH modéré de l'inhibiteur tout en évitant une dissolution complète de l'échantillon de béton [PAL00].

Le protocole développé par Nobel-Pujol et utilisé par le LCPC emploie une extraction par une solution acide [NOB04, FAR03]. Cette technique permet d'extraire à la fois le MFP<sup>®</sup> présent dans la solution interstitielle et le MFP<sup>®</sup> précipité sous forme de fluoroapatite. Ce protocole conduit à un dosage de la totalité de l'inhibiteur. Sur le chromatogramme obtenu, seuls les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  sont pris en compte pour doser le MFP<sup>®</sup>.

### *I.3.3.1.3 - Action sur les armatures et durabilité du traitement*

#### Mécanisme

Les mécanismes d'action du MFP<sup>®</sup> ne sont pas encore tous bien compris et plusieurs hypothèses ont été avancées. Selon [NOB04], c'est l'anion fluorophosphate qui est actif au niveau de la surface du métal. Il pourrait d'une part renforcer la couche d'oxyde par formation d'un fluorophosphate de fer et d'autre part s'absorber à la surface du métal pour bloquer les zones non protégées par l'oxyde initial [NOB04, BAC02].

#### Essais en solutions.

Pour étudier l'efficacité du MFP<sup>®</sup> vis-à-vis d'une corrosion liée à une carbonatation, Alonso [ALS96] a utilisé une solution saturée en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  soumise à un bullage de  $\text{CO}_2$  jusqu'à carbonatation totale. L'acier placé dans cette solution a présenté des valeurs de potentiels de l'ordre de  $-700$  mV (ECS) et des vitesses de corrosion élevées, supérieures à  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et indiquant une initiation de la corrosion. L'inhibiteur a ensuite été ajouté à la solution de façon à obtenir une concentration de l'ordre de 10% massique (0,7 mol/l). L'auteur a alors observé une remontée significative des potentiels vers des valeurs moins négatives de l'ordre de  $-200$  mV (ECS), indiquant un comportement anodique du produit. Une diminution importante des vitesses de corrosion a également été constatée et la valeur finale de  $I_{\text{corr}}$  est de l'ordre de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Cependant, la valeur seuil de  $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , correspondant à une corrosion négligeable, n'a pas été atteinte (figure 1.9).

Nobel-Pujol a évalué la concentration minimale de MFP<sup>®</sup> nécessaire pour observer une évolution des valeurs de potentiel liée à une action de l'inhibiteur [NOB04]. Dans le cadre de ces essais, la solution utilisée a été ajustée en pH au moyen d'un mélange des différents composés suivants:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [NOB04]. Le pH final de la solution est d'environ 9,5. Les valeurs de potentiels mesurées dans cette solution sont de l'ordre de  $-355$  mV (ECS) et la vitesse de corrosion de l'ordre de  $3,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Un déplacement des potentiels vers des valeurs plus positives a été observé à partir d'une concentration en MFP<sup>®</sup> de l'ordre de 0,02 mol/l. Les potentiels se sont stabilisés autour de  $-308$  mV (ECS). Cette évolution a confirmé le comportement anodique du produit. Elle a également été accompagnée d'une diminution significative des vitesses de corrosion. Les valeurs finales de  $I_{\text{corr}}$  sont de l'ordre de  $0,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

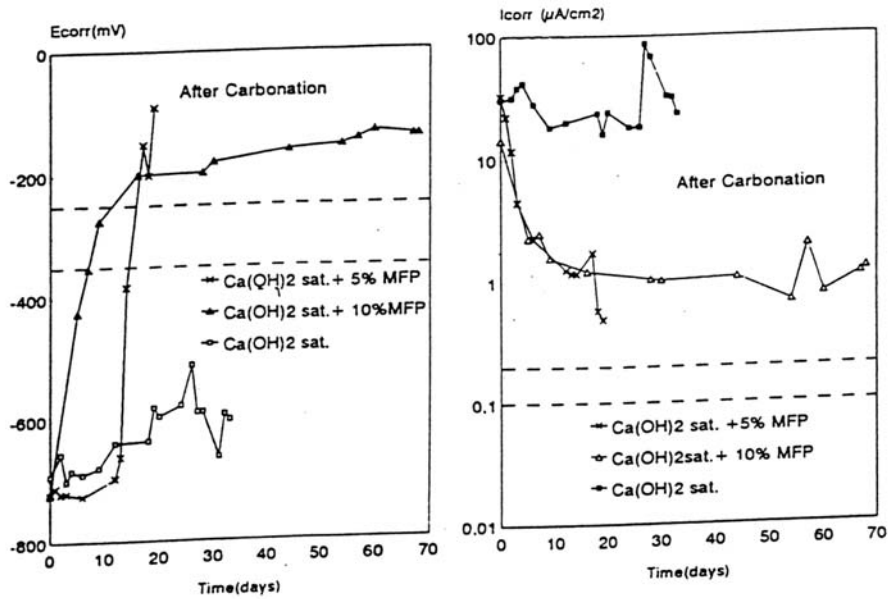


Figure 1.9 – Evolutions des potentiels et des vitesses de corrosion en fonction du temps dans le cas d'essais en solution réalisés avec différentes concentrations de MFP® [ALS96].

Pour une éventuelle application au travers de pierres armées, des essais ont été réalisés dans des solutions simulant des scellements d'armatures dans des mortiers de chaux carbonatée [BAC02]. Ces solutions présentent un pH d'environ 8,5 et contiennent une majorité d'ions calcium. La vitesse de corrosion a été mesurée en fin d'essai et un taux d'inhibition a été calculé selon l'équation 1.17. Après 24 heures, l'ajout du MFP® a conduit à un taux d'inhibition de la corrosion de l'ordre de 91 à 99 %. Un comportement anodique de l'inhibiteur correspondant à une remontée des potentiels vers des valeurs plus positives a également été observé. Après 30 jours, un taux d'inhibition de 99 % a été conservé. Ces mesures montrent un effet positif de l'inhibiteur en solution conduisant à une réduction significative des processus de corrosion. L'auteur souligne néanmoins que la stabilité du produit sur une période plus longue devrait être vérifiée notamment en raison de la réaction d'hydrolyse du produit qui pourrait induire une diminution progressive de son efficacité.

$$T = \frac{V_{sans} - V_{avec}}{V_{sans}} \times 100 \quad (1.17)$$

avec

T : taux d'inhibition (%)

$V_{sans}$  : vitesse de corrosion sans inhibiteur (mm/an)

$V_{avec}$  : vitesse de corrosion avec inhibiteur (mm/an)

Concernant le cas d'une contamination par les chlorures, plusieurs études ont montré qu'un rapport de concentration MFP®/Cl<sup>-</sup> supérieur à 1 était nécessaire pour observer une efficacité du produit [NOB04, AND92]. Des travaux récents ont également montré que des concentrations importantes en MFP® pouvaient conduire à une accélération des processus de corrosion en présence de chlorures [NOB04].

### Essais sur éprouvettes de mortier

Peu d'essais sur éprouvettes de mortier ont été réalisés dans le cadre d'une corrosion liée à une carbonatation du béton. Par ailleurs, en raison des difficultés de migration de l'inhibiteur, plusieurs de ces études n'ont pas permis de conclure sur l'efficacité du produit. Les résultats présentés dans cette partie concernent des essais pour lesquels une pénétration significative de l'inhibiteur jusqu'aux armatures a été observée.

Pour ses essais, Alonso a mis en œuvre des éprouvettes de mortier de dimensions : 8x5,5x2 cm<sup>3</sup> [ALS96]. Après fabrication des éprouvettes, celles-ci ont été carbonatées artificiellement de façon à initier une corrosion des armatures. Avant l'application de l'inhibiteur, les valeurs de potentiels étaient de l'ordre de -700 mV(ECS) et les vitesses de corrosion d'environ 10 μA/cm<sup>2</sup>. La pénétration de l'inhibiteur a été assurée au moyen de cycles immersion/séchage spécifiques décrits au paragraphe 3.3.1.2. Les résultats ont montré une remontée significative des potentiels vers des valeurs plus positives. Les valeurs de potentiel finales sont de l'ordre de -200 mV (ECS) et sont similaires à celles mesurées en solution (figure 1.9). Une diminution de la vitesse de corrosion a également été constatée. Les valeurs finales se sont stabilisées autour de 0,3 μA/cm<sup>2</sup>. L'auteur indique néanmoins que des valeurs inférieures à 0,2 μA/cm<sup>2</sup>, correspondant à une corrosion négligeable, n'ont pas été atteintes.

Les travaux de Nobel-Pujol ont été réalisés sur des microbétons carbonatés artificiellement (mortiers équivalents à des bétons de par leur spectre granulaire) [NOB04]. Les éprouvettes d'essais sont des cylindres de 34 mm de diamètre et de 100 mm de hauteur. Le traitement par le MFP<sup>®</sup> a été réalisé par l'application d'une solution à 20% en masse. Les échantillons ont ensuite été plongés dans l'eau de façon à initier la corrosion. Les résultats montrent une diminution moins importante des valeurs de potentiel dans le cas de l'éprouvette traitée par MFP<sup>®</sup>. L'auteur distingue deux domaines sur la courbe (figure 1.10) :

- Le domaine 1 correspond à une première diminution des valeurs de potentiels liée à l'arrivée de l'eau au contact de l'armature. Les valeurs de potentiels se stabilisent autour de -200 mV (ECS) dans le cas de l'éprouvette traitée et sont comprises entre -400 mV et -450 mV dans le cas de l'éprouvette témoin. Cette évolution pourrait confirmer le comportement anodique de l'inhibiteur.
- Le domaine 2 montre une seconde diminution des potentiels pour l'éprouvette traitée par MFP<sup>®</sup>. Les valeurs finales sont de l'ordre de -325 mV. Ce phénomène est associée par l'auteur à une augmentation de la concentration en inhibiteur au voisinage de la surface métallique et à une diminution de la teneur en oxygène dissous.

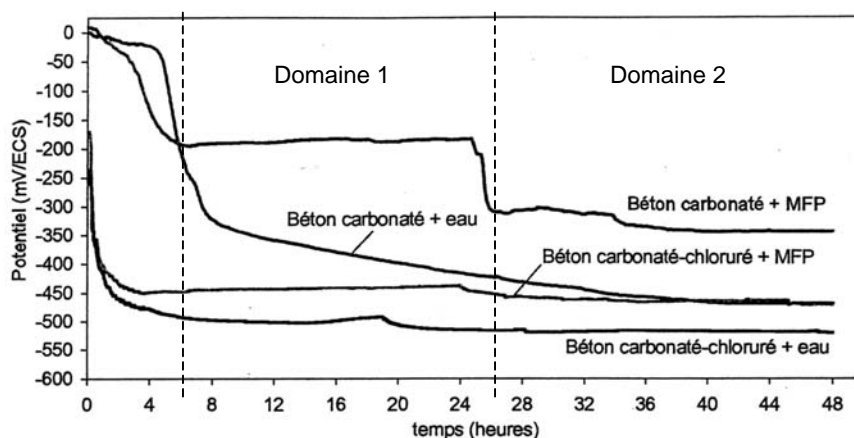


Figure 1.10 – Evolution du potentiel dans le cas d'une éprouvette de mortier traitée par MFP<sup>®</sup> [NOB04].

### Applications sur édifices

L'inhibiteur de corrosion MFP<sup>®</sup> a été appliqué sur de nombreux sites [PAL00]. Les données permettant d'évaluer l'efficacité du traitement restent cependant rares. Les résultats présentent généralement des profils de dosages de l'inhibiteur à différentes échéances. Les évolutions des valeurs de potentiel et les mesures de vitesse de corrosion ne sont habituellement pas mentionnées. Les résultats du diagnostic précédant l'application ne sont généralement pas non plus indiqués. Ces données sont par conséquent difficiles à interpréter. Parmi ces applications, les suivis des traitements de

l'immeuble de Carouge et du pont de Peney (Suisse) publiés par le fabricant sont les plus détaillés [MAL00, ANN96] :

- L'immeuble de Carouge a été traité en 1994. Cinq à sept passes de solutions concentrées à 10% et à 20% ont été appliquées. Sur ce site, l'épaisseur d'enrobage du béton était de l'ordre de 20 mm. Les profils de concentrations obtenus après quelques semaines montrent qu'une teneur supérieure à la recommandation du fabricant et de l'ordre de 0,2% est atteinte au niveau des armatures. Le profil de concentration obtenu après 3 ans montre que l'inhibiteur est toujours présent en quantité suffisante au niveau des armatures.
- Le pont de Peney a été traité en 1994. Une solution à 18% a été utilisée et de 37 à 47 passes ont été appliquées. Par conséquent une quantité importante d'inhibiteur de l'ordre de 1kg/m<sup>2</sup> a été déposée en surface. L'enrobage de béton était compris entre 20 et 40 mm. Quelques semaines après traitement, le dosage montre que la teneur en MFP<sup>®</sup> est supérieure à 0,2% à 30mm de profondeur. Trois ans après imprégnation, les dosages indiquent que la concentration de produit reste supérieure à 0,2% au niveau des armatures.

### **I.3.3.2 - Ferrogard<sup>®</sup>903**

#### *I.3.3.2.1 - Description générale*

Le Ferrogard<sup>®</sup> 903 est un inhibiteur mixte composé d'une phase organique et d'une phase minérale. La phase organique contient des amino-alcools et la phase minérale est un composé phosphoré [TRI02]. Selon Tritthart, l'objectif du composé phosphoré est de réagir avec l'amino-alcool afin de former un sel permettant de prévenir l'évaporation de la phase organique au niveau de la surface de béton [TRI03].

Le produit se présente sous la forme d'un liquide incolore prêt à l'emploi. Selon le fabricant, le pH du produit est de l'ordre de 11, sa viscosité de 25 mPa.s et sa densité de l'ordre de 1,13. Avant application, la durée de vie du produit est de 18 mois dans son emballage d'origine. Il doit être stocké à l'abri du gel [SIK02, CAH99].

Selon son fabricant, ce produit constitue un traitement préventif contre la corrosion des armatures non apparentes. Il est sensé retarder l'apparition des phénomènes de corrosion et ralentir la vitesse des réactions de formation de la rouille [CAH99]. Il est recommandé par le fabricant dans le cas d'une corrosion des armatures liée à une contamination par les chlorures et/ou une carbonatation du béton [SIK02, CAH99].

#### *I.3.3.2.2 - Application, interaction avec la pâte de ciment, migration et dosage*

##### **Application**

L'inhibiteur peut être appliqué à la brosse, au rouleau ou au pulvérisateur basse pression sur une surface préalablement nettoyée. Selon le fabricant, la quantité d'inhibiteur appliquée doit être comprise entre 300 et 500g/m<sup>2</sup>. En fonction de la capacité d'absorption du support, 2 à 5 passes sont généralement nécessaires [SIK02]. Le fabricant recommande de ne pas appliquer l'inhibiteur si la température ambiante et celle du support sont inférieures à 5°C ou supérieures à 40°C. De même, il recommande de ne pas appliquer le produit lorsque la température est susceptible de descendre en dessous de 0°C dans les 6 heures qui suivent le traitement. Après traitement, la surface doit être protégée de la pluie pendant une durée de séchage de l'ordre de 6 heures à 20°C. Enfin, le fabricant conseille d'humidifier à l'eau les surfaces traitées, 2 jours après l'application, de façon à renforcer la migration du produit et à éliminer les traces d'inhibiteur subsistant en surface [CAH99]. Selon le fabricant, la teneur minimale théorique en inhibiteur devant être présente au niveau des armatures est

de 0,9 µg/g de béton [WOL97]. Cette valeur résultant d'un calcul, une concentration de l'ordre de 100 ppm est toutefois recommandée. Ce seuil n'est pas fondé sur des résultats d'essais.

### **Interaction avec la pâte de ciment**

Tritthart a étudié les interactions de cet inhibiteur avec la matrice cimentaire [TRI03]. Il a montré que dans le cas d'un béton frais, le composé minéral réagissait avec la matrice cimentaire pour former un gel. Dans un béton carbonaté, la formation du gel n'a pas été observée mais une précipitation du composé minéral dans la matrice cimentaire a toutefois été constatée. Aucune réaction n'a été observée avec le composé organique.

### **Migration**

Les études existantes sur les capacités de migration de ce produit ont conduit à des résultats très différents.

Ainsi, les essais réalisés par le fabricant sur des éprouvettes de mortier ont permis d'estimer une vitesse de migration moyenne de l'inhibiteur de l'ordre de 2,5 mm par jour. Le fabricant a également évalué que la profondeur de pénétration pouvait atteindre 80 mm à 28 jours [MOT96]. En parallèle, des essais ont montré que la pénétration du produit serait liée à une combinaison d'absorption capillaire et de diffusion en phase liquide et gazeuse [WOLF97].

L'influence de la carbonatation, de la porosité et de la saturation en eau sur la capacité de migration du produit a également été évaluée par le fabricant [WOL97]. Ces essais ont été réalisés sur des dalles de béton carbonatées artificiellement, de dimensions 400x400x50 mm<sup>3</sup> avec des porosités ouvertes comprises entre 10 % et 14 % et des taux de saturation en eau variant de 5 % à 30% ; une quantité d'inhibiteur de l'ordre de 550 g/m<sup>2</sup> ayant été appliquée en surface des dalles. Deux mois après l'application, les concentrations obtenues sur les dix premiers millimètres sont de l'ordre de 200 µg/g de béton. Entre 12,5 et 25 mm de profondeur, la concentration en produit varie entre 6 et 10 µg/g de béton et sur les tranches suivantes, la teneur en inhibiteur est comprise entre 0,9 et 8 µg/g de béton. Selon la valeur minimale théorique d'inhibiteur calculée par le fabricant (0,9 µg/g de béton), ces essais montrent une pénétration du produit de l'ordre de 50 mm. Des effets positifs d'une augmentation de la porosité et du taux de séchage des éprouvettes ont été constatés sur la capacité de migration du produit, l'influence du taux de carbonatation est restée négligeable.

A l'opposé de ces résultats, les essais réalisés par Tritthart ont révélé des difficultés de migration de l'inhibiteur [TRI03]. L'auteur a montré que, dans le cas d'un béton frais, la réaction du composé minéral avec la matrice cimentaire empêchait sa migration et bloquait également la pénétration du composé organique. Pour le béton carbonaté, l'auteur indique que si la migration du composé minéral est possible, les concentrations mesurées restent très faibles en comparaison de celles du composé organique. L'auteur conclut que seule une migration du composé organique est possible dans un béton carbonaté.

Concernant les mécanismes de migration, Tritthart a démontré que, contrairement aux hypothèses avancées par le fabricant, le principal mécanisme de transport de cet inhibiteur semblait correspondre à une diffusion en phase liquide [TRI02]. Le transport de l' amino-alcool par voie gazeuse serait possible mais resterait un phénomène secondaire et la migration par succion capillaire serait très difficile. Les pénétrations les plus importantes ont été obtenues au moyen d'éprouvettes saturées en eau.

Quelques essais ont également été réalisés afin d'estimer la résistance à la lixiviation de ce produit. Des cycles d'humidification/séchage ont été appliqués sur des dallettes préalablement imprégnées avec l'inhibiteur. Les résultats de ces essais montrent que les phénomènes de lessivage affectent principalement les 10 premiers millimètres de béton. Dans cette zone, les teneurs obtenues après 60 d'essais accélérés ont été divisées par un facteur 10 en comparaison de celle déterminées avant essai. Les concentrations déterminées plus en profondeur présentent peu de modifications ou une faible augmentation [WOL97].

## Dosage

Deux techniques de dosage du Ferrogard® 903 sont aujourd'hui disponibles. Le fabricant recommande de réaliser ces analyses plusieurs semaines, voire plusieurs mois après l'application :

- une technique qualitative basée sur un indicateur coloré et pour laquelle un kit de terrain a été développé par le fabricant. Cette méthode est fondée sur la détection de la partie organique du produit.
- un protocole de dosage par chromatographie ionique développé par le Service Pathologie des Ouvrages et Expertises des Matériaux du CEBTP. Ce dosage est basé sur l'évaluation de la teneur en nitrate d'azote d'une solution extraite du béton [WOL97, HEI02]. Ce composé étant principalement présent sur les molécules de la phase organique de l'inhibiteur, la concentration de cette phase est alors déduite à partir de cette mesure. Tritthart souligne que cette teneur est habituellement assimilée à une concentration en inhibiteur alors que cette technique ne permet de doser qu'un seul composé du produit [TRI03].

### *1.3.3.2.3 - Action sur les armatures et durabilité du traitement*

## Mécanisme

Des analyses utilisant la spectroscopie de masse par ions secondaires (SIMS) menés par le fabricant ont montré que l'inhibiteur s'adsorbait à la surface du métal pour former une couche continue couvrant les zones anodiques et cathodiques et isolant le métal des ions agressifs. Cette couche est composée de dérivés d'amino-alcool et de radicaux associés. Son épaisseur a été estimée à environ  $10^{-8}$  m (soit 0,01 $\mu$ m) [MOT96].

## Essais en solution

Selon le fabricant, des essais en solution simulant la solution interstitielle du béton et contenant différentes concentrations en chlore et en inhibiteur, ont été menés en collaboration avec l'Institut des Sciences de la Construction Eduardo Toroja par Andrade et Alonso. Il indique que ces essais ont montré que l'inhibiteur réduisait fortement les risques de corrosion par piqûre en milieu alcalin ou fortement chloré [MOT96].

Des essais en solution, dans des milieux simulant des scellements de pierres armées, ont également été menés avec cet inhibiteur. La solution utilisée est identique à celle décrite dans le paragraphe 1.3.3.1.3. Le taux d'inhibition a été calculé en fin d'essai après la mesure des vitesses de corrosion. Les résultats obtenus montrent qu'un taux d'inhibition supérieur à 99% est obtenu 24 heures après l'ajout de l'inhibiteur. Une augmentation des potentiels vers des valeurs plus positives, correspondant à un comportement anodique de l'inhibiteur, a également été notée. Néanmoins, le taux d'inhibition calculé après 30 jours n'est plus que de 22% et une décroissance des potentiels, vers des valeurs plus négatives, a été observée. L'auteur indique que cette diminution dans le temps de l'efficacité du produit pourrait être liée à un développement bactérien [BAC03].

## Applications sur des éprouvettes de mortier

Les essais d'applications sur éprouvettes de mortier de cet inhibiteur sont peu nombreux et les conclusions obtenues sont très différentes. Les essais suivants peuvent néanmoins être cités. Ils concernent le traitement d'une corrosion liée à une carbonatation du béton ou à une contamination par les chlorures.

L'efficacité du Ferrogard® 903 vis-à-vis d'une corrosion générée à la suite d'une carbonatation du béton a récemment été étudiée en laboratoire au moyen de dalles d'essais [HEI02] de dimensions 120x120x380 mm<sup>3</sup>. Une armature centrale était placée à 20 mm de profondeur. La quantité totale d'inhibiteur appliquée a été de 0,3 l/m<sup>2</sup>. Des profils de concentration de l'inhibiteur ont été réalisés à 1, 5 et 10 mois au moyen du kit de terrain. Ils montrent que l'inhibiteur est présent jusqu'à 45-60 mm de

profondeur. Les échantillons ont ensuite été soumis à différents cycles d'immersion/séchage afin d'activer les processus de corrosion. L'efficacité de l'inhibiteur a été évaluée au moyen de mesures de potentiel et de mesures de vitesse de corrosion. L'enregistrement des potentiels montre très peu de différence entre les dalles traitées et la dalle de référence non traitée (figure 1.11). Cette faible évolution peut être expliquée par un mécanisme d'action mixte de l'inhibiteur. Par contre, une diminution importante de la vitesse de corrosion a été enregistrée sur les dalles traitées, indiquant un effet positif du produit.

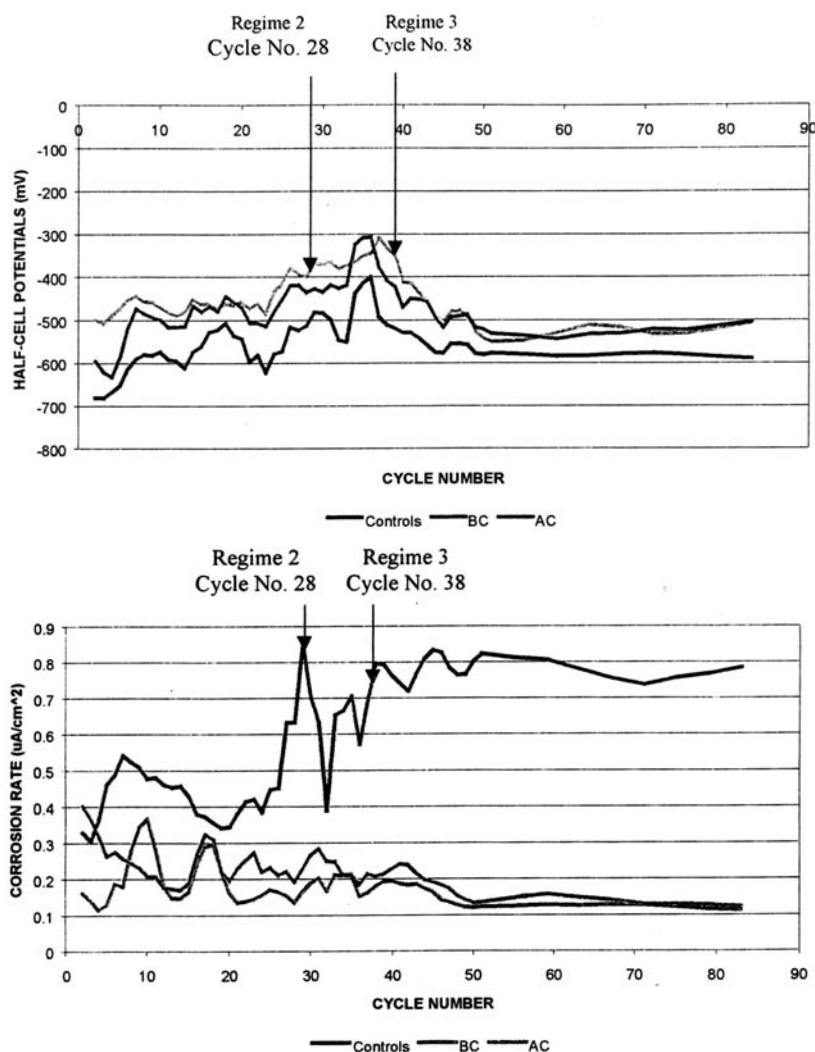


Figure 1.11 – Evolution des mesures de potentiel et de vitesse de corrosion en fonction du temps [HEI02].

En 1998, plusieurs inhibiteurs de corrosion dont le Ferrogard® 903 ont été testés afin d'évaluer leur efficacité vis-à-vis d'une contamination par les chlorures [SPR98]. Au cours de ce projet, différentes teneurs en ciment ont été utilisées. L'efficacité des traitements a été évaluée au moyen de mesures de potentiel et de vitesse de corrosion. Les résultats obtenus 1 an après l'application des traitements montrent que l'utilisation des inhibiteurs n'a pas conduit à des variations significatives des valeurs de potentiels ou des vitesses de corrosion. L'auteur conclut que l'activité de corrosion de tous les échantillons a augmenté à la suite de la contamination par les chlorures mais qu'aucune différence n'a été observée entre les échantillons traités et les échantillons de référence non traités.

Des résultats similaires ont été obtenus à l'université d'Aston [PAG00]. Lors de ces tests, l'inhibiteur a été appliqué selon les recommandations du fabricant sur des échantillons présentant différentes concentrations en chlorures ou une carbonatation du béton. Pour ces essais, l'épaisseur



d'enrobage des armatures était de l'ordre de 12 mm. Seule une faible réduction de la vitesse de corrosion des acier a été mesurée dans le cas d'une faible contamination par les chlorures. Concernant les bétons carbonatés ou ceux présentant une contamination importante par les chlorures, aucun effet inhibiteur n'a été observé. L'auteur explique ce résultat par des migrations différentes des phases organiques et minérales de l'inhibiteur. Le dosage du produit a, en effet, révélé une migration de la phase organique supérieur à 20 mm alors que la phase minérale n'a pas dépassée 4 mm de profondeur.

### **Applications sur édifices**

Les essais de traitements par inhibiteur de bâtiments sont peu nombreux. Plusieurs exemples peuvent toutefois être cités de traitements de la corrosion liée à des contaminations par les chlorures et/ou à une carbonatation du béton.

Concernant le cas du traitement de la corrosion d'armatures liée à une carbonatation du béton, des essais d'application sur des éléments de structure ont été réalisés récemment à l'université du Cap [HEI02]. Le Ferrogard<sup>®</sup> 903 a été appliqué sur des éléments présentant de nombreuses épaufrures et des signes de corrosion des armatures. Pour ces essais, 0,5 l /m<sup>2</sup> d'inhibiteur ont été utilisés. La pénétration de l'inhibiteur a été vérifiée de façon qualitative au moyen du kit de dosage fourni par le fabricant. L'efficacité a été vérifiée au moyen de mesures de potentiel et de vitesse de corrosion. Comme pour les essais sur dalles décrits dans la partie précédente, les mesures de potentiel ont montré peu d'évolutions entre les parties traitées et non traitées. Une faible diminution des valeurs de vitesse de corrosion de l'ordre de 0,1µA/cm<sup>2</sup> a été mesurée. En comparaison des essais sur dalles, la différence de vitesse de corrosion entre les parties traitées et non traitées est restée très faible. Par conséquent, même si l'auteur indique que ces mesures sont significatives d'une efficacité de l'inhibiteur de corrosion, il est également possible que ces évolutions soient liées aux variations climatiques ou à la dispersion des résultats inhérents à la technique de mesure.

Les résultats de traitement d'édifices, présentant une corrosion des armatures liée à une contamination par les chlorures ou à une carbonatation du béton, ont récemment été publiés par Jones [JON04]. A partir de mesures de vitesse de corrosion obtenues avant et après traitement, l'auteur calcule un taux d'inhibition de la corrosion qui serait lié à la présence de l'inhibiteur. Ces mesures ont été menées sur plusieurs années. Dans la majorité des cas, l'auteur indique une réduction de la corrosion de l'ordre de 95%. Néanmoins, les résultats de dosages, le nombre de mesures, les évolutions des conditions environnementales et les valeurs de potentiel au moment des mesures ne sont pas mentionnés par l'auteur.

### **I.3.3.3 - MCI<sup>®</sup> 2020**

#### *I.3.3.3.1 - Description générale*

L'inhibiteur de corrosion MCI<sup>®</sup> 2020 est un inhibiteur organique d'une coloration légèrement ambré. Il est composé d'un mélange d'amines carboxylates et d'amino-alcool [BJE99, BAV04]. D'après les analyses réalisées par Elsener, le produit est principalement constitué [ELS99a] :

- d'une phase volatile hydroxyalkylamine principalement composé de diméthyléthanolamine. Des analyses menées au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées ont également permis de détecter la présence de cyclohexylamine [BEN03, OUL02],
- d'une phase non volatile correspondant à un acide benzoïque.

#### *I.3.3.3.2 - Application, interaction avec la pâte de ciment, migration et dosage*

##### **Application**

Cet inhibiteur s'applique en 1 à 2 passes (à refus) au moyen d'un rouleau ou d'un pulvérisateur basse pression. La quantité d'inhibiteur à appliquer doit être comprise entre 300 et 500 g/m<sup>2</sup>. Selon le

fabricant, la concentration utile d'inhibiteur devant être présente au droit de l'armature est de l'ordre de 100 ppm. Ce seuil n'est cependant pas fondé sur des résultats d'essais.

Un nettoyage poussé de la surface à traiter doit être réalisé avant l'application du produit. Il est également recommandé de procéder à un rinçage de la surface traitée après l'application de l'inhibiteur de façon à éviter l'apparition d'efflorescences.

### **Interaction avec la pâte de ciment**

Elsener a observé une réaction entre la phase non volatile de l'inhibiteur et les ions calcium du béton conduisant à la formation d'un carboxylate de calcium peu soluble. Aucune interaction n'a été constatée pour la phase volatile [ELS99b].

### **Migration**

Pour Elsener, les deux principaux composants de cet inhibiteur forment un sel lorsqu'ils sont associés. Sous cette forme, le composé amine présente une pression de vapeur faible qui permet son application à la surface du béton sans évaporation significative. Elsener ajoute que le contact avec la solution interstitielle alcaline du béton permet la décomposition du sel et facilite le passage de la phase volatile en phase vapeur. Cette transformation permettrait alors la migration de la phase volatile vers les armatures [ELS99b]. Cette migration sous forme vapeur a été confirmée par plusieurs autres auteurs [PRO93, BJE99, BAV04].

Selon le fabricant, la migration de l'inhibiteur serait relativement lente, celui-ci recommande donc de ne procéder au dosage que plusieurs semaines, voire plusieurs mois après le traitement (6 à 8 semaines). Bjegovic a estimé expérimentalement la vitesse de diffusion de l'inhibiteur dans des bétons possédant différentes perméabilités au gaz [BJE98]. A partir de ces résultats, elle a calculé que, pour un béton avec un coefficient de perméabilité au gaz de  $1 \text{ à } 3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ , une période de 1 an était nécessaire pour obtenir la concentration critique d'inhibiteur au niveau d'une armature située à 3 cm de profondeur. Pour un béton avec un coefficient de perméabilité au gaz de l'ordre de  $4 \text{ à } 5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ , cette concentration serait atteinte au bout de 6 ans. Les perméabilités des bétons courants sont de l'ordre de  $10^{-16} \text{ à } 10^{-17} \text{ m}^2$  [BUI92].

Par ailleurs, après avoir mis en évidence l'interaction entre la phase non volatile de l'inhibiteur et la pâte de ciment, Elsener a cherché à évaluer expérimentalement la migration des deux principaux composants du produit [ELS99b] :

- Pour la phase volatile (amine), il a constaté une migration importante par voie gazeuse qui a été confirmée par les travaux de Phanasgaonkar [PHA]. Il indique que le transport est contrôlé par le gradient de concentration. Néanmoins, l'auteur a également mis en évidence que cette phase volatile de l'inhibiteur pouvait ressortir du béton par évaporation. Ses résultats montrent que ce phénomène augmente avec la concentration en inhibiteur.
- Pour le composé non volatile, Elsener indique qu'en raison de sa réactivité avec le calcium, sa migration est peu probable. Il ajoute que cette réaction peut néanmoins conduire à une diminution de la perméabilité du matériaux permettant de limiter les entrées d'eau et de diminuer les processus de corrosion.

### **Dosage**

La migration du MCI®2020 est généralement évaluée sur la base de la mesure de la concentration de la phase volatile. La phase non volatile n'est pas dosée. La valeur de phase volatile obtenue est assimilée à une teneur en inhibiteur [ELS99a] bien que l'ensemble des composés ne soit pas dosé. Le dosage est actuellement réalisé par électrode sélective selon un mode opératoire mis au point par le Laboratoire de Recherche de l'Est Parisien (LREP).

### I.3.3.3.3 - Action sur les armatures et durabilité du traitement

Comme pour les précédents inhibiteurs, l'efficacité du MCI<sup>®</sup>2020 a été étudiée à partir d'essais en solution, d'essais sur éprouvettes de mortier et d'applications sur édifices. Les essais spécifiquement consacrés au cas d'un béton carbonaté sont peu nombreux. La majorité des travaux réalisés sur ce produit concerne le cas d'une corrosion générée par les chlorures.

#### Mécanisme

Selon Bjegovic, le produit est constitué de plusieurs inhibiteurs à la fois anodiques et cathodiques. Le MCI<sup>®</sup>2020 devrait par conséquent présenter un comportement mixte [BJE99].

L'étude des mécanismes d'action de l'inhibiteur par spectroscopie de photoélectrons (XPS) et par microsonde ionique a montré que le produit agissait à la fois sur les sites anodiques et cathodiques en formant un film uniforme monomoléculaire de 6,3 nm d'épaisseur en surface du métal [PRO93, BJE99, BAV04, ROS97]. Les travaux réalisés uniquement à partir de la partie volatile de l'inhibiteur ont montré que cette phase ne s'adsorbait pas à la surface de l'acier en milieu alcalin [ROS97].

Des résultats similaires ont été obtenus par Elsener. Au moyen d'essais dans des solutions saturées en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et contaminées en chlorures, il a mis en évidence que les deux constituants de l'inhibiteur devaient être présents afin que le produit soit efficace. Les mesures de résistance de polarisation ont montré qu'aucun effet inhibiteur ne se produisait lorsque les constituants étaient séparés. Elsener et Phanasaonkar ont cependant noté une faible remontée des valeurs de potentiel vers des valeurs plus positives lors de l'ajout de la phase volatile [ELS99a, PHA97].

#### Essais en solutions

Bavarian [BAV04] a cherché à étudier l'efficacité du MCI<sup>®</sup>2020 au moyen d'essais en solution. Le milieu choisi est une solution saturée en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à laquelle a été ajouté 2000 ppm de NaCl. L'efficacité de l'inhibiteur a été évaluée par le calcul de la résistance de polarisation, de la résistance de la solution et le tracé de courbes  $I_{\text{corr}}=f(E_{\text{corr}})$ . L'auteur observe que pour une concentration en inhibiteur de l'ordre de 2000 ppm, les mesures réalisées indiquent une vitesse de corrosion négligeable et une protection de l'armature.

Elsener a également cherché à évaluer l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion dans le cas d'un béton carbonaté et/ou contaminé par les chlorures [ELS99a]. Trois concentrations différentes en inhibiteur ont été testées : 0,1%, 1% et 10%. La contamination par les chlorures a été réalisée au moyen d'une solution de NaCl à 1 mol/l. Le milieu simulant le béton est une solution saturée en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et carbonatée par bullage de  $\text{CO}_2$ .

Pour la contamination par les chlorures, deux cas ont été pris en compte : la capacité de l'inhibiteur à retarder l'initiation de la corrosion (cas 1) et sa capacité à repasser les armatures après initiation de la corrosion (cas 2) :

- dans le premier cas, l'auteur montre qu'une concentration de 10% permet d'inhiber l'initiation de la corrosion. Une concentration de 1% ne retarde pas l'initiation de la corrosion mais une augmentation de la valeur de  $R_p$  a été constatée indiquant un ralentissement de la vitesse de corrosion.
- dans le second cas, la repassivation des armatures n'a été constatée pour aucune des concentrations testées. Seule une augmentation des résistances de polarisation a été observée indiquant un ralentissement des vitesses de corrosion.

Des résultats différents ont été obtenus par Phanasaonkar dans des milieux proches. L'auteur montre qu'un taux d'inhibition de l'ordre de 90% est atteint dans le cas des deux configurations précédentes [PHA97]. Il ajoute, par ailleurs, qu'un déplacement des potentiels vers des valeurs plus négatives a été observé. Cette évolution suggère un comportement cathodique du produit.

Pour une solution simulant un béton carbonaté, Elsener a constaté que les concentrations de 1% et de 10% permettaient d'assurer une remontée significative des potentiels vers des valeurs plus positives correspondant à un état passif de l'acier et indiquant un comportement anodique de l'inhibiteur [ELS99a]. L'auteur ajoute cependant que le pH augmente de 7,3 à 10,7 après l'ajout de 10% de MCI®2020. Par conséquent, le comportement observé pourrait être lié à une augmentation du pH plutôt qu'à une adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

Pour des applications liées à la pierre armée, l'efficacité de l'inhibiteur a été évaluée dans des solutions simulant un mortier de scellement à la chaux. Comme pour les tests réalisés sur le MFP® et le Ferrogard® 903, le taux d'inhibition a été calculé en fin d'essai, après la mesure de la vitesse de corrosion. 24 heures après l'ajout du produit, un taux d'inhibition supérieur à 99 % a été calculé. Une remontée des potentiels vers des valeurs plus positives correspondant à un comportement anodique a également été observée. 30 jours après traitement, le taux d'inhibition calculé montre que la protection de l'acier n'est plus assurée et que l'effet de l'inhibiteur observé après 24 heures a totalement disparu. Les valeurs de potentiels sont équivalentes à celles mesurées avant l'ajout du produit. L'auteur indique que le développement bactérien observé dans la solution d'essai peut être à l'origine de la dégradation dans le temps de la fonction inhibitrice du MCI®2020.

### Essais sur éprouvettes de mortier

Plusieurs auteurs ont cherché à évaluer l'efficacité du MCI®2020 au moyen d'essais sur éprouvettes de mortier. Des résultats très différents ont été obtenus qui restent encore inexplicables.

Bavarian [BAV04] a utilisé des éprouvettes de 20x10x10 cm<sup>3</sup> avec une armature centrale de 1,3 cm de diamètre. L'inhibiteur a été appliqué en surface puis les éprouvettes ont été immergées durant 500 jours dans une solution contenant 3,5% de NaCl. Une stabilité des valeurs de potentiel pour les éprouvettes traitées a été observée ainsi qu'une diminution des potentiels vers des valeurs plus négatives pour les éprouvettes non traitées. Ces résultats ont été confirmés par les mesures de résistance de polarisation (Rp). L'ouverture des éprouvettes en fin d'essai a montré des traces de corrosion sur les éprouvettes non traitées et l'absence de corrosion sur les éprouvettes traitées.

Les essais débutés en 1994 par le General Building Research Corporation au Japon [BJE99, BJE01] ont consisté à mettre en œuvre des éprouvettes de béton armé en incorporant 3kg/m<sup>3</sup> de NaCl de façon à activer la corrosion. Les armatures étaient situées à 3 cm de profondeur. Après 60 jours de cure, l'inhibiteur de corrosion a été appliqué en surface. Les éprouvettes ont ensuite subi des cycles d'humidification (40°C, 100% HR)/ séchage (50°C, 30%HR). Après 1311 jours, l'examen des éprouvettes a montré :

- sur les échantillons non traités : le développement de couches de corrosion et l'apparition de fissures. Une vitesse de corrosion de l'ordre de 73 à 92 µm/an a été mesurée.
- sur les échantillons traités : l'absence de fissuration. Une vitesse de corrosion de l'ordre de 10 à 12 µm/an a été mesurée. Elle correspond à une réduction de 83% de la vitesse de corrosion par rapport aux éprouvettes non traitées.

A l'opposé de ces résultats, Elsener n'a pas constaté une efficacité significative de l'inhibiteur [ELS99b]. Dans ses essais, les cas d'une contamination par les chlorures et d'une carbonatation du béton ont été traités. L'inhibiteur a été ajouté au béton frais lors de la mise en œuvre des éprouvettes. La contamination en chlorure a été réalisée au moyen de cycles immersion/séchage dans une solution de NaCl. Pour un béton carbonaté, les éprouvettes ont dans un premier temps été carbonatées artificiellement. Elles ont ensuite subi des cycles d'immersion/séchage afin d'initier les processus de corrosion. Les résultats ont montré que :

- pour une contamination par les chlorures, l'initiation de la corrosion a été retardée de 30 jours. Néanmoins, après initiation de la corrosion, aucun effet de l'inhibiteur n'a été constaté sur la vitesse de corrosion.

- pour un béton carbonaté, aucune évolution significative n'a été constatée sur les éprouvettes traitées. L'ouverture des échantillons en fin d'essai a montré des niveaux de corrosion équivalents sur tous les échantillons. L'auteur conclut donc que, pour ces essais, l'inhibiteur n'a eu aucun effet sur la vitesse de corrosion.

### **Applications sur édifices**

Peu de résultats détaillés concernant des applications sur édifices sont actuellement disponibles dans la littérature. L'exemple de l'application sur une structure portuaire de la ville de Split (Croatie) située sur la côte Adriatique peut toutefois être cité [BJE03].

Une procédure de réparation a été lancée en 2002 sur cette structure. Des applications d'inhibiteur de corrosion ont été réalisées sur des éléments neufs de remplacement présentant de nombreuses microfissurations. L'efficacité de l'inhibiteur a été évaluée par des mesures de vitesse de corrosion réalisées à différentes périodes de l'année sur une durée d'un an et demi. Les résultats de ces mesures montrent que les parties traitées présentent des vitesses de corrosion beaucoup plus faibles que celles mesurées sur les parties non traitées et considérées comme références. L'auteur remarque cependant que ces mesures ont pu être fortement influencées par les conditions climatiques et par les teneurs en chlorure du béton. Il indique également que la connaissance précise de la surface d'armature sur laquelle le courant est appliquée est nécessaire pour réaliser une mesure fiable et que des variations locales de cette surface peuvent générer des erreurs de mesure. Il conclut que si les mesures de vitesses de corrosion peuvent être réalisées de façon assez simple et rapide, elles doivent être complétées par d'autres mesures avant de conclure sur l'efficacité du traitement.

## **I.4 - Conclusion**

Les principaux mécanismes pouvant être mis en oeuvre au cours des traitements de réalcalinisation (réaction d'hydrolyse de l'eau et migration des alcalins) sont assez bien décrits dans la littérature. De même, les évolutions du pH ainsi que les principaux paramètres pouvant influencer du traitement (la résistivité du béton, la densité de courant, la concentration de l'électrolyte, ...) sont également assez bien définies. L'amplitude de certains phénomènes tel que l'électro-osmose reste cependant encore à évaluer de façon plus approfondie. Par ailleurs, ces résultats ont été essentiellement obtenus dans le cadre de réalcalinisations par courant imposé et peu de données sont disponibles pour les traitements par anode sacrificiel. Enfin, des diminutions de l'efficacité des traitements ont été expérimentalement observées pour certaines formulations de béton (laitiers, ...) ou en présence de couches d'oxyde de corrosion. Ces phénomènes restent inexplicables et l'influence de ces facteurs n'a pas encore été précisément évaluée.

Peu d'études concernent la durabilité des traitements de réalcalinisation. Les évolutions des ions hydroxyles dans le temps, la sensibilité au phénomène de lixiviation ou encore la vitesse de recarbonatation n'ont été que très peu évaluées. En outre, des diminutions importantes de durabilité ont été expérimentalement observées en présence de laitiers ou de fumées de silice qui restent encore inexplicables.

Les études menées sur les réalcalinisations indiquent que plusieurs techniques doivent généralement être utilisées afin de vérifier l'efficacité des traitements. Les indicateurs colorés sont ainsi couramment utilisés par les fabricants afin de mettre en évidence les évolutions du pH du béton. De même, les dosages en alcalins permettent de vérifier la migration de l'électrolyte. Ces deux techniques ne permettent cependant pas de conclure de façon certaine sur la repassivation des armatures. Au niveau du laboratoire, les essais potentiostatiques ou galvanostatiques semblent les plus aptes à évaluer la repassivation des aciers. Lors d'applications sur des édifices, le suivi des évolutions de potentiel devrait permettre, à priori, de mettre en évidence cette repassivation. Néanmoins, la modification de la composition du béton après traitement et l'influence des conditions climatiques peuvent rendre délicate cette évaluation.

Enfin, plusieurs effets secondaires pouvant être à l'origine d'une dégradation du béton ont été mis en évidence par les études précédentes. Il s'agit principalement d'un endommagement du béton sous l'effet du dégagement d'hydrogène et de la formation de gels silico-alcalin expansifs liée au développement d'une réaction alcali-granulat. Ces risques d'endommagement soulignent la nécessité d'une bonne maîtrise des conditions opératoires et du respect des limites de courant fixées par la norme. Ils mettent également en évidence l'importance de la caractérisation préalable du béton et d'une validation du traitement au moyen d'essais préalables.

Les inhibiteurs de corrosion sont récemment apparus dans le cadre de la restauration d'édifices en béton armé. Ces techniques semblent représenter une alternative très intéressante aux méthodes de réparation traditionnelle en permettant notamment de limiter les opérations de purge et de conserver le béton ancien. Récemment, de nombreuses études ont été réalisées sur ces produits afin d'évaluer leur efficacité et leur durabilité. Ces études ont généralement été menées à différentes échelles.

Des essais en solutions ont permis d'estimer l'efficacité des produits dans des conditions simplifiées, permettant notamment de s'affranchir de l'influence de la microstructure du béton ou des conditions climatiques. Les concentrations appliquées sur les échantillons sont également plus aisément maîtrisées.

Dans le cas de solutions simulant un béton carbonaté, des inhibitions de la corrosion ont généralement été constatées avec le MFP<sup>®</sup> et le MCI<sup>®</sup>2020. Le Ferrogard<sup>®</sup>903 a plutôt été étudié dans des milieux simulant des contaminations par les chlorures.

Pour ces essais, des configurations très variables ont cependant été utilisées. Ainsi, pour un même mode de corrosion (carbonatation ou contamination par les chlorures) des milieux d'études, des concentrations et des protocoles d'essais différents ont été mis en oeuvre. En outre, ces essais restent également assez éloignées des applications sur édifices et ne sont pas représentatifs des conditions réelles d'application, pour lesquelles les armatures à traiter présentent généralement des couches d'oxydes de corrosion en surface du métal. L'influence de ce paramètre sur l'efficacité du traitement n'a d'ailleurs été que très peu étudiée. Par conséquent, bien qu'ils représentent une première étape nécessaire de la validation du produit, les résultats de ces essais ne sont sans doute pas directement transposables à des applications sur édifices.

Afin de se rapprocher des conditions d'application *in situ*, de nombreux essais ont également été menés sur des éprouvettes de mortier.

Les principaux modes de pénétration des produits ont tout d'abord cherché à être identifiés. Néanmoins, les influences de la composition et des propriétés de transfert du béton sur pénétration des produits restent encore très imprécises et des différences importantes de migration ont été constatées en fonction des essais. Par ailleurs, dans le cas des inhibiteurs constitués de plusieurs composés, des vitesses de migration différentes des éléments ont généralement été observées. Ces résultats conduisent à s'interroger sur l'efficacité de produits pour lesquels les deux composants sont nécessaires à la protection des aciers. Ils soulignent également que les dosages des inhibiteurs, généralement réalisés, à partir de l'évaluation des concentrations d'un seul élément, ne sont pas représentatifs des teneurs globales en produit et sont insuffisantes pour conclure l'efficacité du traitement.

Concernant la corrosion des armatures liée à une carbonatation du béton, les essais menés à partir du MFP<sup>®</sup> ont montré une efficacité de l'inhibiteur lorsque celui-ci est parvenu à migrer en quantité suffisante. Pour le Ferrogard<sup>®</sup>903 et le MCI<sup>®</sup>2020, des résultats très divergents ont été obtenus qui ne permettent pas de conclure de façon certaine à leur efficacité, aussi bien dans le cas d'une carbonatation que d'une contamination par les chlorures.

Peu de résultats de traitements appliqués sur des édifices sont disponibles. En général, seuls des profils de concentrations sont établis et les résultats du diagnostic précédent l'application ne sont

pas indiqués. Par ailleurs plusieurs auteurs soulignent des difficultés d'évaluation de l'efficacité des traitements liées à l'interprétation des mesures électrochimiques de terrain (mesures de potentiel et vitesse de corrosion). De nombreuses questions subsistent donc concernant ces applications de terrains telles que : l'efficacité réelle des produits, leur durabilité, l'évolution dans le temps de leur concentration, la pertinence des mesures de terrain pour l'évaluation de l'efficacité des traitements ou l'influence des couches de corrosion.

